

В.Н. С ТАЦЮК, Л.А. ФОГЕЛЬ, Ж.Ж. ТИЛЕПБЕРГЕН, О. АХМЕТ

ВЛИЯНИЕ НИТРИЛТРИМЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ НА ЛАТУННОМ И МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДАХ

В статье представлены экспериментальные данные по электродным процессам, протекающим на латунном и медном электродах в растворе сульфата натрия с концентрацией нитрилтриметиленфосфоновой кислоты (НТФ). Установлена различная электрохимическая активность продуктов анодных реакций на медном и латунном электродах.

Использование ингибиторов разной природы является наиболее экологическим и легко реализуемым способом защиты охлаждающих оборотных систем от коррозии и накипеобразования. В последнее время широко используются фосфорсодержащие комплексоны и комплексонаты ионов металлов на их основе, которые обладают антинакипными и антикоррозионными свойствами по отношению к черным металлам [1]. Однако использование этих ингибиторов, предотвращающих коррозионные процессы и накипеобразование на сплавах цветных металлов, в частности, латуни, используемой в качестве конструкционного материала в теплообменной аппаратуре, изучено недостаточно [2]. Гравиметрические испытания на латунных подложках в растворах, содержащих НТФ, позволили установить, что на поверхности этих подложек образуется плотная тонкая пленка. Наличие этой пленки приводит к замедлению коррозионных процессов на латунных подложках в растворах, содержащих небольшие концентрации НТФ. С ростом концентрации НТФ защитная пленка растворяется. Сведения о реакционной способности пленок, которые, очевидно, следует рассматривать в качестве продуктов коррозии, образующихся в результате протекания сопряженных катодных и анодных реакций на латунной подложке, могут быть получены с помощью электрохимических методов. Наиболее информативными в этом отношении являются циклические вольтамперные кривые, сочетающие катодную и анодную поляризацию латунного электрода.

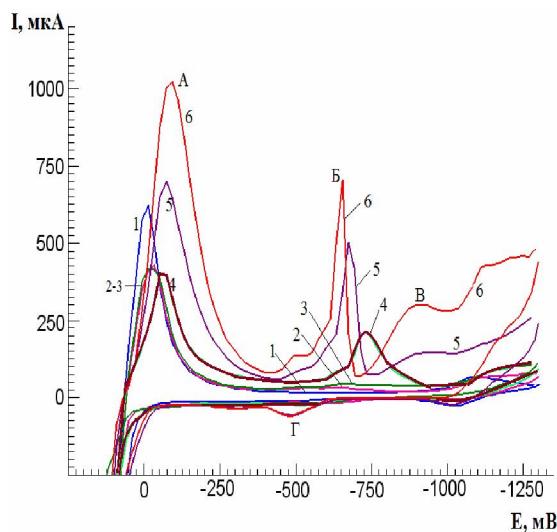


Рис.1. Циклические вольтамперные кривые на латунном электроде в растворе $0,3\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (кривая 1) в присутствии разных концентраций НТФ (M): 1- 0; 2- $3,9 \cdot 10^{-4}$; 3- $1,3 \cdot 10^{-3}$; 4- $3,2 \cdot 10^{-3}$; 5- $8,5 \cdot 10^{-3}$; 6- $1,7 \cdot 10^{-2}$

Электрохимические исследования проводили на потенциостате ACM GILLAC (Великобритания) в герметичной ячейке при 25°C . Рабочими электродами служили медный и латунный дисковые электроды с видимой поверхностью $0,28\text{ cm}^2$ и $0,08\text{ cm}^2$ соответственно. Вспомогательным электродом был платиновый электрод с поверхностью 2 cm^2 . В качестве электрода сравнения ис-

пользовали хлорсеребряный электрод с потенциалом 196 мВ относительно водородного электрода. Электрохимические измерения проводили в растворах 0,3 М Na_2SO_4 с разной концентрацией нитроприметиленфосфоновой кислоты (НТФ). На рис. 1 (кривые 1-6) представлены циклические вольтамперные кривые для латунного электрода в растворе 0,3 М Na_2SO_4 в присутствии НТФ.

