

## ОСОБЕННОСТИ ПИТТИНГОВОГО ПОРАЖЕНИЯ МЕДИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н. Н. Лесных, Н. М. Тутукина, Т. С. Котенева, И. К. Маршаков

*Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию

**Аннотация.** На основе рассмотренных вольтамперных циклических зависимостей меди в щелочных растворах, содержащих анионы-активаторы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$  предложен механизм анодной пассивации/депассивации и определены условия локального (питтингового) разрушения меди. Показано, что появление питтингов меди при свободной коррозии с кислородной деполаризацией маловероятно. Наиболее вероятно питтингообразование в присутствии сильных окислителей и контакте с электроположительными металлами, а также при наличии блуждающих токов.

**Ключевые слова:** медь, питтинг, анионы-активаторы, окислители

**Abstract.** The mechanism of anodic passivation/depasivation and conditions of local destroying (pitting) of copper was detected on the base of the considered cyclic voltammograms of copper in acidic solutions containing  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  ions. It was shown that the appearing of pitting on copper during free corrosion with oxygen depolarization is unlikely. The formation of pitting in the presence of strong oxidizing by the contact with the electropositive metals and with stray currents is more probable.

**Key words:** copper, pitting, anion-activators, oxidants

### ВВЕДЕНИЕ

Коррозия меди в виде отдельных коррозионных язв очень малого размера (питтингов) в природных водах встречается чрезвычайно редко. Испытания большого числа образцов листовой меди с различной обработкой поверхности в брюссельской воде [1, 2] показали, что только у незначительного числа их наблюдались коррозионные питтинги, причем возникли они после длительного времени испытаний и только на тех поверхностях, где были обнаружены частицы углерода. Причины столь редкого появления питтингов на меди заключаются в том, что ее локальная депассивация, которая обуславливает появление питтингов, имеет место только в слабо щелочных растворах и при весьма положительных потенциалах [3—5]. Природные воды далеко не всегда имеют такие значения pH, а потенциалы свободной коррозии меди не превышают значений +0,2 В по стандартной водородной шкале. Даже в щелочном растворе в присутствии анионов-активаторов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{NO}_3^-$  достаточно высоких концентраций потенциал свободной коррозии меди не достигает значений потенциалов образования питтингов [6]. Однако в присутствии более сильных окислителей, чем растворенный в природной воде кислород, и при наличии на поверхности меди эффективных катодов (например,

частиц углерода) потенциал свободной коррозии меди смещается в положительную сторону и превосходит значения потенциалов питтингообразования. Так, в присутствии перекиси водорода в 0,1 М  $\text{NaHCO}_3$  + 0,25 М  $\text{NaCl}$  на меди возникают многочисленные коррозионные питтинги [5].

При анодной поляризации меди питтинговые поражения наиболее удобно изучать в щелочных растворах. В этом случае конкурентная адсорбция между гидроксид-ионами и анионами-активаторами не осложняется присутствием иных анионов. Исследования в щелочных растворах [7, 8] позволяют получить экспериментальные результаты, которые дают более глубоко понять механизм питтингообразования на меди, как в условиях свободной коррозии, так и при анодной поляризации. Изучение условий возникновения питтингов на меди в щелочных растворах в присутствии анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{NO}_3^-$  методами циклической вольтамперометрии является целью настоящего исследования.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исследуемого электрода был использован медный электрод, содержащий примеси не более 0,01 ат. %. Электрод был армирован в отвержденную эпоксидную смолу, его рабочая поверхность располагалась вертикально, и составляла 1,09 см<sup>2</sup>. Обработка электрода заключалась в зачистке на наждачной бумаге различной зерни-

