

## ЛОКАЛЬНАЯ ДЕПАССИВАЦИЯ МЕДИ В ПЕРХЛОРАТНЫХ РАСТВОРАХ С РАЗЛИЧНЫМ pH В ПРИСУТСТВИИ β-АЛАНИНА

© 2001 г. С.А. Калужина, Е.В. Орлова

*Воронежский государственный университет*

Исследовано влияние β-аланина и pH среды на процесс локальной депассивации меди в перхлоратных растворах. Установлена двойственная функция аминокислоты в изученных средах, способной ингибировать процесс локальной активации Cu (при малых ее концентрациях) или стимулировать его (при больших). Высказаны предположения о механизме локальной активации меди в системах с добавками аланина.

Аминокислоты и их производные представляют особый интерес для исследователей как составляющие белковых молекул, биологически активных веществ, антитоды тяжелых металлов [1-2]. Вместе с тем ярко выраженные комплексообразующие свойства аминокислот предполагают возможность их влияния на электрохимическое поведение металлов и использование в прикладной электрохимии и при ингибировании коррозии [3]. Это и определило постановку настоящей работы, в которой представлены систематизированные данные о влиянии добавки аминокислоты (на примере β-аланина) на кинетические закономерности анодных процессов меди в перхлоратных растворах с различным pH.

Известно [4], что тенденция  $\text{ClO}_4^-$  – ионов к комплексообразованию незначительна и в объеме раствора устойчивых перхлоратных комплексов с катионами меди не образуется. Однако  $\text{ClO}_4^-$  – ионы обладают слабой активирующей способностью и инициируют питтинг (ПТ) на меди в нейтральных и щелочных средах [5]. В связи с этим определенным интересом представляло определение характера результирующего характера влияния добавки аланина на вышеуказанный процесс: ее ингибирующей или активирующей функции.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились на стационарном медном электроде (марки М2, 99.8% Cu) в 0,1 М  $\text{NaClO}_4$ . Изменение pH раствора осуществлялось добавлением NaOH и контролировалось с помощью стеклянного электрода на pH-метре 5123. Концентрацию добавки аминокислоты (β-ала) изменяли в пределах от 0,0001 до 0,01 моль/л. Основными методами исследования были выбраны циклическая вольтамперометрия (ЦВА), хроноамперометрия. Контроль за состоянием поверхности после опыта осуществляли на микроскопе МИМ-8 (увеличение 100). ЦВА снимались на потенциостате П-5827М при скорости развертки потенциала 0,2 В/мин. Все поляризационные измерения проводились в естественно аэрируемых растворах при  $20 \pm 2^\circ \text{C}$ .

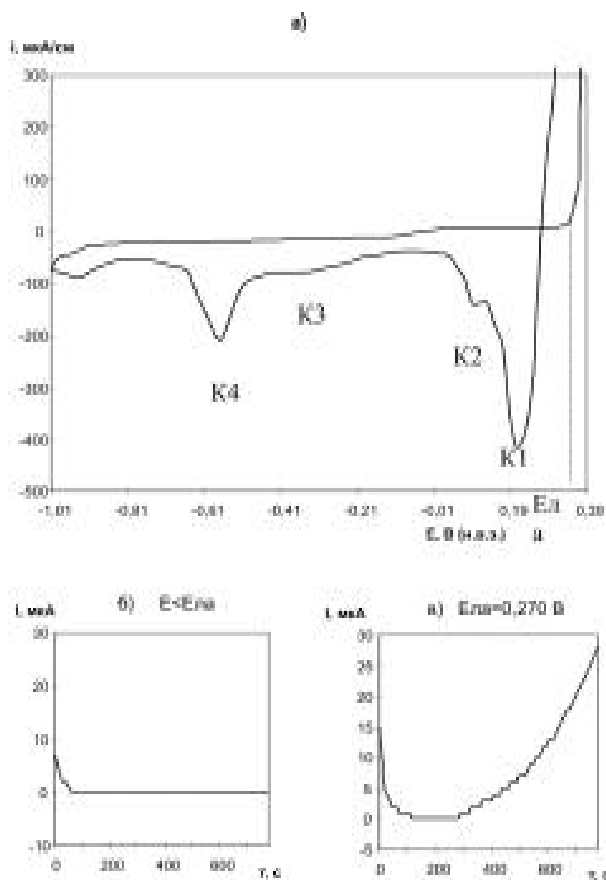
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обратимся к рассмотрению полученных результатов. Анодные поляризационные кривые (АПК), снятые на меди в  $\text{NaClO}_4$  после предварительной катодной поляризации (от  $E = -1,0 \text{ В (н.в.э.)}$ ), имеют сложную форму, характерную для пассивирующихся металлов. На них можно выделить области активного растворения (АР), пассивации и локальной активации (ЛА) (рис 1).

