

На правах рукописи



0034867 14

Скрыпникова Екатерина Андреевна

**ИНГИБИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ МЕДИ
В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Специальность 05.17.03 - технология электрохимических процессов
и защита от коррозии

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

- 3 ДЕК 2009

Тамбов 2009

Работа выполнена на кафедре физической химии Воронежского государственного университета.

Научный руководитель: -доктор химических наук, профессор
Калужина Светлана Анатольевна

Официальные оппоненты: -доктор химических наук, профессор
Килимник Александр Борисович
-кандидат химических наук, доцент
Бердникова Галина Геннадьевна

Ведущая организация: **Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН**

Защита состоится «16» октября 2009г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212. 260. 06 в Тамбовском государственном техническом университете по адресу: 392000 г.Тамбов, ул. Ленинградская д.1а, ауд.160/Л.

Отзывы на авторефераты в двух экземплярах, скрепленные гербовой печатью, просим направлять по адресу: 392000 г.Тамбов, ул. Советская д.106. Тамбовский государственный технический университет. Ученому секретарю диссертационного совета И.В. Зарапиной.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тамбовского государственного технического университета.

Автореферат разослан «9» ноября 2009 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Зар

И.В. Зарапина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Локальное растворение металла, сосредоточенное на отдельных участках его поверхности, представляет особый вид электрохимических процессов, отличающихся не только широкой распространенностью на практике, но и высокой степенью опасности и серией специфических закономерностей. Развитие таких процессов на металлах в условиях свободной коррозии и анодной поляризации в средах, где присутствуют органические и неорганические ионы-активаторы, требует четких представлений о факторах, вызывающих депассивацию и способах защиты от неё. Ингибирование является одним из наиболее экономичных и надежных способов защиты металлов от коррозии, а использование органических ингибиторов с низкой токсичностью позволяет применять их даже при жестких требованиях к чистоте сточных вод. Для предотвращения общей коррозии ряда металлов в кислых и нейтральных средах при комнатной и повышенных температурах широкое распространение получили такие вещества, как бензотриазол (БТАН) и тиомочевина (ТМ). Однако вопрос об их использовании для подавления питтинговой коррозии металлов, в частности меди, несмотря на свою актуальность, является малоизученным особенно в условиях повышенных температур.

Наряду с применением традиционных ингибиторов коррозии в последнее время разрабатывается новый вариант замедления питтинговой коррозии металлов за счет «антагонизма двух активаторов», который наблюдается при совместном присутствии некоторых органических и неорганических соединений и является весьма перспективным в связи с развитием новых технологий в области биоматериалов, биосенсоров.

Цель настоящей работы - изучить влияние природы агрессивных анионов на начальные стадии процесса локальной депассивации меди в щелочных средах и особенности их ингибирования органическими и неорганическими соединениями в зависимости от природы активатора.

Научная новизна основных результатов.

-Доказана возможность использования классических органических ингибиторов (БТАН и ТМ) для подавления локальной депассивации меди в щелочных средах при комнатной и повышенной температурах. Определены концентрационные границы действия исследованных ингибиторов.

-Установлено повышение защитного эффекта, вызванного БТАН, с ростом температуры и, напротив, инверсия свойств ТМ с ингибирующим к стимулирующим. Предложена интерпретация полученных экспериментальных данных с учетом особенностей пассивного состояния меди, процессов конкурирующей адсорбции и комплексообразования металла с анионами-активаторами и ингибиторами.

-Защитное действие изученных органических и неорганических соединений подтверждено независимыми физико-химическими методами: инверсионной и циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии,

микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, электрохимической импедансной спектроскопии, рентгенофазового анализа.

–На основе экспериментальных данных о влиянии аминокислот (АК) (глицина (Gly) и α -аланина (α -Ala)) на кинетику пассивации и локальной активации (ЛА) меди. Показано, что Gly и α -Ala во всем исследованном диапазоне концентраций ускоряют анодное окисление меди и вызывают развитие ЛА. Предложено обоснование полученных результатов с учетом доминирующей роли процессов адсорбции и комплексообразования в объеме электролита.

–Установлено, что инициирование питтинга при ЛА меди в присутствии АК происходит в условиях независимости потенциала и индукционного периода ЛА от концентрации органического активатора. Наблюдаемые эффекты обоснованы в рамках модели нуклеофильного замещения лигандов в поверхностном комплексе анионами активатора (S_N1).

–Изучен и интерпретирован эффект торможения ЛА меди в условиях антагонизма двух активаторов (аминокислоты и микроколичеств хлорид-ионов ($C_{Cl} < 1 \times 10^{-4} M$)), который исчезает при $C_{Cl} > 1 \times 10^{-4} M$.

Практическая ценность работы. Результаты работы могут быть применены для прогнозирования условий развития и подавления локальных коррозионных поражений на меди и ее сплавах в системах теплоснабжения и водоотведения в различных отраслях промышленности, например, пищевой и фармацевтической, как при комнатной, так и при повышенных температурах. Представленные исследования могут быть использованы в учебном процессе для расширения представлений теории питтингообразования и обоснования закономерностей ингибирования начальных стадий локальной активации металлов (в частности, меди) традиционными органическими ингибиторами общей коррозии.

На защиту выносятся:

-экспериментальные данные об анодном поведении меди в щелочных средах различного анионного состава в широком диапазоне потенциалов и температур;

-результаты исследования влияния концентрации и температуры органических ингибиторов общей коррозии металлов (бензотриазола и тиомочевины) на процесс локальной активации меди в щелочно-хлоридных и щелочно-сульфатных средах;

-представления о механизме начальных стадий инициирования питтинга на меди в щелочных электролитах с добавками глицина и α -аланина;

-особенности процесса торможения локальной активации меди при одновременном присутствии органического (аминокислоты) и неорганического (хлорид-ион) активаторов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на 12^{ой} Европейской конференции по применению поверхностного и межфазного анализа ECASIA'07 (Бельгия, 2007), на 59^{ом}

Ежегодном съезде Международного общества электрохимии ISE'08 (Испания, 2008), на IX Международной конференции и выставке «Коррозия-2008» (Львов, 2008), 209^м, 211^м, 213^м и 215^м Съездах Международного электрохимического общества (США, 2006-2009), Европейских коррозионных конференциях EUROCORR 2007, 2008, 2009 (Германия, 2007; Великобритания, 2008; Франция, 2009), III, IV Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (ФАГРАН) (Воронеж, 2006, 2008), на Всероссийской конференции «Электрохимия и экология» (Новочеркасск, 2008), VI Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2007), и научных сессиях ВГУ (2005-2008 гг.).

Плановый характер. Работа координирована Министерством образования по теме «Термодинамика и кинетика электрохимических процессов на металлах, интерметаллидах и металл-ионитах» (тем. план Воронежского государственного университета, 2005-2009 гг.) и поддержана грантом РФФИ (проект №08-03-00194).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 13 статей и 18 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, библиографического списка из 222 наименований. Работа изложена на 168 страницах, содержит 55 рисунков и 31 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены основные научные результаты, показана их практическая значимость.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором обобщены сведения о пассивности металлов в водных средах, ее нарушении в условиях локальной активации и представлены современные аспекты ингибирования коррозии металлов.

Приведены данные о неоднозначном влиянии температуры на кинетику электрохимических и коррозионных процессов, существенно зависящем от механизма последних и состояния межфазной границы металл/электролит.

Представлены современные концепции ингибиторной защиты металлов как при использовании классических органических водорастворимых замедлителей коррозии (бензотриазола и тиомочевины), так и в специфических условиях подавления питтинговой коррозии в сложной системе за счет «антагонизма двух активаторов».

Во второй главе описаны объекты и методы исследования.