тости, обезжиривании оксидом магния и полировании на замше. После каждой операции электрод промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. Растворы готовили на основе реактивов марки «х.ч.». Поляризационные исследования проводились на потенциостате П-5827М. Электродные потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода. Присутствие кислорода в растворе не приводит к существенным изменениям поляризационных характеристик меди, поэтому растворы не подвергались деаэрации.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В анодный полупериод на циклограммах для меди в щелочных растворах имеются два участка активного растворения (рис. 1, кривая 1), за которыми наблюдается резкий спад анодного тока (пики  $A_1$  и  $A_2$ ). На восходящей ветви пика  $A_1$  образуется в основном малорастворимый оксид  $Cu_2O$  и какое-то количество растворимых продуктов окисления. Согласно [9] образованию  $Cu_2O$  предшествует адсорбция гидроксид-ионов, их взаимодействие с медью с образованием  $CuOH_{адс}$  и отрыв электрона:

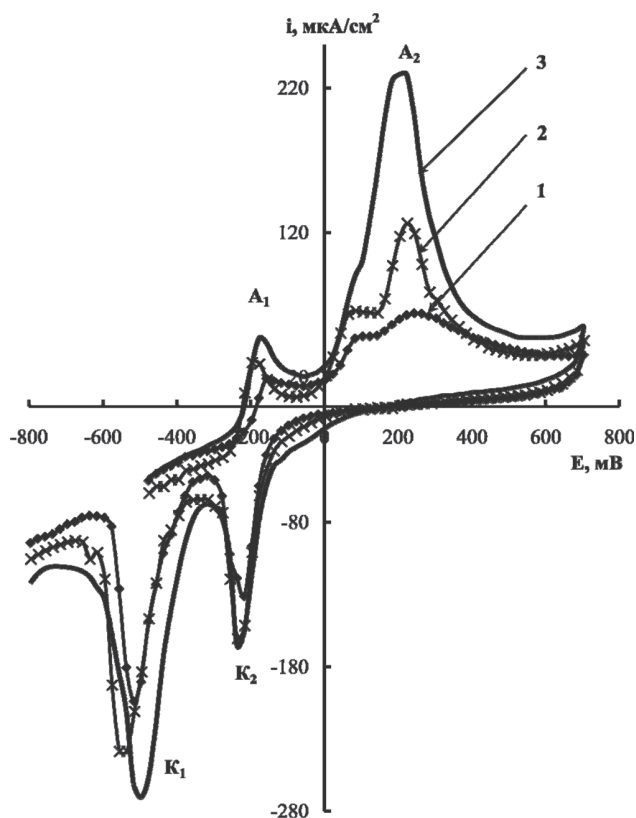
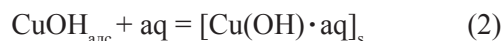
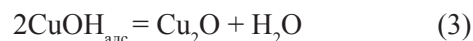


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы (0,1 В/мин)  $Cu$ -электрода в 0,1 М  $NaOH + xM NaCl$ , где  $x = 0$  (1); 0,1 (2); 0,5 М (3)

Соединение  $CuOH_{адс}$  гидратируется и растворяется в приэлектродном слое:



В дальнейшем оно может диссоциировать по основному и кислотному типам и диффундировать в объем раствора. Однако основная часть  $CuOH_{адс}$ , видимо, дегидратируется с образованием фазового оксида  $Cu_2O$ :



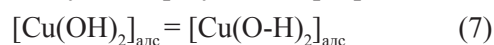
Возникающий осадок  $Cu_2O$  на поверхности меди весьма пористый и легко проницаемый для раствора, поэтому он не может быть причиной пассивации. Можно полагать, что пассивность меди является результатом изменения электронной структуры адсорбционного комплекса  $CuOH_{адс}$  при определенном анодном потенциале, что приводит к более сильному взаимодействию кислорода гидроксида и металла [10]. В результате возникает малорастворимый комплекс, который вслед за [11] будем представлять формулой  $Cu(O-H)_{адс}$ :



В пассивной области между пиками  $A_1$  и  $A_2$  комплекс  $Cu(O-H)_{адс}$  дегидратируется с образованием  $Cu_2O$  или растворяется по реакции, аналогичной (2). При потенциалах пика  $A_2$  идет доокисление  $Cu_2O$  до  $CuO$  и стадийное окисление меди по схеме:



Двухстадийное окисление металлов обычно контролируется второй стадией [12], поэтому надо думать, что анодное окисление меди на восходящей ветви пика  $A_2$  будет контролироваться стадией (6), а пассивация наступает в результате превращения:



С последним соединением могут происходить аналогичные реакции, как и с соединениями меди со степенью окисления +1. При дальнейшем увеличении анодного потенциала наступает разложение воды с выделением кислорода.