Сравнительный анализ анодного поведения меди в чистом перхлоратном растворе (pH=5,7) и в растворе с добавкой β – аланина (рис.2) показал, что в обеих системах медь подвергается ЛА. Это подтверждается хроноамперометрическими данными, обнаружением (микроскопическим) ПТ на поверхности Me после эксперимента и наличием петли гистерезиса анодных токов на ЦВА.

Присутствие β- аланина в электролите сказывается на анодном поведении меди при всех изученных потенциалах. Так, с ростом концентрации аланина область АР увеличивается, в то время как размер пассивной зоны, сокращается. Вместе с тем оценка кажущегося порядка реакции (n) [6] по ионам β-ala в этих областях показала, что  $n_1 = 0,3$  и  $n_2 = 0,2$  соответственно, и в обоих случаях оказывается меньшим 0,5. Отсюда можно предположить, что аминокислота практически не принимает участие в АР металла и образовании на нем пассивной пленки.

Значительное воздействие аминокислоты обнаружено в зоне потенциалов, где медь подвергается локальной активации. При этом склонность Cu к ЛА в присутствии малых ( $C = 10^{-4} - 10^{-2}$  моль/л) добавок β-ala снижается. Об этом свидетельствует смещение потенциала локальной активации  $E_{\text{ЛА}}$  в положительную сторону (от 0,270 В(н.в.э.) в фоне до 0,290 В (н.в.э.) в растворе β- аланина) и увеличение питтингостойкости