Вольтамперные кривые фиксировали от начального потенциала (E_h) 0,5 В до потенциала -1,3 В с последующим изменением направления развертки. Согласно рис.1 в отсутствии НТФ на катодных вольтамперных кривых наблюдается единственный максимум (А) при $E = -0,025$ В. Наличие в исследуемом растворе НТФ с концентрацией от $3,9 \cdot 10^{-4}$ до $3,2 \cdot 10^{-3}$ М вызывает уменьшение тока этого максимума со смещением потенциала в область более отрицательных значений. Однако при более высоких концентрациях НТФ величина тока максимума (А) увеличивается (кривые 5,6). В области потенциалов от -0,6 до -0,75 В на катодной части циклических вольтамперных кривых в исследуемом интервале концентраций НТФ наблюдается четко выраженный максимум (Б) при потенциале $E = -0,76$ В. Следует отметить, что с увеличением концентрации НТФ потенциал максимума (Б) смещается в область более положительных значений, а величина его тока увеличивается. Это хорошо видно из зависимости изменения величины тока максимума (Б) от концентрации НТФ, представленной на рис. 2. При концентрации НТФ большие $3,2 \cdot 10^{-3}$ в области потенциалов -0,8÷1,3 В на катодных кривых наблюдается сложная волна (В), состоящая из двух волн. Каждая из них увеличивается с ростом концентрации НТФ (рис. 1, кривые 5,6). На анодных кривых при потенциалах близких к 0,5 В наблюдается небольшой максимум (Г), обусловленной электроокислением продуктов восстановления, образовавшихся на латунном электроде.

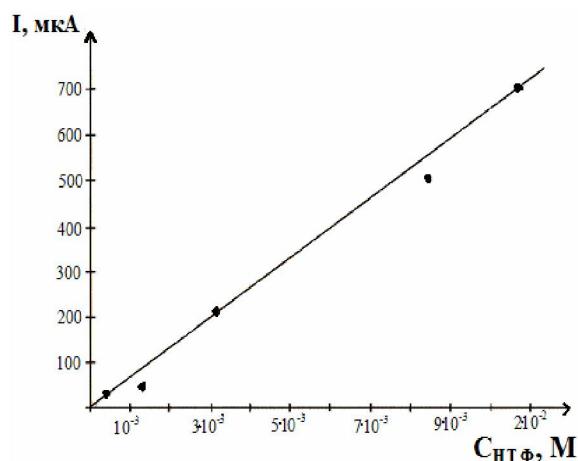


Рис.2. Зависимость тока максимума (Б), полученного на латунном электроде, от концентрации НТФ

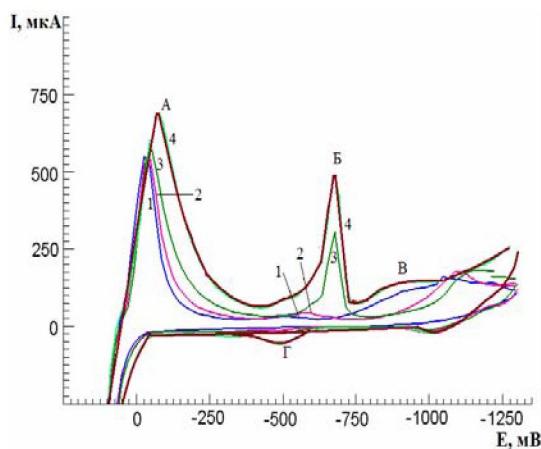


Рис. 3. Вольтамперные кривые латунного электрода в растворе 0,3 М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8,5 \cdot 10^{-3}$ М НТФ при постоянном начальном потенциале $E_h = 0,5$ В и разном времени выдерживания (сек.):
1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80; 5 – 100; 6 – 120

Величина тока максимума (B) зависит от времени выдерживания латунного электрода при постоянном значении начального потенциала E_h . На рис. 3 приведены циклические вольтамперные кривые, полученные на латунном электроде от начального потенциала $E_h = 0,5$ В до $-1,3$ В с последующим реверсом развертки потенциала до $+0,5$ В в растворе $0,3$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8,5 \cdot 10^{-3}$ М НТФ при изменении времени предварительного выдерживания латунного электрода при начальном потенциале от 20 до 120 с.

Величина тока максимума (B) зависит от времени выдерживания латунного электрода при постоянном значении начального потенциала E_h . На рис. 3 приведены циклические вольтамперные кривые, полученные на латунном электроде от начального потенциала $E_h = 0,5$ В до $-1,3$ В с последующим реверсом развертки потенциала до $+0,5$ В в растворе $0,3$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8,5 \cdot 10^{-3}$ М НТФ при изменении времени предварительного выдерживания латунного электрода при начальном потенциале от 20 до 120 с.

Согласно рис. 3 с увеличением времени выдерживания латунного электрода в исследуемом растворе величина тока максимума (B) увеличивается (кривые 1-6). Изменения величины тока максимума (B) от времени выдерживания при $E_h = 0,5$ В представлено на рис. 4.