При введении в щелочные растворы анионов-активаторов  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  или  $NO_3^-$  при невысоких концентрациях происходит ускорение анодного окисления меди при потенциалах восходящих ветвей пиков  $A_1$  и  $A_2$  (рис. 2), причем наиболее значительное в присутствии хлор-ионов. При повышении концентрации анионов-активаторов при достижении определенного потенциала наблюдается резкое увеличение анодного тока (рис. 3, 4, 5). Эта активация происходит на отдельных участках по-

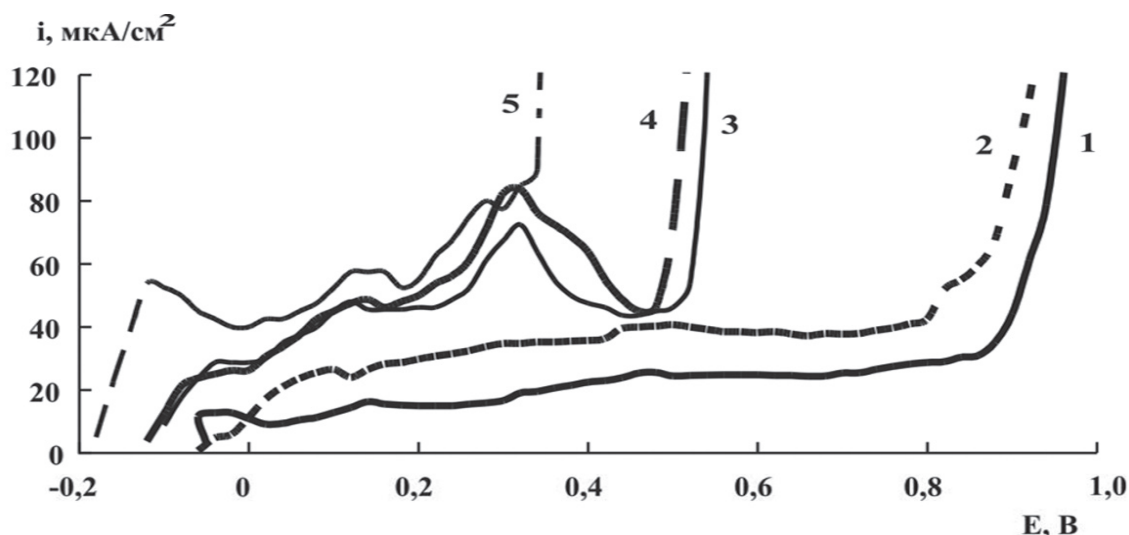


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма (0,1 В/мин) Cu-электрода в 0,01 М NaOH + 0,1 М NaCl.

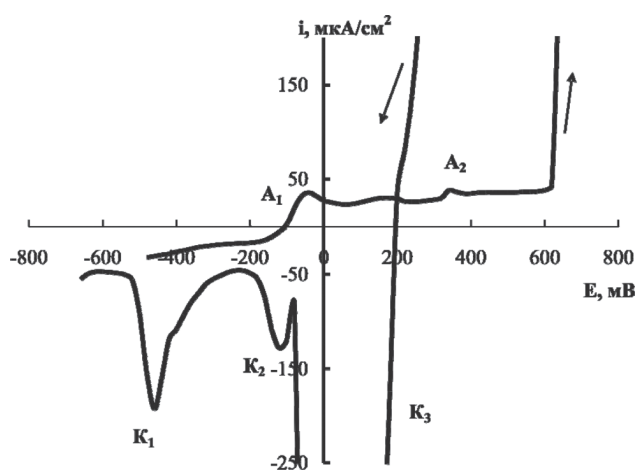


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые (0,1 В/мин) Cu-электрода в 0,01 М NaOH + xM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, где x = 0 (1); 0,01 (2); 0,1 (3); 0,25 (4); 0,75 М (5)