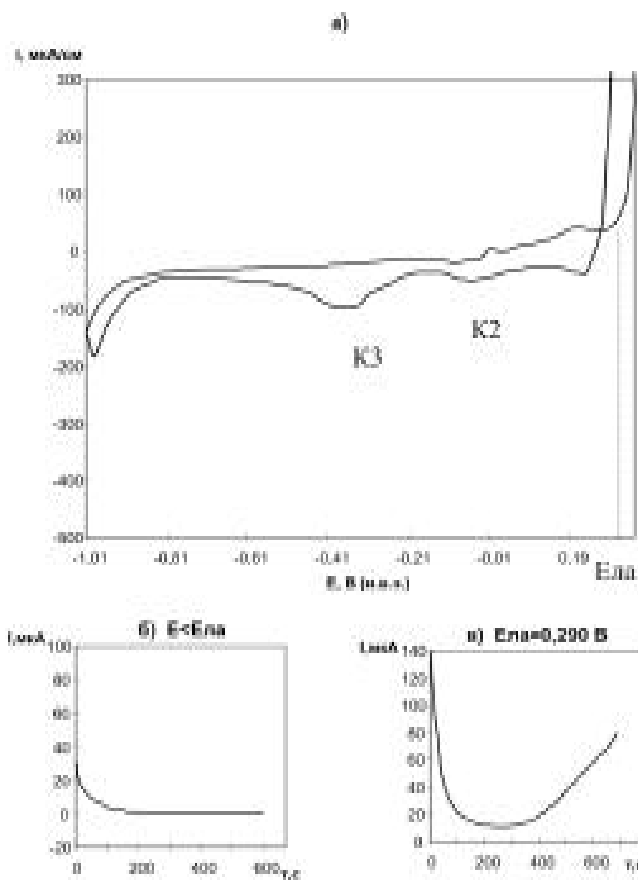


**Рис. 1.** Циклическая вольтамперограмма (а) и хроноамперограммы (б, в) Cu в 0,1M NaClO<sub>4</sub> (pH=5,7), (K1=Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>; K2=CuOH; K3=Cu<sub>2</sub>O; K4=Cu<sub>2</sub>O, CuO)

[6] ( $\Delta E_{ла} = E_{ла} - E_{ст}$ , где  $E_{ст}$  - стационарный потенциал) от 0,240 В до 0,280 В соответственно. Стабилизация пассивного состояния металла подтверждается уменьшением петли гистерезиса анодных токов и уменьшением числа и глубины ПТ. Так, в фоновом растворе на поверхности меди обнаруживается множественный мелкий ПТ ( $d=14 \times 10^{-6}$ м), который в присутствии аминокислоты увеличивается в диаметре ( $d=56 \times 10^{-6}$ м), но становится менее глубоким.

Два, казалось бы, противоречащих друг другу факта: уменьшение области пассивности и одновременная стабилизация системы в электролитах с малыми добавками β- аланина вероятнее всего обусловлены доминирующей адсорбцией аминокислоты на поверхности Cu, которая с одной стороны препятствует росту оксидно-гидроксидной пленки, с другой вытесняет из зоны реакции ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ионы, ответственные за локальную активацию меди.

Иначе ведет себя медь в растворах с более высокими концентрациями аланина ( $C \geq 5 \times 10^{-2}$ моль/л), когда можно предположить, что все ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ионы вытеснены с поверхности металла и функцию активатора выполняет сама аминокислота. Это проявляется в разблагораживании  $E_{ла}$  (0,260 В(н.в.э.)) и уменьшении стойкости металла к ЛА (0,250 В). Об активации меди



**Рис. 2.** Циклическая вольтамперограмма (а) и хроноамперограммы (б, в) Cu в 0,1M NaClO<sub>4</sub> + 0.01M β-ala, (K2=CuOH, K3=Cu<sub>2</sub>O)

в этих растворах также свидетельствует изменение потенциала погружения в отрицательную сторону.

Объяснение данных эффектов должно базироваться на знании механизма локальной депассивации меди, который в свою очередь связан с предысторией образца, т.е. с природой его пассивного состояния. Наличие пиков на катодных участках циклограмм (рис.1,2.) свидетельствует о восстановлении нерастворимых продуктов окисления меди при соответствующих потенциалах. Идентификация, которых с привлечением литературных данных [7] показала, что пассивное состояние меди обусловлено присутствием на поверхности металла следующих соединений: CuOH, Cu<sub>2</sub>O, CuO. Кроме того, особенностью изученной системы является наличие катодного пика в зоне потенциалов от +0,190 В(н.в.э.) до 0,240 В (н.в.э.), который может быть связан с восстановлением растворенных частиц Cu<sup>2+</sup> до Cu<sup>+</sup>[3].

Сравнительный анализ полученных данных показал, что в электролитах с добавками β- аланина защитная пленка становится тоньше, чем в фоновом растворе. Об этом свидетельствуют результаты визуальных наблюдений за поверхностью электрода, уменьшение петли гистерезиса на анодном участке ЦВА, а также общая тенденция к снижению с ростом концентрации

**Влияние концентрации β-аланина на природу продуктов анодного окисления Cu в 0,1M NaClO<sub>4</sub> (pH=5,7 и pH=8,4). t =20°C**