Эксперименты проводили на поликристаллической меди (марка М1, 99.9 масс. % Cu). В соответствии с задачами исследования рабочими служили следующие растворы: 1×10^{-2} М NaOH + 1×10^{-2} М NaCl, 1×10^{-2} М NaOH + 1×10^{-2} М

NaCl + XМ ТМ и 1×10^{-2} М NaOH + 1×10^{-2} М NaCl + XМ БТАН, X = 1×10^{-7} ÷ 1×10^{-3} ; 1×10^{-2} М NaOH + 1×10^{-2} М Na₂SO₄, 1×10^{-2} М NaOH + 1×10^{-2} М Na₂SO₄ + XМ БТАН, X = 1×10^{-7} ÷ 1×10^{-3} ; 1×10^{-2} М NaOH + 5×10^{-3} М Gly (α-Ala)+ XМ NaCl, X = 1×10^{-6} ÷ 1×10^{-2} . Последние готовили из реактивов марок «х.ч.» и «ч.д.а.» на дистиллированной воде. Электрохимические эксперименты проводили в стандартной трехэлектродной ячейке на потенциостате П-5827М в свежеприготовленных растворах при естественной аэрации в интервале температур 20÷60°С. В опытах при повышенных температурах ячейку помещали в термостат (водяная баня LW-4) (точность поддержания температуры ±2°С). Электродом сравнения служил хлоридсеребряный (E=0,20В), вспомогательным - платиновый электрод. Все значения потенциалов в работе, пересчитаны на шкалу нормального водородного электрода (Н.В.Э.). Перед каждым экспериментом рабочий электрод шлифовали наждачной бумагой обезжировали, промывали и высушивали.

Инверсионная (ИВА) и циклическая (ЦВА) вольтамперометрия были выбраны в качестве основных электрохимических методов исследования (скорость развертки потенциала составляла 4 мВ/с). На их основе получали информацию об анодном поведении металла и природе его пассивного состояния и закономерностях питтингообразования.

Для идентификации качественного состава продукта, формирующегося на меди в растворе 1×10^{-2} М NaOH+ 1×10^{-2} М NaCl+ 1×10^{-3} М ТМ при 20°С, были использованы методы рентгенофазового анализа (на дифрактометре ДРОН-3) и инфракрасной спектроскопии (на ИК спектрометре Wiertex). Состояние поверхности меди до и после экспериментов контролировали на микроскопах МБС-2 (×7) и МИМ-7 (×500). Для уточнения природы элементов, присутствующих в пленке на поверхности металла после электрохимических экспериментов, проводили исследования на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL 6380LV. В рамках специальных электроаналитических экспериментов методом ИВА на ВДЭ из стеклогуглерода был установлен состав глицинатных и аланинатных комплексов меди.

Стойкость металла к ЛА (ΔE_{ЛА}) оценивалась с использованием данных о: потенциале ЛА (E_{ЛА}) и индукционном периоде ЛА (τ_{инд}), с применением комплекса физико-химических методов.

Эффективность БТАН, как ингибитора ЛА меди определялась двумя методами (по данным об индукционном периоде ЛА (τ_{инд}) (I) и на основе метода электрохимической импедансной спектроскопии (II).

$$Z = [(1/\tau_{инд})_0 - (1/\tau_{инд})_{инг}] / (1/\tau_{инд})_0 \times 100\%, \quad (I),$$

где $(1/\tau_{инд})_0$ и $(1/\tau_{инд})_{инг}$ - скорость ЛА в отсутствие и в присутствии ингибитора.

$$P = (1 - R_p / R_{p(БТАН)}) \times 100\% \quad (II),$$

где R_p и R_{p(БТАН)} - поляризационное сопротивление медного электрода в системе без ингибитора и в его присутствии.

Поляризационное сопротивление и емкость двойного электрического слоя рабочего электрода измеряли на потенциостате IPC-Contrast с частотным

анализатором FRA с помощью программного обеспечения Equivalent Circuits Solver (Ver 1.2).

Статистическую обработку экспериментальных данных, полученных из 4-5 параллельных измерений, проводили с помощью программы Excel. Определение того или иного вида функциональной зависимости осуществляли с использованием регрессионного анализа с коэффициентом корреляции не менее 0,9.

В третьей главе представлены результаты исследования анодного поведения меди в щелочном электролите в присутствии неорганических активаторов Cl^- и SO_4^{2-} - ионов. Показано, что в изученных щелочно-хлоридном и щелочно-сульфатном фоновых электролитах при 20°C медь подвергается анодно-анионной депассивации (Рис.1,2), причем на ЦВА в щелочном электролите с добавкой SO_4^{2-} - ионов вблизи потенциала 0,15 В отсутствует пик (А3), четко выраженный в системе с Cl^- -ионами и связанный с формированием CuCl . В то же время форма хроноамперограммы при $E_{\text{ЛА}}$ (Рис.1в) в щелочно-хлоридном растворе имеет вид, характерный для формирования новой фазы в процессе инициирования питтинга и отличающийся от соответствующей ХАГ (Рис.2в) в щелочно-сульфатном электролите. Наблюдаемый эффект подтверждает различие в механизмах инициирования питтинга в исследуемых фоновых электролитах, которое было дополнительно аргументировано неоднозначным характером воздействия на кинетику процесса термических условий и результатами исследований методами СЭМ и РФА.

Так в щелочно-хлоридном электролите повышение температуры до 60°C снижает интенсивность ЛА меди и замедляет скорость процесса ЛА ($1/\tau_{\text{инд}}$), в то время как в щелочно-сульфатном растворе наблюдается противоположный эффект и с ростом температуры локальная депассивация усиливается, а скорость процесса следует аррениусовой зависимости. Описанные температурные эффекты коррелируют с полученными для слабощелочных сред с добавками неорганических анионов, что позволяет применять представленные в работе¹ механизмы ЛА для объяснения результатов настоящего исследования. Таким образом, можно принять, что механизм процесса ЛА, развивающегося в присутствии хлорид-ионов в щелочном растворе на меди, соответствует модели галогенидных зародышей Т. Окада². В щелочных средах с добавкой сульфат-ионов ЛА меди протекает по адсорбционно-пенетрационному механизму, включающему модель

¹Кобаненко И.В. Локальная анодная активация меди в слабощелочных средах при повышенных температурах и теплопереносе / И.В. Кобаненко : Дис. ...канд. хим. наук – Тамбов, 2000. - 228с.

²Okada T. Halide nuclei theory of pit initiation in passive metals / T. Okada // J. Electrochem. Soc. - 1984. - V. 131, № 2. - P. 241 - 247.

точечных дефектов Д. Макдональда³ и процесс нуклеофильного замещения Ю.И. Кузнецова⁴.

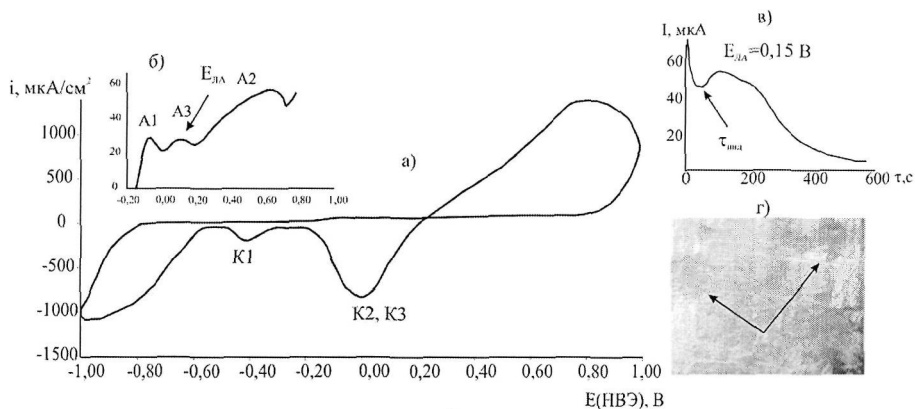


Рис.1. (а) ЦВА меди в растворе 1×10^{-2} М NaOH + 1×10^{-2} М NaCl при 20°C и (б) анодный участок ЦВА (A_1/K_1 -Cu/Cu₂O, $A_2/K_1, K_2$ -Cu₂O/CuO, Cu(OH)₂, A_3/K_3 -Cu/CuCl); (в) хроноамперограмма при $E_{ЛA}$, (г) микрофотография локальных поражений поверхности меди показаны стрелками ((МИМ-7) $\times 500$).