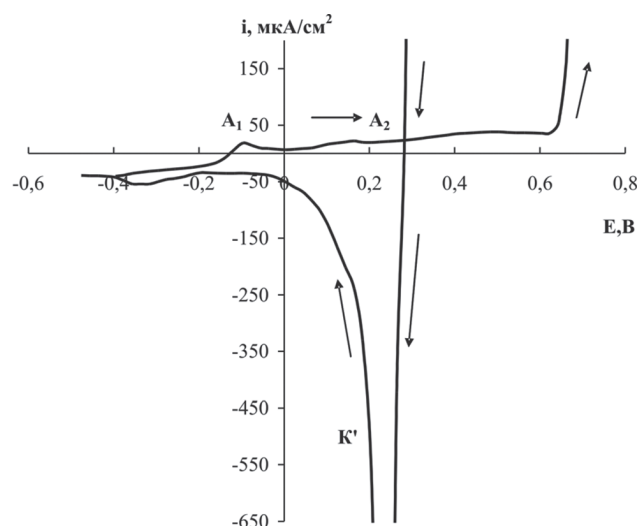
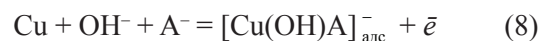


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма (0,1 В/мин) Cu-электрода в 0,01 М NaOH + 0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при естественной аэрации

верхности электрода, что приводит к питтинговым поражениям.

Ускорение анодного окисления меди при невысоких концентрациях активатора в области восходящих ветвей пиков  $A_1$  и  $A_2$  можно объяснить адсорбцией ионов-активаторов на меди и вхождением их в координационную сферу адсорбционного комплекса, в результате чего образуются смешанные адсорбционные комплексы, которые лучше растворимы [13]. Состав этих комплексов неизвестен, поэтому будем условно их представлять формулой  $[\text{Cu}(\text{OH})\text{A}]_{\text{адс}}^-$ , где  $A^-$  — анион-активатор. Согласно [10] их образование происходит в результате конкурирующей адсорбции  $\text{OH}^-$  и  $A^-$  и одновременного отрыва электрона. Условно этот про-

цесс можно представить схемой при окислении меди до +1:



А при достижении определенного потенциала из-за более сильного взаимодействия кислорода и металла происходит изменение электронной структуры этого комплекса. Так же как в [11] такой комплекс будем представлять формулой  $[\text{Cu}(\text{O}-\text{H})\text{A}]_{\text{адс}}^-$  и тогда это превращение можно записать в виде уравнения:



Именно эти комплексы блокируют активные участки поверхности электрода и приводят к пассивации меди за анодным пиком  $A_1$ . За пиком  $A_2$

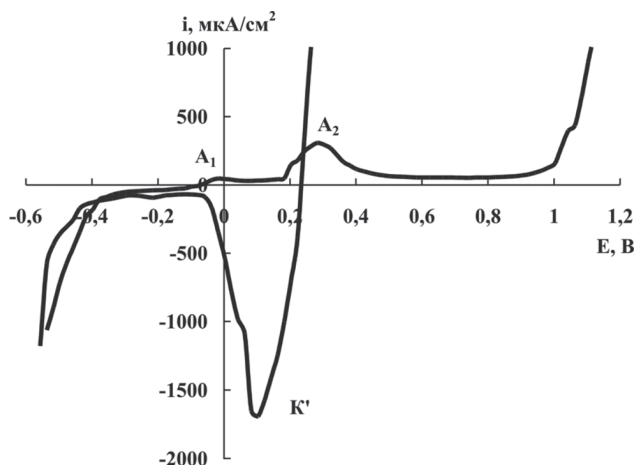
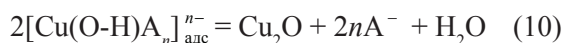