Раствор	E восстановления, В(н.в.э.)	S (площадь под пиком), см <sup>2</sup>	Продукты
0,1M NaClO <sub>4</sub> (pH=5,7)	+0,200	5,0	Cu <sup>2+</sup> →Cu <sup>+</sup>
	+0,100	0,6	CuOH
	-0,300	1,4	Cu <sub>2</sub> O
	-0,570	7,2	Cu <sub>2</sub> O, CuO
0,1M NaClO <sub>4</sub> +10 <sup>-4</sup> β-ala (pH=5,7)	+0,200	3,0	Cu <sup>2+</sup> →Cu <sup>+</sup>
	+0,050	0,4	CuOH
	-0,330	1,6	Cu <sub>2</sub> O
	-0,590	3,5	Cu <sub>2</sub> O, CuO
0,1M NaClO <sub>4</sub> +10 <sup>-2</sup> β-ala (pH=5,7)	-0,050	0,7	CuOH
	-0,350	3,5	Cu <sub>2</sub> O
0,1M NaClO <sub>4</sub> (pH=8,4)	+0,200	4,2	Cu <sup>2+</sup> →Cu <sup>+</sup>
	+0,110	1,8	CuOH
	-0,280	3,6	Cu <sub>2</sub> O
	-0,530	3,4	Cu <sub>2</sub> O, CuO
0,1M NaClO <sub>4</sub> +10 <sup>-4</sup> β-ala (pH=8,4)	+0,170	0,7	Cu <sup>2+</sup> →Cu <sup>+</sup>
	+0,100	1,2	CuOH
	-0,330	7,6	Cu <sub>2</sub> O
	-0,550	1,0	Cu <sub>2</sub> O, CuO
0,1M NaClO <sub>4</sub> +10 <sup>-2</sup> β-ala (pH=8,4)	-0,030	3,6	CuOH
	-0,350	10,1	Cu <sub>2</sub> O

аланина высоты всех пиков на катодных поляризационных кривых (КПК) и площади под ними, пропорциональной общей массе пленки (табл. 1). Это приводит к исчезновению двух катодных пиков: одного, отвечающего за восстановление CuO (E = -0,550 В (н.в.э.)) и второго, связанного с протеканием окислительно-восстановительной реакции Cu<sup>2+</sup> в Cu<sup>+</sup>[3].

Резюмируя изложенное можно заключить, что пассивное состояние меди в системах с добавками аминокислот обеспечивается с одной стороны, лишь соединениями одновалентной меди (CuOH, Cu<sub>2</sub>O), с другой – ионы Cu<sup>2+</sup>, присутствующие в растворе (как конечный продукт окисления) связываются в прочный комплекс с аланином. С учетом представленных данных о природе пассивного состояния меди в исследованных системах обратимся к рассмотрению механизма ее локальной активации. Известно [8], что комплексная характеристика ЛА обычно проводится с использованием двух величин – потенциала ЛА (E<sub>ЛА</sub>) и индукционного периода (τ<sub>инд.</sub>) (а точнее скорости инициирования ПТ, которая пропорциональна 1/τ<sub>инд.</sub>). В связи с этим при решении вопроса о механизме локальной депассивации Cu исследуется зависимость указанных величин от концентрации вещества, вызывающего или подавляющего локальное поражение. Полученные экспериментальные данные показывают, что E<sub>ЛА</sub> и 1/τ<sub>инд.</sub> не зависят от концентрации β-аланина (рис.3 а, б).