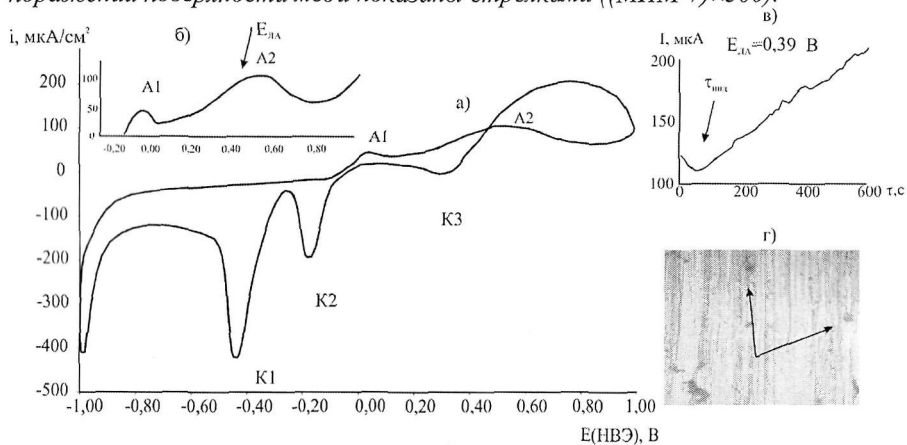


Рис.2. (а) ЦВА меди в растворе 1×10^{-2} М NaOH + 1×10^{-2} М Na₂SO₄ при 20°C и (б) анодный участок ЦВА (A_1/K_1 -Cu/Cu₂O, $A_2/K_1, K_2$ -Cu₂O/CuO, Cu(OH)₂, K_3 -Cu²⁺ + e⁻ → Cu⁺); (в) хроноамперограмма при $E_{ЛA}$, (г) микрофотография локальных поражений поверхности меди показаны стрелками ((МИМ-7) $\times 500$).

³Urquidi-Macdonald M. Theoretical distribution functions for the breakdown of passive films /M. Urquidi-Macdonald, D.D. Macdonald// J. Electrochem. Soc. - 1987. - V.134, № 1. - P. 41-46.

⁴Кузнецов Ю.И. Роль концепции комплексообразования в современных представлениях об иницировании и ингибировании питтингообразования на металлах. Ю.И. Кузнецов// Сб. докл. НИФХИ им. Карпова Л.Я. - 2000. - Т. I. - С. 161-170.

Таким образом, анализ полученных результатов с привлечением современных теорий ЛА, аппроксимированных к условиям повышенных температур, показал, что природа аниона-активатора существенно влияет на механизм инициирования питтинга. Вместе с тем, обнаруженные температурные эффекты могут быть использованы в качестве дополнительного критерия идентификации механизма ЛА.

Четвертая глава посвящена применению традиционных органических ингибиторов общей коррозии металлов и сплавов (БТАН и ТМ) для подавления ЛА меди в щелочных средах с добавками Cl^- или SO_4^{2-} -ионов при различных температурах с учетом установленного выше различия в механизме инициирования питтингов в соответствующих системах.

Полученные результаты (Табл.1,2) показали, что добавка БТАН в фоновые электролиты приводит к постепенному подавлению ЛА меди вплоть до полной защиты меди от ЛА ($Z=100\%$). При этом медь сохраняет устойчивое состояние в системе с Cl^- - ионами при $C_{\text{БТАН}}=4 \times 10^{-5}\text{M}$ и при $C_{\text{БТАН}}=8 \times 10^{-4}\text{M}$ в системе с SO_4^{2-} -ионами. Отмеченное параллельное уменьшение глубины и количества поражений в первом случае и сокращение лишь количества питтингов при практически неизменной их глубине во втором свидетельствуют о большей эффективности БТАН при ингибировании ЛА меди, вызванной Cl^- - ионами, и служит подтверждением существенной роли механизма ЛА при рациональном подборе ингибитора.

Для уточнения представленных выше данных был использован метод электрохимической импедансной спектроскопии при концентрациях БТАН, обеспечивающих полную защиту от ЛА. Результаты расчета коэффициента защиты $P\%$ по соотношению (II) (стр.7) показали, что по мере сдвига потенциала от 0,00В в анодную область защитный эффект ингибитора растет в обеих системах (от 57% при 0,00В до 97% при 0,30В в щелочно-хлоридном растворе и от 40% при 0,00В до 96% при 0,25В в щелочно-сульфатном растворе), а потенциалы, при которых фиксируется максимальная защита ($E=0,30\text{В}$ на Cu в растворе $1 \times 10^{-2}\text{M NaOH} + 1 \times 10^{-2}\text{M NaCl} + 4 \times 10^{-5}\text{M БТАН}$ и $E=0,25\text{В}$ на Cu в растворе $1 \times 10^{-2}\text{M NaOH} + 1 \times 10^{-2}\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 8 \times 10^{-4}\text{M БТАН}$) лежат в области независимости тока от потенциала, что подтверждает данные вольтамперметрических измерений и возможность использования БТАН при установленных концентрациях в качестве анодного ингибитора ЛА меди в щелочно-хлоридных и щелочно-сульфатных средах.

Дополнительные эксперименты с использованием метода СЭМ (Табл.3) позволяют заключить, что при добавлении БТАН в щелочно-хлоридный электролит на поверхности металла уменьшается доля хлоридных соединений меди, а при граничной концентрации ингибитора (Табл.3в) последние вообще не фиксируются при одновременном исчезновении локальных поражений и появлении элемента С, косвенно свидетельствующего о присутствии на поверхности металла бензотриазольных соединений меди. Похожая картина

Таблица 1. Влияние концентрации БТАН на процесс ЛА меди в $1 \times 10^{-2} \text{M NaOH} + 1 \times 10^{-2} \text{M NaCl} + \text{ХМ БТАН}$ при 20°C .

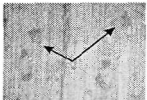

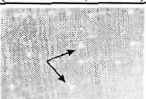
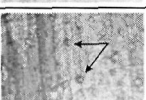


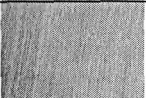
Раствор	Глубина питтингов, мкм	Вид поверхности (МИМ-7, $\times 500$)	$E_{\text{ЛА}}$, В	$\Delta E_{\text{ЛА}}$, В	Z, %
$1 \times 10^{-2} \text{M NaOH} + 1 \times 10^{-2} \text{M NaCl}$	10		0,15	0,23	-
$1 \times 10^{-2} \text{M NaOH} + 1 \times 10^{-2} \text{M NaCl} + 1 \times 10^{-6} \text{M БТАН}$	8		0,20	0,25	49
$1 \times 10^{-2} \text{M NaOH} + 1 \times 10^{-2} \text{M NaCl} + 1 \times 10^{-5} \text{M БТАН}$	6		0,24	0,30	68
$1 \times 10^{-2} \text{M NaOH} + 1 \times 10^{-2} \text{M NaCl} + 4 \times 10^{-5} \text{M БТАН}$	-		-	-	100

Таблица 2. Влияние концентрации БТАН на процесс ЛА меди в $1 \times 10^{-2} \text{M NaOH} + 1 \times 10^{-2} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + \text{ХМ БТАН}$ при 20°C .

Раствор	Глубина питтингов, мкм	Вид поверхности (МИМ-7, $\times 500$)	$E_{\text{ЛА}}$, В	$\Delta E_{\text{ЛА}}$, В	Z, %
$1 \times 10^{-2} \text{M NaOH} + 1 \times 10^{-2} \text{M Na}_2\text{SO}_4$	3		0,39	0,47	-
$1 \times 10^{-2} \text{M NaOH} + 1 \times 10^{-2} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 1 \times 10^{-6} \text{M БТАН}$	<3		0,40	0,46	25
$1 \times 10^{-2} \text{M NaOH} + 1 \times 10^{-2} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 1 \times 10^{-4} \text{M БТАН}$	<3		0,44	0,50	40
$1 \times 10^{-2} \text{M NaOH} + 1 \times 10^{-2} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 5 \times 10^{-4} \text{M БТАН}$	<3		0,44	0,54	70
$1 \times 10^{-2} \text{M NaOH} + 1 \times 10^{-2} \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 8 \times 10^{-4} \text{M БТАН}$	-		-	-	100

наблюдается в щелочно-сульфатном растворе (Табл.3г-е), введение БТАН в который вызывает появление элементов С и N. При этом весовой процент

последних увеличивается с ростом концентрации добавки. Обнаружение на поверхности металла С и N, входящих в состав молекулы БТАН, а также прямая зависимость их количества от концентрации ингибитора, вероятно, также указывает на присутствие на межфазной границе защитного соединения бензотриазолата меди. При повышенных температурах эффективность БТАН в обеих изученных системах возрастает и при 60°C для подавления ЛА требуется наименьшая концентрация ингибитора (Табл.4).