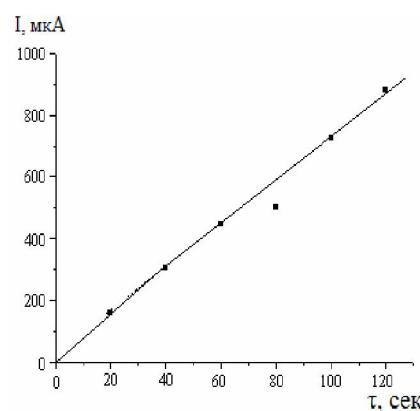


Рис. 4. Зависимость величины максимума (B) от времени выдерживания латунного электрода при $E_h = 0,5$ В

Величина тока максимума (B) зависит также от значения начального потенциала E_h . Это хорошо видно из рис. 5, на котором представлены циклические катодно-анодные вольтамперные кривые при разных значениях начального потенциала от 0,2 до 0,5 В и постоянном времени выдерживания 60 сек.

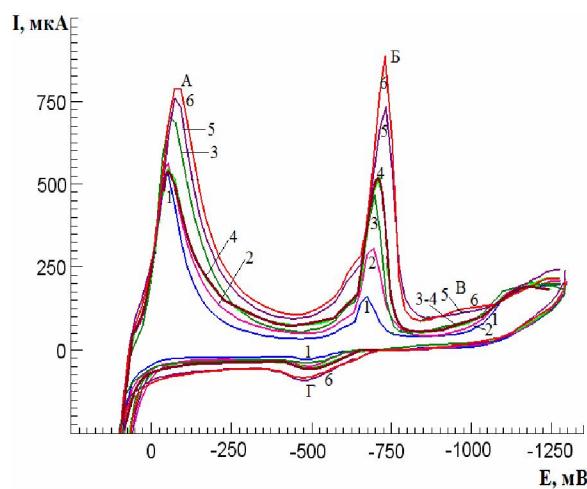


Рис. 5. Циклические вольтамперные кривые латунного электрода в растворе $0,3$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8,5 \cdot 10^{-3}$ М НТФ, полученные при разных значениях начального потенциала E_h . (B): 1- 0,2; 2- 0,3; 3- 0,4; 4-0,5;

При снятии вольтамперных кривых от начального потенциала 0,2 В максимум (Б) на вольтамперных кривых практически не наблюдается (рис. 3, кривая 1). Появление этого максимума наблюдается при снятии вольтамперных кривых от потенциалов более положительных, чем 0,3 В (рис. 3, кривые 3,4). Изменение величины тока максимума (Б) от начального потенциала при постоянном временем выдерживания представлено на рис. 6, из которого следует, что при смещении E_h в область более положительных потенциалов величина тока максимума (Б) растет.

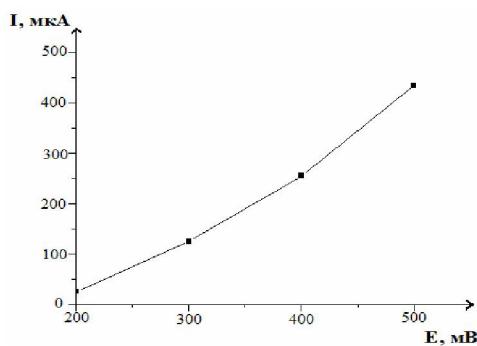


Рис.6. Зависимость величины тока максимума (Б), полученного на латунном электроде, от величины начального потенциала

В процессе циклирования (последовательного снятия катодных и анодных кривых) без обновления поверхности латунного электрода в интервале потенциалов от 0,5 до -1,3 В в растворе 0,3 М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8,5 \cdot 10^{-3}$ М НТФ на катодных вольтамперных кривых происходят существенные изменения для максимумов (А, Б, В) (рис.7).

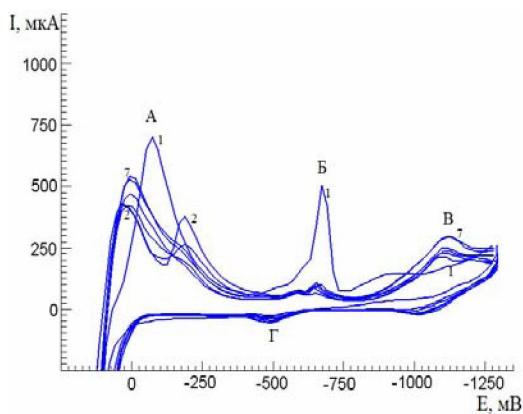


Рис. 7. Циклические вольтамперные кривые на латунном электроде в растворе 0,3 М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8,5 \cdot 10^{-3}$ М НТФ на обновленной поверхности электрода (кривая 1) и без ее обновления (кривые 2-7) в интервале потенциалов от 0,5 до -1,3 В