Механизм нарушения пассивного состояния под влиянием как перхлорат – ионов, так и ионов аминокислоты коррелирует с данными, полученными в [3], где процесс ЛА меди в перхлоратных растворах с добавками аминокислот трактуется как реакция нуклеофильного замещения пассивирующих частиц в адсорбционном комплексе на поверхности металла агрессивными анионами по диссоциативному типу (n→0), т.е. лимитирующей стадией является диссоциация (CuOH)<sub>адс.</sub>

$$\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} = (\text{CuOH})_{\text{адс.}} + \text{H}^+ + \text{e} \quad (1)$$

$$(\text{CuOH})_{\text{адс.}} \rightarrow \text{CuOH}^+ + \text{e} \quad (2)$$

$$\text{CuOH}^+ + \text{L}^- = \text{CuL}^+ + \text{OH}^- \quad (3)$$

$$\text{Cu}(\text{CuOH})_{\text{адс.}} = (\text{Cu}_2\text{O})_{\text{адс.}} + \text{H}^+ + \text{e} \quad (4)$$

$$(\text{Cu}_2\text{O})_{\text{адс.}} = \text{Cu}(\text{CuO})_{\text{адс.}} \quad (5)$$

$$(\text{CuO})_{\text{адс.}} + \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_4^- = (\text{CuOHClO}_4)_{\text{адс.}} + \text{OH}^- \quad (6)$$

$$(\text{CuOHClO}_4)_{\text{адс.}} + \text{L}^- = (\text{CuOHL})_{\text{адс.}} + \text{ClO}_4^- \quad (7)$$

где L- анион 2-аминопропионовой кислоты.

Действие указанного маршрута процесса предполагает индифферентность E<sub>ЛА</sub> и τ<sub>инд.</sub> к концентрации аминокислоты, что и наблюдалось в настоящей работе.

Поскольку β – аланин (как и другие аминокислоты) присутствует в растворе в виде биполярного иона (или цвиттер-иона)[1], и в зависимости от кислотности среды может находиться преимущественно либо в анионной (pI < pH), либо в катионной (pH < pI) формах, то это должно оказать влияние на его комплексообразующую способность. Для подтверждения данного

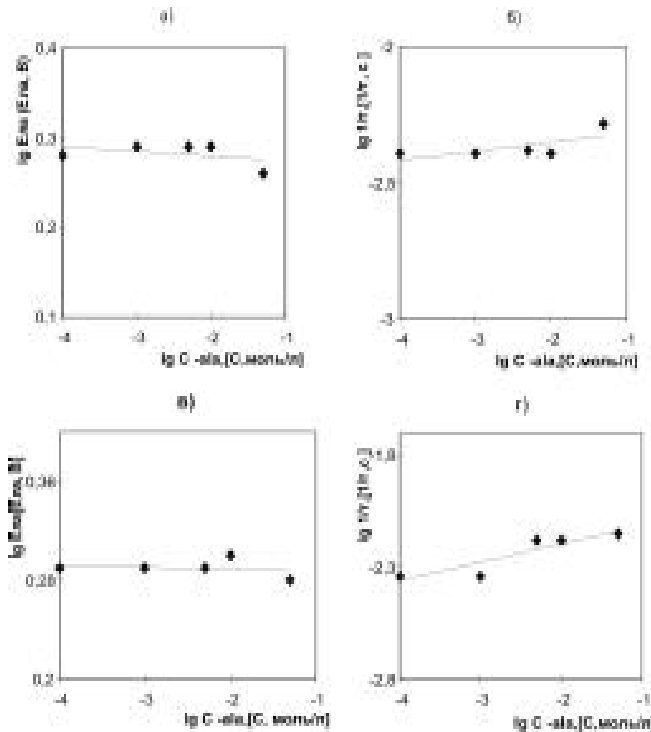


Рис. 3. Влияние концентрации  $\beta$ -аланина на  $E_{\text{ЛА}}$  (а, в) и скорость ЛА (б, г) меди в растворе 0,1М  $\text{NaClO}_4$  (а, б- для  $\text{pH}=5,7$ ; в, г- для  $\text{pH}=8,4$ )

предположения было проведено исследование электрохимического поведения  $\text{Cu}$  в перхлоратном растворе с  $\text{pH}=8,4$  ( $\text{pH}>\text{pI}$ ). Обработка ПК проводилась аналогично представленным выше растворам с  $\text{pH}=5,7$ .