Известно, что защитное действие БТАН обусловлено его повышенной способностью к адсорбции с образованием на поверхности меди плотной (в щелочных средах), малорастворимой, устойчивой пленки бензотриазолата меди. Эта пленка [(Cu(I)-БТА)], с одной стороны, является физическим барьером для

Таблица 3. Природа элементов, присутствующих в пленке (в выделенной области), полученной на поверхности меди после хроноамперометрических исследований при 20°C в растворе $1 \times 10^{-2} M NaOH + 1 \times 10^{-2} M NaCl$ при $E_{ЛД} = 0,15 В$ (3а), $1 \times 10^{-2} M NaOH + 1 \times 10^{-2} M NaCl + 1 \times 10^{-5} M БТАН$ при $E_{ЛД} = 0,24 В$ (3б), $1 \times 10^{-2} M NaOH + 1 \times 10^{-2} M NaCl + 4 \times 10^{-5} M БТАН$ при $E = 0,27 В$ (3в), $1 \times 10^{-2} M NaOH + 1 \times 10^{-2} M Na_2SO_4$ при $E_{ЛД} = 0,39 В$ (3г), $1 \times 10^{-2} M NaOH + 1 \times 10^{-2} M Na_2SO_4 + 1 \times 10^{-5} M БТАН$ при $E_{ЛД} = 0,43 В$ (3д), $1 \times 10^{-2} M NaOH + 1 \times 10^{-2} M Na_2SO_4 + 8 \times 10^{-4} M БТАН$ при $E = 0,43 В$ (3е) и их количественное соотношение.


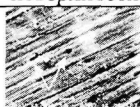

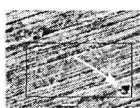
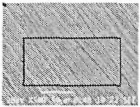

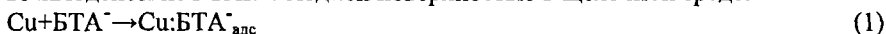
3а			3г		
Элемент	Весовой %	Вид поверхности	Элемент	Весовой %	Вид поверхности
О	47		О	62	
Cl	6		Cu	38	
Cu	47				
3б			3д		
Элемент	Весовой %	Вид поверхности	Элемент	Весовой %	Вид поверхности
О	47		С	6	
Cl	6		N	3	
Cu	47		О	30	
3в			Cu	61	
			3е		
Элемент	Весовой %	Вид поверхности	Элемент	Весовой %	Вид поверхности
О	10		С	16	
С	5		N	4	
Cu	85			О	
		Cu		78	

Таблица 4. Зависимость граничной концентрации БТАН от температуры в растворах $1 \times 10^{-2} \text{ M NaOH} + 1 \times 10^{-2} \text{ M NaCl} + X \text{ M БТАН}$ и $1 \times 10^{-2} \text{ M NaOH} + 1 \times 10^{-2} \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + X \text{ M БТАН}$

$t^0, \text{ C}$	20	40	50	60
$1 \times 10^{-2} \text{ M NaOH} + 1 \times 10^{-2} \text{ M NaCl} + X \text{ M БТАН}$	4×10^{-5}	3×10^{-6}	1×10^{-6}	2×10^{-7}
$1 \times 10^{-2} \text{ M NaOH} + 1 \times 10^{-2} \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + X \text{ M БТАН}$	8×10^{-4}	2×10^{-6}	2×10^{-6}	5×10^{-7}

агрессивных ионов, присутствующих в растворе, экранируя поверхность металла. С другой стороны, она связывает атомы меди, препятствуя ее анодному растворению и уменьшает электрическую проводимость поверхностного слоя. Приведенные ниже реакции (1) и (2) описывают взаимодействие БТАН с медной поверхностью в щелочной среде:

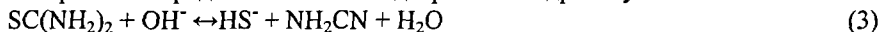


Реакция (1) соответствует адсорбции БТА^- на поверхности меди. Реакция (2) отвечает электрохимическому формированию комплекса $[\text{Cu(I)-БТА}]$ на основе которого в дальнейшем, в зависимости от условий эксперимента, будут образовываться как моно-, так и мультислойные структуры. При этом в щелочно-хлоридном электролите защитная пленка на меди $[(\text{Cu(I)-БТА})]_n$ может дополнительно стабилизироваться за счет внедрения в нее галогенид-ионов, с одновременным увеличением толщины.

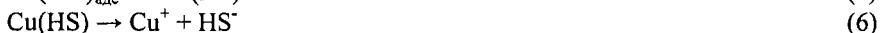
Повышение ингибиторного действия БТАН с ростом температуры в обеих рассмотренных системах можно связать с увеличением степени полимеризации защитного комплекса $[\text{Cu(I)-БТА}]_n$. Одновременно с повышением температуры на поверхности металла увеличивается доля оксидно-гидроксидных продуктов, что способствует упрочнению защитной пленки бензотриазолата меди из-за наличия помимо химической связи Cu-N, водородных связей между кислородом оксида и водородом бензольного кольца (C-H) молекулы бензотриазола.

Для исследования ингибиторной активности ТМ в качестве фонового электролита из двух изученных ранее систем был выбран раствор $1 \times 10^{-2} \text{ M NaOH} + 1 \times 10^{-2} \text{ M NaCl}$, где рассмотренный выше БТАН проявил большую эффективность по отношению к ЛА меди. Полученные экспериментальные данные показали неоднозначное поведение ТМ по отношению к процессу ЛА меди. Так, было установлено, что введение микродобавок ТМ ($1 \times 10^{-7} \div 4 \times 10^{-6} \text{ M}$) вызывает полное подавление ЛА меди при 20°C . Однако при $C_{\text{ТМ}} > 4 \times 10^{-6} \text{ M}$ медь вновь начинает подвергаться интенсивному локальному разрушению, которое протекает в условиях свободной коррозии, что связано со спецификой действия ТМ. При последующем снятии анодных вольтамперограмм в этой системе наблюдалось усиление локального разрушения поверхности металла.

Для обоснования описанных эффектов остановимся на анализе механизма действия ТМ более подробно. Известно, что в щелочных и нейтральных средах ТМ может подвергаться гидролизу:



с последующей хемосорбцией HS^- -ионов на поверхности медного электрода и образованием поверхностного катализатора $Cu(HS^-)_{адс}$, что облегчает переход металла в раствор и формирование питтингов:



Отмеченное при этом почернение поверхности металла может быть обусловлено формированием Cu_2S на электроде по реакции:



Параллельно на поверхности меди происходит формирование жидкоподобной плохорастворимой соли $Cu(TM)_nCl$:



которая играет определяющую роль в ингибирующем действии ТМ. Так, незначительное количество $Cu(TM)_nCl$ (при низких концентрациях ТМ) способствует уменьшению текучести поверхностной пленки и устойчивости ее к разрушающим воздействиям. При высоком содержании $Cu(TM)_nCl$ в пленке происходит ее самопроизвольный отрыв от металла, обеспечивающий свободный доступ электролита к поверхности последнего.

Результаты дополнительных исследований, проведенных методом СЭМ (Табл.5-7) подтверждают описанный выше механизм неоднозначного действия ТМ. Так, появление элементов S и Cl в присутствии микродобавок ТМ, может свидетельствовать о присутствии ТМ на поверхности меди в адсорбированной форме и/или в форме $Cu(TM)_nCl$ ($n=1-3$). Обнаружение элемента S на поверхности металла после коррозионных испытаний согласуется с литературными данными об участии HS^- -ионов в формировании локального поражения в этой системе. При высоких концентрациях ТМ на поверхности меди, помимо элемента S, зафиксирован элемент Cl при одновременном увеличении количества локальных поражений, что может являться подтверждением возможности возникновения питтингов под действием Cl-ионов.

Таким образом, можно заключить, что ТМ в щелочно-хлоридных растворах выполняет двойственную роль: ингибирующую – в диапазоне концентраций микродобавок ($1 \times 10^{-7} \div 4 \times 10^{-6} M$), и активирующую - при более высоких концентрациях ($5 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-3} M$).

Температура усиливает стимулирующее действие ТМ на процесс ЛА меди во всем исследованном диапазоне концентраций, несмотря на специфическое поведение меди в фоне, где повышение температуры, напротив снижает скорость процесса ЛА ($1/\tau_{инд}$) вплоть до перехода металла в пассивное

Таблица 5. Природа элементов присутствующих в пленке, полученной на поверхности меди после хроноамперометрических исследований при $E=0,17В$ в растворе $1 \times 10^{-2} М NaOH + 1 \times 10^{-2} М NaCl + 1 \times 10^{-6} М ТМ$ при $20^{\circ}С$ и их количественное соотношение.