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма (0,1 В/мин) Cu-электрода в 0,1 М NaOH + 0,075 М KNO<sub>3</sub>

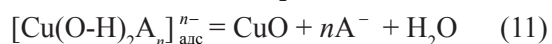
пассивация соответственно будет обусловлена адсорбционным комплексом вида  $[\text{Cu}(\text{O}-\text{H})_2\text{A}]_{\text{адс}}^-$ .

Для смешанных адсорбционных комплексов типа  $[\text{Cu}(\text{O}-\text{H})\text{A}]_{\text{адс}}^-$  и  $[\text{Cu}(\text{O}-\text{H})_2\text{A}]_{\text{адс}}^-$  присущи также все превращения, которые имеют место для гидроксидных комплексов.

Анодная поляризация за пиком  $A_1$  приводит к возрастающему взаимодействию анионов-активаторов в комплексе  $\text{Cu}(\text{O}-\text{H})\text{A}_{\text{адс}}^-$  с металлом электрода, а за пиком  $A_2$  — в комплексе  $[\text{Cu}(\text{O}-\text{H})_2\text{A}]_{\text{адс}}^-$ . Такое взаимодействие особенно увеличивается при повышении концентрации анионов-активаторов и уменьшении щелочности раствора. В конце концов, при заданном соотношении концентраций ионов гидроксида и активатора при достижении определенного электродного потенциала образуются поверхностные комплексы с повышенным содержанием анионов  $\text{A}^-$  в координационной сфере, которые легко гидратируются, переходят в раствор и распадаются. В этом случае число анионов  $\text{A}^-$  в сфере комплекса условно будем обозначать через  $n$  и тогда распад комплексов в растворе можно представить схемой:



или за анодным пиком  $A_2$ :



Анодный ток при этом резко возрастает, то есть происходит анодно-анионная депассивация электрода. При инверсии потенциала в катодном направлении активное состояние электрода сохраняется, пока потенциал электрода не достигнет значений, при которых восстанавливаются продукты окисления меди.

Особо следует заметить, что активация происходит на ограниченных участках поверхности электрода, так как основная поверхность закрыта оксидами, образовавшимися в результате анодного окисления меди. Окисление меди с образованием приводит к подкислению анодного пространства. В виду того, что оно происходит глубоко в порах осадка, то раствор в них подкисляется. Из-за этого подкисления становится возможным существование оксидов меди и солей меди с анионами-активаторами. Анодная поляризация обуславливает также миграцию анионов-активаторов в пространстве поры, на дне которой в это время образуется питтинг. Концентрация анионов-активаторов в пространстве питтингов может достигать высоких значений. Может быть даже пересыщение раствора и выпадение солей меди с анионами-активаторами. В случае присутствия в растворе хлорид-ионов образуется соль  $\text{CuCl}$ , которая неоднократно наблюдалась в пространстве питтингов [14] и фиксировалась рентгено-спектральными методами [14]. В катодные полупериоды снятия циклограмм на меди в растворах, содержащих анионы-активаторы, наблюдаются катодные пики  $K_2$  и  $K_1$ , при тех же потенциалах, при которых эти пики имеют место и в чисто-щелочных растворах. Это говорит о том, что в одном и другом случаях при потенциалах этих пиков происходит реакция восстановления соответственно  $\text{CuO}$  до  $\text{Cu}_2\text{O}$  и затем  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{Cu}$ . Катодные пики  $K_3$  соответствуют восстановлению солей меди с анионами-активаторами (рис. 3—5).