При этом, как и в предыдущем случае кажущийся порядок реакции по ионам  $\beta$ -ala в областях активного растворения и пассивации оказался  $n_1=n_2=0,2$   $V<0,5$ , что предполагает индифферентность меди к аминокислоте в указанных зонах потенциалов.

Однако подщелачивание исходного раствора привело к незначительной стабилизации системы, о чем свидетельствует облагораживание  $E_{\text{ЛА}}$  в фоновом электролите (+ 0,330 В(н.в.э.)) и увеличение  $\Delta E_{\text{ЛА}}$  (0,300 В), а также рост массы продуктов, присутствующих в пассивирующем слое, по сравнению с кислыми перхлоратными растворами. Но при этом тенденция к уменьшению общей массы пленки с ростом концентрации  $\beta$ -аланина сохраняется (табл. 1.), а основными ее составляющими являются  $\text{CuOH}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Анализ экспериментальных результатов показал, что механизм ЛА меди не меняется с увеличением  $\text{pH}$  перхлоратного раствора,  $E_{\text{ЛА}}$  и  $\tau_{\text{инд}}$  не зависят от концентрации  $\beta$ -аланина (рис. 3 в, г).

Отмеченный факт можно объяснить на основе известных литературных данных [1, 9], согласно которым  $\beta$ -аланин в диапазоне  $\text{pH}$  5,7÷8,4 присут-

ствует в цвиттер – форме. Реальная область  $\text{pH}$ , где  $\beta$ -ala находится в основном в виде цвиттер – иона составляет 2,34÷9,69 и лишь при  $\text{pH}< 2,34$  преобладает катионная, а при  $\text{pH}> 9,69$  анионная форма аланина. Таким образом, полученные электрохимические данные подтверждают неизменность доминирующей формы  $\beta$ -аланина в зоне  $\text{pH}=5,7\div 8,4$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе результатов электрохимического исследования установлено, что в перхлоратных растворах ( $\text{pH}=5,7$  и 8,4), в которых медь подвергается локальной активации, влияние аланина на указанный процесс дифференцируется в зависимости от концентрации добавки: при малых добавках  $\beta$ -аланина ( $C=10^{-4} - 10^{-2}$  моль/л) локальная активация меди затормаживается; при  $C>10^{-2}$  моль/л – напротив, усиливается. Предложено объяснение данного эффекта, который связывается с конкурентной адсорбцией присутствующих в системе ионов.

Показано, что механизм инициирования ПТ на меди в изученных растворах коррелирует с теорией нуклеофильного замещения и не меняется в диапазоне  $\text{pH}=5,7-8,4$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ленинджер А. Основы биохимии. М.: Мир. 1985. Т.1. С.108-123.
2. Большая медицинская энциклопедия. Под ред. Петровский Б.В. -М.: Советская энциклопедия. 1979. Т. 11. С.275-280.
3. Рылкина М.В., Чиканова А.Ю., Решетников С.М., Трубочева Л.В. // Защита металлов. 1999. Т35. №1. С.27-31.
4. Рылкина М.В., Чиканова А.Ю., Решетников С.М., Ширококов И.Б.// Защита металлов.2000.Т.36. № 3. С.239-246.
5. Кобаненко И.В., Кузнецова Е.В., Балабаева Е.В.// Сб. науч. статей «Химия. Теория и технология». Воронеж: ВГУ. 1999. Вып.1. С.41-43.
6. Фрейман Л.И. Стабильность и кинетика развития питтингов. // Итоги науки и техники: Коррозия и защита от коррозии. М.1985. Т4.С.3-71.
7. Thomas G.N., Tiller A.K. // J. Brit. Corrosion. 1972. V.7. №11. p.256-257.
8. Кузнецов Ю.И.// Труды III юбилейной научной сессии чтений в память о Я.М. Колотыркине. Т.1. С.161-171.
9. Aksu S., Doyle F.// J. Electrochem. Soc. 2001. 148(1). С. В51-57.