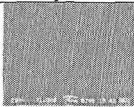
Элемент	Весовой %	Вид поверхности
S	3	
O	27	
Cu	70	

Таблица 6. Природа элементов, присутствующих в пленке, полученной на поверхности меди после выдержки электрода в течение 10 мин при потенциале свободной коррозии в растворе $1 \times 10^{-2} М NaOH + 1 \times 10^{-2} М NaCl + 1 \times 10^{-3} М ТМ$ при $20^{\circ}С$, и их количественное соотношение.

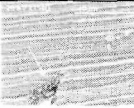
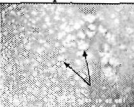
Элемент	Весовой %	Вид поверхности
S	4	
Cl	3	
O	30	
Cu	63	

Таблица 7. Природа элементов, присутствующих в пленке, полученной на поверхности меди после ИВА исследований в растворе $1 \times 10^{-2} М NaOH + 1 \times 10^{-2} М NaCl + 1 \times 10^{-3} М ТМ$ при $20^{\circ}С$, и их количественное соотношение.

Элемент	Весовой %	Вид поверхности
S	1	
Cl	6	
O	12	
Cu	81	

ингибиторов: ингибиторная активность БТАН увеличивается в обоих изученных системах, в то время как ТМ утрачивает свои защитные свойства и резко усиливает процесс разрушения металла во всем изученном диапазоне концентраций.

В пятой главе представлены результаты исследования анодного поведения меди в растворе $1 \times 10^{-2} М NaOH$ в присутствии глицина и α -аланина. Эксперименты осуществляли в два этапа. Цель первого этапа состояла в выявлении характера влияния Gly и α -Ala на устойчивость пассивного состояния меди и установлении механизма его нарушения в широком диапазоне концентраций изученных аминокислот и потенциалов.

В ходе работы было показано, что микродобавки обеих АК в интервале ($1 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-5} М$) практически не влияют на анодное поведение меди. Однако

состояние ($t=60^{\circ}С$). Однако уже в присутствии минимальной концентрации ТМ ($1 \times 10^{-7} М$) наблюдается ЛА меди, интенсивность которой резко увеличивается с ростом температуры до $60^{\circ}С$. Наблюдаемый эффект может быть связан с ускорением отрыва слоя $Cu(TM)_nCl$, выполняющего определяющую роль при ингибировании ЛА меди. Анализ полученных данных доказывает возможность использования классических органических ингибиторов БТАН и ТМ для подавления ЛА меди в щелочных средах с добавками Cl^- и SO_4^{2-} -ионов при $20^{\circ}С$. Вместе с тем повышение температуры по-разному влияет на действие

при увеличении концентрации как Gly, так и α -Ala до $1 \times 10^{-4} \div 1 \times 10^{-3}$ М начинает проявляться активирующее действие АК, что выражается в общем росте анодных токов на вольтамперограммах (Рис.3,4), исчезновении пика

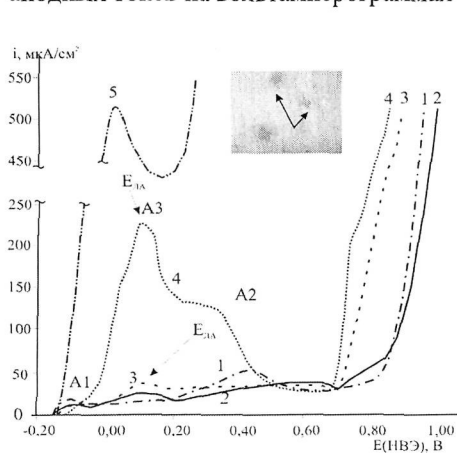


Рис. 3. Анодные участки ЦВА меди в растворе 1×10^{-2} М NaOH + X М Gly, X=0(1), 1×10^{-4} (2), 1×10^{-3} (3), 5×10^{-3} (4), 2×10^{-2} (5) и микрофотография локальных поражений поверхности меди ((МИМ-7) $\times 500$).

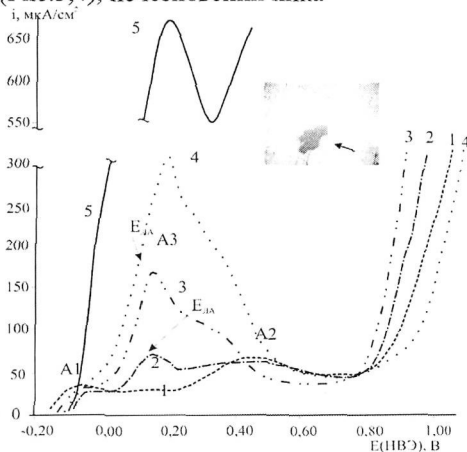


Рис. 4. Анодные участки ЦВА меди в растворе 1×10^{-2} М NaOH + X М α -Ala, X=0(1), 1×10^{-4} (2), 1×10^{-3} (3), 5×10^{-3} (4), 1×10^{-1} (5) и микрофотография локальных поражений поверхности меди ((МИМ-7) $\times 500$).

A1 (связанного с образованием в фоновом растворе Cu_2O , который вырождается в небольшую область независимости тока от потенциала (зона первичной пассивации $E = -0,15 \pm 0,00\text{В}$) и появлении дополнительного пика A3 ($E = 0,12 \pm 0,03\text{В}$), высота которого растет с концентрацией вводимой добавки АК. При этом вид анодных участков ЦВА аналогичен в системах с Gly и α -Ala, а скорости анодных процессов при соответствующих потенциалах соизмеримы между собой. Вероятнее всего, анодный пик A3¹ (при $E = 0,10\text{В}$), появляющийся в присутствии аминокислот в щелочном растворе, связан с анодным растворением меди с образованием ее комплексов с анионами Gly или α -Ala. При этом комплексы аминокислот с ионами Cu^{2+} устойчивее гидроксидного комплекса. Этот факт подтверждается соотношением констант устойчивости комплексов Cu^{2+} с изученными АК и гидроксидного комплекса, составляющего основу первично образованной пассивной оксидно-гидроксидной пленки ($\lg K_y(\text{CuGly}^+) = 8,57$, $\lg K_y(\text{Cu}\alpha\text{-Ala}^+) = 8,51$, $\lg K_y(\text{CuGly}_2) = 15,64$, $\lg K_y(\text{Cu}\alpha\text{-Ala}_2) = 15,38$, $\lg K_y(\text{CuOH}^+) = 6,47$).

Пробой пленки и образование локальных поражений (которые представляют собой несколько неглубоких (< 3 мкм) питтингов со средним диаметром 2-3 мкм (Рис.3,4) начинает наблюдаться в обеих системах лишь при $C_{\text{АК}} = 5 \times 10^{-3}$ М. При этом диапазон концентраций АК, где удалось выявить

четкий питтинг весьма узок и составляет $5 \times 10^{-3} \div 1 \times 10^{-2}$ М для глицина и $5 \times 10^{-3} \div 2 \times 10^{-2}$ М для α -аланина.

Совокупные результаты вольтамперометрических и хроноамперометрических исследований позволили определить количественные характеристики ПО меди, которые оказались близки в обоих изученных случаях. Так медь в растворе с добавкой Gly подвергается ЛА при $E_{ЛА}=0,12В$, $\Delta E_{ЛА}=0,24В$ и $\tau_{инд}=90$ с, а в растворе с α -Ala – при $E_{ЛА}=0,10В$, $\Delta E_{ЛА}=0,22В$ и $\tau_{инд}=80$ с. Следует заметить, что, несмотря на кажущееся сходство в структуре и анодном поведении, исследуемые АК различаются по гидратационной способности, определяемой распределением АК по шкале гидрофобности ($Asp \approx Glu \approx Met \approx Ile < Asn \approx Cys-Cys < Gln < Leu < Val < Thr < \alpha-Ala < Gly < Ser < LysHCl < CysHCl < Arg \approx \beta-Ala$), предложенной И.Назаки и С.Танфордом. Последняя коррелирует с полученными в рассмотренных системах величинами $E_{ЛА}$. При этом, чем труднее анион избавляется от гидратной оболочки, тем ниже его агрессивность и положительнее $E_{ЛА}$, что наблюдалось экспериментально в настоящей работе.