Локальная активация меди в щелочных растворах в присутствии анионов-активаторов наблюдается обычно при потенциалах за вторым анодным пиком (рис. 2), но она может быть и при потенциалах между первым и вторым пиком при низкой щелочности и высокой концентрации анионов-активаторов. В первом случае в результате реакции (11) образуется оксид  $\text{CuO}$ , который при потенциалах пика  $K_2$  восстанавливается до  $\text{Cu}_2\text{O}$ . На рис. 3 этот пик отчетливо наблюдается. Катодный пик  $K_1$  соответствует восстановлению  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{Cu}$ , но его заряд заметно превосходит катодный заряд при пике  $K_2$ , следовательно, при потенциалах пика  $K_1$  восстанавливается не только  $\text{CuO}$ , но  $\text{Cu}_2\text{O}$ , который образовался в активном состоянии после инверсии потенциала за значением потенциала депассивации.

Катодный пик  $K_3$ , видимо, обусловлен восстановлением  $\text{CuCl}$ , наличие которого в осадке на медном электроде при локальной депассивации

было подтверждено в [14], а также в осадках внутри питтингов, возникших при свободной коррозии. Окисление меди до +1 возможно только при потенциалах, меньших, чем потенциалы пика  $A_2$ , поэтому следует считать, что образование  $\text{CuCl}$  идет при потенциалах между пиками  $A_1$  и  $A_2$  в условиях локальной депассивации при обратной развертке потенциала.

В щелочном растворе термодинамически возможно существование только оксидов меди, поэтому появление в осадке на меди при локальной депассивации одновременно  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuCl}$  возможно только при уменьшении рН раствора. Оно, действительно, возможно вначале в глубине пор, а затем внутри питтингов из-за того, что анодное окисление меди идет с образованием оксидов или гидроксидов. Расчет показывает равновесное сосуществование  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuCl}$  при концентрации хлор-ионов, равной 0,1 М, может быть при рН 4,7.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в щелочные растворы анионов-активаторов при невысоких концентрациях (<0,1 М) приводит к облегчению анодного окисления меди при потенциалах восходящих ветвей анодных пиков циклограммы. Этот эффект связан с внедрением анионов в координационную сферу адсорбционных комплексов типа  $\text{CuOH}_{\text{адс}}$  или  $[\text{Cu}(\text{O}-\text{H})_2]_{\text{адс}}$  с образованием комплексов типа  $[\text{Cu}(\text{OH})\text{A}]_{\text{адс}}^-$  и  $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{A}]_{\text{адс}}^-$ , но это лишь ускоряет активное анодное окисление, но не приводит к локализации разрушения в виде питтингов. Локальная депассивация и соответственно питтинговые разрушения возникают только тогда, когда медь запассивирована за счет образования блокирующих адсорбционных комплексов типа  $[\text{Cu}(\text{O}-\text{H})\text{A}]_{\text{адс}}^-$  или  $[\text{Cu}(\text{O}-\text{H})_2\text{A}]_{\text{адс}}^-$ . При каждом соотношении щелочности раствора и содержания в нем анионов-активаторов имеется определенный потенциал депассивации, при котором концентрация анионов-активаторов в координационной сфере блокирующего комплекса становится столь велика, что он становится весьма гидрофильным, в результате переходит в раствор, а затем и распадается. Полученные данные указывают, что анодно-анионная депассивация меди происходит не за счет нуклеофильного замещения ионов гидроксида в адсорбционном комплексе  $\text{CuOH}_{\text{адс}}$ , как это полагали в [15], а за счет дополнительной адсорбции анионов-активаторов при потенциалах пассивного состояния, увеличения их растворимости и последующего разрушения. В

виду того, что потенциал депассивации меди является характеристической величиной, то представления о том, что локальная активация и образование питтингов обусловлены миграцией и диффузией анионов-активаторов через пленку оксидов к поверхности меди не выдерживают критики [16]. Действительно, если бы локальная депассивация вызывалась проникновением анионов-активаторов через пленку оксидов, то она должна наблюдаться при любых потенциалах пассивного состояния и только время ее появления зависело бы от значений этих потенциалов.