При снятии вольтамперных кривых на обновленной поверхности латунного электрода (кривая 1) в исследуемом растворе наблюдается два четко выраженных максимума (А) и (Б). В том случае, когда поверхность электрода не подвергается обновлению вместо максимума (А) на вольтамперных кривых появляются два максимума при $E_1 \approx 0,05$ В и $E_2 \approx -0,2$ В. В этих же условиях величина тока максимума (Б) существенно уменьшается без видимого изменения потенциала, тогда как для пологого максимума (В) величина тока увеличивается со смещением потенциала в область более положительных значений. На анодных вольтамперных кривых величина тока максимума (Г) и значение его потенциала изменяются незначительно. Последующее циклирование латунного электрода (рис. 7, кривые 2-7) в основном сказывается на кривых в области потенциалов максимума (А). Согласно рис. 7 (кривая 2) максимум при $E_1 = 0,05$ В увеличивается, смещаясь в область более отрицательных потенциалов, тогда как максимум с потенциалом $E_2 \approx -0,2$ В практически исчезает. С

ростом числа циклов (рис.7, кривые 3-7) величина тока и потенциал небольшого максимума (Б) практически не меняется, совпадая максимумом на кривой 2. Незначительное увеличение тока в процессе циклизации имеет место в области потенциалов пологого максимума (В).

Особый интерес представляют вольтамперные кривые полученных для электродов, материал которых входит в составную часть сплава. В этой связи нами получены циклические вольтамперные кривые на медном электроде в растворе $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ M НТФ}$ в интервале потенциалов от $+0,5$ до $-1,3$ В (рис. 8).

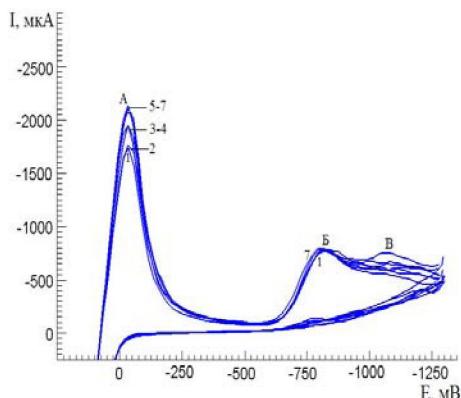


Рис. 8. Циклические вольтамперные кривые на медном электроде в растворе $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ M НТФ}$ на обновленной поверхности электрода (кривая 1) и без ее обновления (кривая 2-7) в интервале потенциалов от $0,5$ до $-1,3$ В

Как следует из сопоставления рис. 7 и 8 существенное отличие циклических вольтамперных кривых, полученных на латунном и медном электродах в исследуемых растворах в большей мере проявляется на катодной части вольтамперных кривых. Так, в отличии от латунного электрода на медном электроде не наблюдается существенной трансформации максимумов (А) и (Б) в процессе циклизации. Основной причиной наблюданного отличия в поведении медного и латунного электродов является разная электрохимическая активность, как продуктов ионизации этих электродов, так и продуктов их катодного восстановления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дятлова Н.М., Тёмкина В.Я. Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. Москва: Химия, 1988. 539 с.
2. Кузнецов Ю.И., Исаев В.А. О влиянии фосфонатов на коррозию латуни в жесткой воде // Ж.П.Х. 1987. Т. 60. № 12. С. 2645-2648.

B.N. Staçyuk, L.A. Fogel, Ж.Ж. Tilepbergen, O. Ahmet

ЛАТУНДЫ ЖӘНЕ МЫС ЭЛЕКТРОДТАРЫНДАҒЫ ЭЛЕКТРОДДЫ РЕАКЦИЯЛАРЫНА НИТРИЛТРИМЕТИЛЕНФОСФЕН ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ ӘСЕРІ

Мақалада нитрилометил қышқылының (НТФ) әртүрлі концентрациясымен, натрий сульфат ерітіндісіндегі латунды және мыс электродтарында жүретін электроддты процестердің тәжірибелік мәліметтері көрсетілген. Латунды және мыс электродтарында анодты реакциялардың әртүрлі электрохимиялық белсенділігі анықталды.

V.N. Statsjuk, L.A. Fogel, G.G. Tilepbergen, O. Ahmet

INFLUENCE OF NITRILTRIMETILENPHOSPHONIC ACID ON ELECTRODE REACTIONS OF BRASS AND COPPER ELECTRODES

In article experimental data of the electrode processes on brass and copper electrodes in a solution of sodium sulphate with different concentration of nitriltrimetenphosphonic acid (НТФ) are presented. Various electrochemical activity of anode reactions products on copper and brass electrodes are established.