При более высоких концентрациях АК $C_{Gly} > 1 \times 10^{-2}$ М ($C_{Ala} > 2 \times 10^{-2}$ М) их агрессивное действие проявляется уже в зоне потенциалов активного растворения меди, препятствуя переходу металла в пассивное состояние. При этом возникает тенденция к размыванию разрушения по поверхности металла (с относительным выравниванием его профиля).

Элементный и количественный анализ, проведенный методом СЭМ в 1×10^{-2} М NaOH + 5×10^{-3} М Gly (α -Ala) показал отсутствие поверхностных глицинатных или аланинатных комплексов меди в пленке, после электрохимических экспериментов, что является подтверждением их высокой растворимости.

В связи с тем, что в щелочном растворе (1×10^{-2} М NaOH) медь находится в устойчивом пассивном состоянии, в изученных растворах роль ионов-активаторов могут выполнять лишь анионы АК. Для решения вопроса о механизме инициирования локального поражения был использован формально-кинетический метод. Поскольку в теории ЛА принято трактовать $1/\tau_{инд}$ как величину, пропорциональную скорости реакции образования ПТ, основное кинетическое уравнение процесса будет иметь вид:

$$1/\tau_{инд} = k C_a^{n_j}, \quad (III)$$

где C_a - концентрация иона-активатора; n_j - кажущийся кинетический порядок реакции.

Обработка экспериментальных данных в соответствующих координатах показала индифферентность $1/\tau_{инд}$ к концентрации Gly и α -Ala, $n_{Gly} \rightarrow 0$, $n_{Ala} \rightarrow 0,15$ (Рис. 5а), аналогичный эффект наблюдался и для $E_{ЛА}$ $dE_{ЛА}/d \lg C_{Gly} \rightarrow 0$ и $dE_{ЛА}/d \lg C_{Ala} \rightarrow 0,1$ (Рис. 5б).

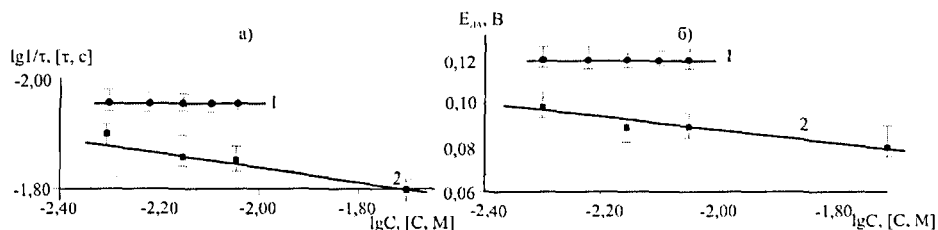


Рис.5. Зависимость индукционного периода (а) и потенциала ЛА меди (б) от концентрации глицина (1) и α - аланина (2) в растворе $1 \times 10^{-2} M NaOH$.

Поскольку механизм локальной активации зачастую соответствует механизму активного растворения металла, объяснение полученным данным (иницирование питтинга на меди под действием АК при одновременной независимости $\tau_{инд}$ и $E_{ЛА}$ от концентрации) можно дать, используя закономерности, предложенные для активного растворения меди в присутствии аминокислот. При этом общая схема процесса включает маршруты, представленные ниже, в том числе и реакцию нуклеофильного замещения⁵, а лимитирующей стадией служит стадия (13), скорость которой индифферентна к концентрации аминокислоты.



Следует заметить, что ионы Cu^{2+} , образующиеся при $E > 0,10V$ могут непосредственно стабилизироваться анионами АК:



или участвовать в возникновении смешаннолигандных комплексов:



Представленный механизм ЛА вполне может отвечать реальности, поскольку, с одной стороны в щелочно-глицинатном и щелочно-аланинатном растворах $E_{ЛА} = 0,10V \div 0,12V$, и располагается в зоне потенциалов, где толстые оксидно-гидроксидные пленки на меди еще не образуются, а с другой стороны - сама аминокислота способствует растворению оксидной пленки Cu_2O за счет комплексообразования. Непосредственно за область ЛА на анодных участках поляризационных кривых меди в щелочном растворе с добавками АК в диапазоне концентраций $5 \times 10^{-3} \div 1 \times 10^{-2} M$ наблюдается четко выраженная область независимости тока от потенциала ($E = 0,50 \div 0,70V$), обусловленная вторичной пассивацией за счет формирования оксидной пленки CuO .

⁵Особенности электрохимического поведения Cu в перхлоратных растворах в присутствии аминокислот / М.В. Рылкина [и др.] // Защита металлов. - 1999. -Т. 35, №1. - С. 27 - 31.

Несмотря на кажущееся сходство, описанное выше, исследуемые аминокислоты обладают различной гидратационной способностью, что отражается в полученных результатах. На втором этапе исследований с целью подтверждения (или опровержения) установленного ранее⁶ двойственного влияния хлорид-ионов на процесс депассивации меди, была проведена серия специальных экспериментов в сложных системах, содержащих органический активатор в виде аниона аминокислоты и классический неорганический активатор локальной коррозии меди - Cl^- - ионы. Опыты осуществлялись в двух типах растворов следующего состава: 1×10^{-2} М NaOH + 5×10^{-3} М Gly + X М NaCl и 1×10^{-2} М NaOH + 5×10^{-3} М α -Ala + X М NaCl ($X=1 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-2}$ М) (рН=12).

Было установлено, что малые добавок NaCl ($1 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-4}$ М) вызывают значительное торможение депассивации меди, о чем свидетельствует сдвиг $E_{\text{ЛД}}$ в область более положительных потенциалов от 0,12В в фоне до 0,37В (в растворе с Gly) и от 0,10В в фоне до 0,25В (в растворе с α -Ala) при $C_{\text{Cl}^-}=1 \times 10^{-4}$ М (Рис.6). Аналогичный эффект, отмеченный ранее для ряда

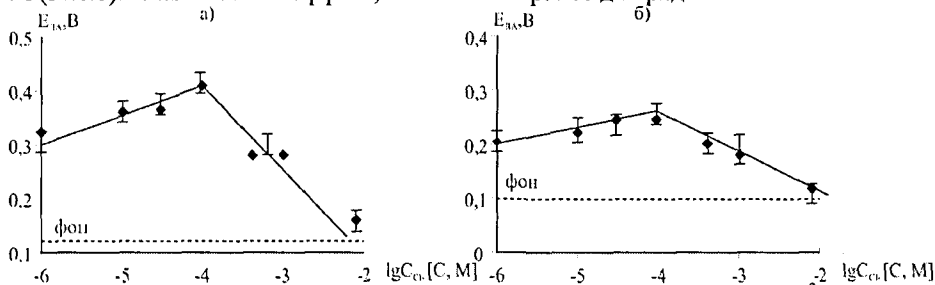


Рис.6. Влияние концентрации Cl^- -ионов на $E_{\text{ЛД}}$ меди в растворе 1×10^{-2} М NaOH + 5×10^{-3} М Gly + X М NaCl (а) и 1×10^{-2} М NaOH + 5×10^{-3} М α -Ala + X М NaCl (б) ($X=1 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-2}$).

металлов и сплавов в присутствии малых концентраций Cl^- -ионов и карбоновых или аминокислот обусловлен несколькими причинами. Первая из них связана с тем, что Cl^- -ионы при низких концентрациях способны адсорбироваться на активных центрах поверхности медного электрода с образованием плохо растворимого соединения - моногалогенида меди ($\text{ПР}(\text{CuCl})=2,2 \times 10^{-7}$), который блокирует активные центры и препятствует последующей адсорбции аминокислоты. В то же время при этом не достигается критическая концентрация Cl^- -ионов, необходимая для образования зародышей кристаллизации моногалогенидов меди CuCl критических размеров, прорастающих вглубь пассивного слоя и участвующих в процессе ЛА с

⁶Кузнецов Ю.И. История развития коррозионных исследований в Институте физической химии РАН Ч. VI. Ингибиторы коррозии металлов в нейтральных растворах / Ю.И.Кузнецов, Л.В. Фролова // Коррозия: материалы, защита. – 2008. - №4. – С.41-48.

последующим образованием растворимых хлоридных комплексов меди (CuCl^+ , CuCl_2 , CuCl_3^{2-}) ($\lg K_y(\text{CuCl}^+) = 0,11$, $\lg K_y(\text{CuCl}_2) = -0,52$, $\lg K_y(\text{CuCl}_3^{2-}) = 5,3$).