Потенциалы депассивации меди в щелочных растворах весьма положительны, хотя заметно зависят от изменения соотношения рН и концентрации анионов-активаторов. Чаще всего их значения находятся в пределах от 0,70 до 0,95 В. Такие значения потенциалов при свободной коррозии меди с кислородной деполяризацией достигаются весьма редко. Это может быть только при насыщении коррозионной среды чистым кислородом и высокой скорости ее движения. В присутствии более сильных окислителей и особенно при повышенной их концентрации (например, в присутствии перекиси водорода) потенциалы свободной коррозии меди не только достигают значений потенциалов локальной депассивации, но и превосходят их. В этих случаях питтинги на поверхности меди многочисленны и скорость коррозии меди в них достигает 0,072 мм/час.

Появление питтингов на меди в щелочных растворах с анионами-активаторами можно также ожидать в случае контакта меди с электроположительными металлами, и под действием блуждающих токов. Работа поддержана грантом РФФИ № проекта 06-03-32274-а.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pourbaix M.* Conf. Of localized corr. Williamsburg. 1971. P. 12—33.
2. *Pourbaix M.* // J. Electrochem. Soc. 1976. № 2. P. 25—36.
3. *Кузнецов Ю.И.* // Защита металлов. 1987. № 5. С. 739—747.
4. *Gennaro de Chialvo M.R., Salvarezza R.C., Vasques M.V., Arvia A.J.* // J. Electrochem. Acta. 1985. P. 1501—1511.
5. *Ушакова Е.Ю., Тутукина Н.М., Маршаков И.К.* // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 934—939.
6. *Ушакова Е. Ю., Тутукина Н.М., Маршаков И.К.* // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 940—944.
7. *Маршаков И.К., Волкова Л.Е., Тутукина Н.М.* // Конденсированные среды и межфазные границы, 2006. Т. 8. № 1. С. 36—41.

8. *Маршаков И.К., Лесных Н.Н., Тутукина Н.М., Волкова Л.Е.* // Конденсированные среды и межфазные границы, 2007. Т. 9. № 2. С. 136—141.

9. *Маршаков И.К., Волкова Л.Е., Тутукина Н.М.* // Конденсированные среды и межфазные границы, 2005. Т.7. № 4. С. 417—423.

10. *Кабанов Б.Н.* Электрохимия металлов и адсорбция / Б.Н. Кабанов. М.: Наука, 1966. — 222 с.

11. *Скорчеллетти В.В.* Теоретические основы коррозии металлов / В.В. Скорчеллетти. Л.: Химия, 1979. — 264 с.

12. *Лосев В.В.* Итоги науки. Электрохимия. М. ВINITI. 1971. Т. 6. С. 65—164.

13. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии / Б. В. Некрасов. М.: Химия, 1967. — 400 с.

14. *Drogowska M., Brossard L., Menard H.* // Corrosion. 1987. V. 43. № 9. P. 549—552.

15. *Кузнецов Ю.И.* // Защита металлов. 1987. № 5. С. 739—747.

16. *Sato N.* // Proceed. on the Symposium of Passivity and its Breakdown, N.-J., USA, 1998. V. 97. № 26. P. 1—14.

---

**Лесных Наталья Николаевна** — аспирант 2 г/о кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел. (4732) 208-538, e-mail: NNLesnykh@mail.ru

**Тутукина Нина Михайловна** — ассистент кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел. (4732) 208-538

**Котенева Татьяна Сергеевна** — студентка 5 г/о химического факультета Воронежского государственного университета; тел. (4732) 208-538

**Маршаков Игорь Кириллович** — профессор кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел. (4732) 208-538

**Lesnykh Natalia N.** — post graduated student, chemical faculty, the chair of physical chemistry; tel.: (4732) 208-538, e-mail: NNLesnykh@mail.ru

**Tutukina Nina M.** — assistant of the chair of physical chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-538

**Koteneva Tatiana S.** — student, chemical faculty, the chain of physical chemistry; tel.: (4732) 208-538

**Marshakov Igor K.** — professor of the chair of physical chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-538