Второй причиной является возможность формирования комплексов смешанного состава за счет вытеснения Cl^- - ионами (в малых концентрациях) молекул воды и/или OH^- - ионов из гидратной оболочки адсорбционного комплекса меди (II) с анионами аминокислоты, благодаря чему, последний становится более гидрофобным, а следовательно, менее растворимым в воде, что способно замедлить анодную активацию меди. В системе с глицином «эффект антагонизма двух активаторов» более выражен, по сравнению с α -аланином, что может быть обусловлено большей гидрофобностью последнего и, следовательно, большей устойчивостью к вытеснению молекул воды и/или OH^- - ионов из гидратной оболочки адсорбционного комплекса.

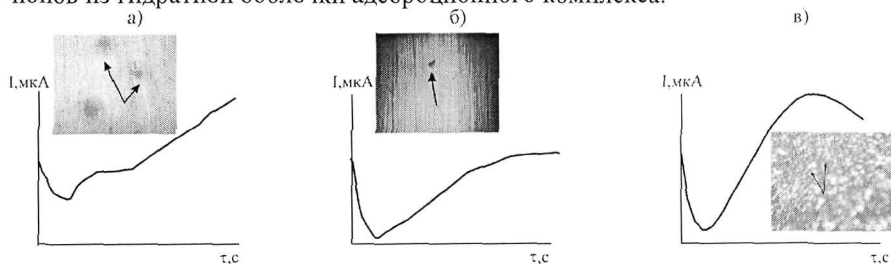


Рис.7. Схемы хроноамперограмм и микрофотографии поверхности меди, снятые при $E_{\text{ЛА}}$, в $1 \times 10^{-2} \text{ M NaOH} + 5 \times 10^{-3} \text{ M АК} + X \text{ M NaCl}$: а - $X=0$, б - $X=1 \times 10^{-5}$, в - $X=1 \times 10^{-2}$.

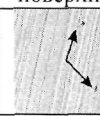
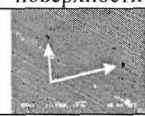
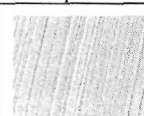
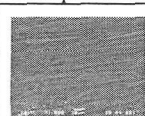
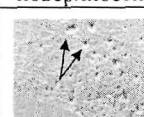
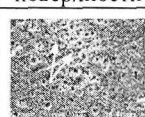
При этом ХАГ меди в растворах с концентрацией $C_{\text{Cl}^-} < C_{\text{АК}}$ имеют вид, характерный для ХАГ меди в фоне, а при концентрациях $C_{\text{Cl}^-} > C_{\text{АК}}$ становятся похожими на ХАГ в щелочно-хлоридных растворах (Рис.7). Параллельно меняется вид локальных поражений поверхности электрода от нескольких неглубоких репассивирующихся ПТ в фоновом электролите к большому количеству блестящих мелких поражений поверхности при высоких концентрациях NaCl .

Дополнительные исследования методом СЭМ (Табл.8), подтвердили предложенный выше механизм действия Cl^- - ионов в растворе с двумя активаторами. Согласно полученным данным, в фоновых щелочно-глицинатном и щелочно-аланинатном растворах фиксируются только элементы О и Си, отсутствие других элементов является подтверждением высокой растворимости формирующихся комплексов меди с АК. Далее, по мере увеличения концентрации вводимой добавки NaCl , в пленке появляется, наряду с указанными выше, элемент Cl, содержание которого растет. Параллельно изменяется вид поверхности меди и наибольшее количество поражений наблюдается при $C_{\text{NaCl}} = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Смена ингибирующей функции Cl^- -ионов на активирующую происходит при их концентрации $C_{\text{Cl}^-} > 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ($E_{\text{ЛА}}$ уменьшается и при соотношении концентрации

Cl⁻ и Gly⁻(α-Ala⁻), равном 2:1 приближается к значению E_{ЛА} в фоне), что может быть обусловлено вытеснением органического иона из адсорбционного комплекса, и тогда при C_{Cl⁻} > 1×10⁻⁴ M Cl⁻ - ионы сами выступают в роли активаторов и стимулируют развитие локального поражения на меди.

Таблица 8 Природа элементов присутствующих в пленке, полученной после ИВА исследований на поверхности меди в растворе 1×10⁻² M NaOH+5×10⁻³ M Gly (8a), 1×10⁻² M NaOH+5×10⁻³ M Gly+1×10⁻³ M NaCl (8б), 1×10⁻² M NaOH+5×10⁻³ M Gly+1×10⁻² M NaCl (8в), 1×10⁻² M NaOH+5×10⁻³ M α-Ala (8г), 1×10⁻² M NaOH+5×10⁻³ M α-Ala+1×10⁻⁵ M NaCl (8д), 1×10⁻² M NaOH+5×10⁻³ M α-Ala+1×10⁻² M NaCl (8е) и их количественное соотношение.

8а			8г		
Элемент	Весовой %	Вид поверхности	Элемент	Весовой %	Вид поверхности
О	7		О	6	
Cu	93		Cu	94	
8б			8д		
Элемент	Весовой %	Вид поверхности	Элемент	Весовой %	Вид поверхности
О	5		О	4	
Cl	4		Cl	5	
Cu	91		Cu	91	
8в			8е		
Элемент	Весовой %	Вид поверхности	Элемент	Весовой %	Вид поверхности
О	10		О	10	
Cl	9		Cl	7	
Cu	81		Cu	83	

Таким образом, было установлено, что Gly и α-Ala вызывают развитие ЛА меди (в диапазоне C_{АК}=5×10⁻³÷2×10⁻² M). Показано, что механизм иницирования питтинга в исследуемых растворах удовлетворительно описывается в рамках модели нуклеофильного замещения диссоциативного типа. Подтвержден эффект торможения ЛА меди в условиях антагонизма двух активаторов (АК и микроколичеств хлорид-ионов).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. С использованием комплекса физико-химических методов получены экспериментальные данные об анодном поведении меди в щелочных средах с добавками неорганических (хлорид и сульфат натрия) и органических (глицин, α-аланин, бензотриазол, тиомочевина) веществ в широком диапазоне потенциалов, при различных температурах.

2. Установлено, что введение агрессивных ионов (Cl^- , SO_4^{2-} , Gly^- , $\alpha\text{-Ala}^-$) нарушает пассивное состояние меди, вызывая ее ЛА, стойкость металла к которой меняется в широких пределах в зависимости от природы добавки и температуры.
3. Теоретический анализ полученных результатов с привлечением современных теорий ЛА, аппроксимированных к условиям повышенных температур показал, что природа иона-активатора служит фактором, определяющим механизм ЛА, что позволяет выделить системы, в которых первичные стадии питтингообразования протекают: 1) в соответствии с моделью галогенидных зародышей Т. Окада (щелочно-хлоридные среды); 2) по адсорбционно-пенетрационному механизму Д. Макдональда и Ю.И. Кузнецова; 3) в соответствии с теорией нуклеофильного замещения Ю.И. Кузнецова (щелочные растворы с добавками аминокислот).
4. Исследована возможность использования традиционных органических ингибиторов общей коррозии металлов и сплавов бензотриазола и тиомочевины применительно к ЛА меди в щелочных средах с добавками неорганических анионо-активаторов (Cl^- , SO_4^{2-} - ионов) в диапазоне температур $20\text{--}60^\circ\text{C}$. Показано, что бензотриазол ингибирует ЛА меди в обеих системах по адсорбционно-полимеризационному механизму, а концентрационные границы его защитного действия (в щелочно-хлоридном растворе $C_{\text{БТАН}} \geq 4 \times 10^{-5} \text{M}$, в щелочно-сульфатном - $C_{\text{БТАН}} \geq 8 \times 10^{-4} \text{M}$ при 20°C ; $C_{\text{БТАН}} \geq 2 \times 10^{-7} \text{M}$ и $C_{\text{БТАН}} \geq 5 \times 10^{-7} \text{M}$ в тех же растворах при 60°C соответственно) не превышают допустимых в промышленности. При этом температура усиливает стабилизирующее действие добавки в обоих фоновых электролитах, однако эффективность БТАН в щелочно-хлоридном растворе оказывается значительно выше, чем в средах с SO_4^{2-} - ионами. Последнее обусловлено различием в механизмах ЛА меди в выбранных фоновых растворах, стабилизирующим действием на полимеры безотриазолатов меди Cl^- - ионов и дополнительным упрочнением защитной пленки на поверхности меди за счет образования водородных связей между кислородом оксида и водородом бензольного кольца (С-Н) молекулы бензотриазола.
5. Установлено неоднозначное действие тиомочевины на интенсивность процесса ЛА меди в щелочно-хлоридном растворе. Введение ее микродобавок ($1 \times 10^{-7} \div 4 \times 10^{-6} \text{M}$) вызывает полное подавление ЛА меди при 20°C , однако при $C_{\text{ТМ}} > 4 \times 10^{-6} \text{M}$ локальное разрушение меди резко усиливается. Выявлено, что аналогичным является действие температуры, которая стимулирует действие ТМ на процесс ЛА меди во всем исследованном диапазоне концентраций ($1 \times 10^{-7} \div 1 \times 10^{-3} \text{M}$). Теоретический анализ обнаруженных эффектов, подтвержденный экспериментальными данными показал, что определяющую роль в ингибирующем действии органической добавки играет формирование плохо растворимой соли $\text{Cu}(\text{ТМ})_n\text{Cl}$: при низких концентрациях ТМ $\text{Cu}(\text{ТМ})_n\text{Cl}$ способствует

уменьшению текучести поверхностной пленки и устойчивости ее к разрушающим воздействиям. При высоком содержании $\text{Cu(TM)}_n\text{Cl}$ происходит самопроизвольный отрыв пленки от металла (ускоряющийся с температурой), и обеспечивающий свободный доступ агрессивного электролита к поверхности последнего.

6. Выявлены общие закономерности и специфические особенности анодных процессов на меди в щелочных средах с добавками глицина и α -аланина. Установлено, что влияние аминокислоты на медь, находящуюся в устойчивом пассивном состоянии, существенно зависит от ее комплексообразующей способности и концентрации. При этом добавки глицина и α -аланина во всем исследованном диапазоне концентраций ($C_{\text{AK}}=1 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-2} \text{M}$) ускоряют анодное окисление меди и вызывают развитие локальной активации металла ($C_{\text{Gly}}=5 \times 10^{-3} \div 1 \times 10^{-2} \text{M}$ и $C_{\text{Ala}}=5 \times 10^{-3} \div 2 \times 10^{-2} \text{M}$), что связано в основном с процессами комплексообразования катионов меди с анионами аминокислоты в объеме раствора.
7. На основе анализа процесса ЛА меди при совместном присутствии органического (аминокислоты) и неорганического (Cl^- - ионов) активаторов установлено тормозящее действие малых добавок Cl^- - ионов ($1 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-4} \text{M}$) на кинетику процесса ЛА меди, вызванное действием аминокислот, то есть обнаружено явление «антагонизма двух активаторов». Данный эффект можно объяснить с одной стороны, адсорбцией Cl^- - ионов на активных центрах поверхности медного электрода с образованием плохорастворимого CuCl , с другой, вытеснением молекул воды и/или OH^- - ионов из гидратной оболочки адсорбционного комплекса меди (II) с анионами аминокислоты, что делает его более гидрофобным и приводит к торможению процесса ЛА. Показано, что в системе с глицином эффект антагонизма более четко выражен, по сравнению с системой с α -аланином, что может быть обусловлено большей гидрофобностью последнего и, следовательно, более быстрым вытеснением молекул воды и/или OH^- - ионов из гидратной оболочки адсорбционного комплекса. При $C_{\text{Cl}} \geq 1 \times 10^{-4} \text{M}$ эффект антагонизма нивелируется, Cl^- - ионы сами выступают в роли активаторов и стимулируют развитие локального поражения на меди.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Локальная депассивация меди при совместном присутствии β -аланина и неорганических активаторов / ... Е.А. Скрыпникова [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2006. - №4. - С.15-18.
2. Skrypnikova E.A. Benzotriazole influence on copper pitting corrosion in hydrocarbonate-chloride solutions under different temperature / E.A. Skrypnikova, S.A. Kaluzhina, I.S. Bocharova // 211th ECS Meeting : transactions, Chicago, Illinois, USA, 6-10 May 2007. – Chicago, Illinois, USA, 2007. - Vol. 6, Issue 24. P. 73-78.
3. Skrypnikova E.A. Hydrodynamic conditions influence on copper pitting corrosion inhibition at hydrocarbonate–chloride solutions by benzotriazole / E.A.

- Skrypnikova, S.A. Kaluzhina // European Corrosion Conference EUROCORR 2007 : proceeding, Frieburg im Breisgau, Germany, 9-13 September 2007. - Frieburg im Breisgau, Germany, 2007 (CD-ROM). - 6 pp.
4. Скрыпникова Е.А. Ингибирование питтинговой коррозии меди бензотриазолом в щелочных хлоридных растворах / Е.А. Скрыпникова, И.С. Бочарова, С.А. Калужина, // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. - Т.9, №1. - С.70-74.
 5. Skrypnikova E.A. Thiourea Influence on copper pitting corrosion in alkaline-chloride solutions / E.A. Skrypnikova, S.A. Kaluzhina, E.S. Tkachenko // European Corrosion Conference EUROCORR 2008 : proceeding, Edinburgh, UK 7-11 september 2008. - Edinburgh, UK, 2008 (CD-ROM). – 6 pp.
 6. Skrypnikova E.A. Peculiarities of copper anodic behavior in alkaline solutions with glycine additives / E.A. Skrypnikova, S.A. Kaluzhina, E.V. Popova // 213th ECS Meeting : transactions, Phoenix, AZ, USA, 18-22 May 2008. – Phoenix, AZ, USA, 2008. - Vol. 13, Issue 27. P. 7-12.
 7. Skrypnikova E.A. Inhibition of copper pitting corrosion at alkaline sulphate solutions by benzotriazole under elevated temperature / E.A. Skrypnikova, S.A. Kaluzhina, L.E. Agafova // IX International conference and exhibition «Corrosion-2008», Lviv, Ukraine 10-12 June 2008, Journal Physico-Chemical Mechanics of Materials special issue. – 2008. -№7. - P. 553-556.
 8. Скрыпникова Е.А. Ингибирование локальной активации меди бензотриазолом в щелочно-сульфатных растворах при повышенных температурах / Е.А. Скрыпникова, Л.Е. Агафонова, С.А. Калужина // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2008. - Т.10, №2. - С. 156-160.
 9. Скрыпникова Е.А. Анодное поведение меди в щелочном растворе с добавками глицина / Е.А. Скрыпникова, С.А. Калужина, Е.В. Попова // Коррозия: материалы, защита. – 2008. - №11. - С. 1-4.
 10. Скрыпникова Е.А. С.А. Об ингибировании локальной депассивации меди 1,2,3-бензотриазолом / Е.А. Скрыпникова, С.А. Калужина, Л.Е. Агафонова // Коррозия: материалы, защита. – 2009. - №7. - С. 22-27.
 11. Skrypnikova E.A. Anodic copper oxidation in alkaline mediums with glycine, α -alanine and asparagine acid presence / E.A. Skrypnikova, S.A. Kaluzhina, E.V. Orlova // European Corrosion Conference EUROCORR 2009 : proceeding, Nice, France 6 - 10 September 2009. - Nice, France, 2009 (CD-ROM). - 7pp.

Работы под № 1, 9, 10 опубликованы в изданиях, соответствующих перечню ВАК.

Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам Воронежского госуниверситета к.х.н., Наумову А.В. за проведение анализов методами РФА, ИК спектроскопии и помощь при обсуждении полученных данных; к.т.н. Агапову Б.Л. и к.ф.-м.н. Соколову Ю.В. за проведение анализов СЭМ и помощь при интерпретации полученных данных, к.х.н. Малыгину В.В. за помощь при проведении электроаналитических исследований и обсуждении полученных данных; к.х.н., Бобринской Е.В. за помощь при проведении исследований методом электрохимической импедансной спектроскопии и обсуждении полученных данных.

Отпечатано ИП Першиным Р.В.

Тамбов, Советская, 21, а/я №7.

Подписано в печать 09.11.09. Заказ № 091109-01.

Печать электрографическая. Бумага офсетная. Гарнитура Times.

Формат 60×90/16. Объем 1 усл.печ.л. Тираж 100 экз.