

УДК 620.197.3

Коррозия меди в растворах лимонной кислоты*

Я.Г. Авдеев,^{1*} К.Л. Анфилов² и Ю.И. Кузнецов¹

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071,

²Калужский филиал федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Московский
государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный
исследовательский университет)», ул. Баженова. 2, Калуга, 248000.

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Аннотация

Изучена коррозия меди в свободно аэрируемых растворах лимонной кислоты ($C_6H_8O_7$) при $20 \pm 2^\circ C$. Скорость коррозии меди в таких растворах существенно не зависит от длительности контакта меди с агрессивной средой (1–20 сут.) и концентрации $C_6H_8O_7$ (0,001–2 М) в ней. Агрессивность растворов $C_6H_8O_7$ в отношении меди усиливается при переходе от статических сред к средам, перемешиваемым магнитной мешалкой. Агрессивность растворов $C_6H_8O_7$ в отношении металлической меди также повышает наличие в них продукта коррозии – катионов $Cu(II)$. Этот эффект особенно заметен при контакте её с коррозионной средой, перемешиваемой магнитной мешалкой. Для защиты меди в свободно аэрируемых растворах $C_6H_8O_7$ рекомендовано производное триазола – ингибитор ИФХАН-92. Эффективность этого ингибитора существенно не зависит от длительности контакта металла с агрессивной средой, содержания в ней $C_6H_8O_7$, и гидродинамических характеристик раствора. Важным свойством ИФХАН-92 является сохранение им защитного действия в отношении металлической меди даже в случае накопления в коррозионной среде катионов $Cu(II)$, что проявляется не только в статических, но и динамических средах. Зависимость скорости коррозии меди от интенсивности перемешивания коррозионной среды в свободно аэрируемых растворах 2 М $C_6H_8O_7$ и 2 М $C_6H_8O_7 + 0,05$ М $Cu(II)$ в отсутствии и присутствии ингибитора коррозии описывается уравнением $k = a + b \cdot n^{1/2}$, где a и b – эмпирические параметры, n – частота вращения магнитной мешалки. Добавки ИФХАН-92 снижают параметры a и b этого уравнения.

Ключевые слова: коррозия, ингибиторы коррозии, медь, лимонная кислота, катионы меди (II), триазол.

Поступила в редакцию 11.12.2023 г.; После доработки 11.12.2023 г.; Принята к публикации 11.12.2023 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-151-165](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-151-165)

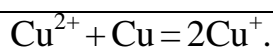
* Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2022–2024 гг): «Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления» (регистрационный номер в ЕГИСУ 122011300078-1, инвентарный номер FFZS-2022-0013).

Введение

Наряду с растворами соляной и серной кислот, растворы лимонной кислоты являются технологическими жидкостями для удаления с поверхности металлов минеральных загрязнений и продуктов коррозии [1]. Преимуществом лимонной кислоты ($C_6H_8O_7$), по сравнению с растворами HCl и H_2SO_4 , является ее низкая коррозионная агрессивность в отношении важнейших конструкционных материалов – сталей, что позволяет использовать их при промышленной эксплуатации, в отличие от неорганических кислот, без дополнительной ингибиторной защиты [2]. Часто контактирующее с растворами кислот технологическое оборудование частично или полностью изготавливается из меди или сплавов на ее основе. Коррозионная стойкость меди в растворах HCl и H_2SO_4 , а также возможность ее ингибиторной защиты в этих средах широко обсуждается [3–15]. Часто для защиты меди в растворах кислот применяют производные триазолов [16–24]. Напротив вопрос устойчивости меди в растворах $C_6H_8O_7$ и возможные пути ее противокоррозионной защиты в доступной нам литературе редко освещаются [25–28]. Выполненные нами ранее исследования по коррозионной устойчивости низкоуглеродистой стали в растворах $C_6H_8O_7$ показали возможность ее эффективной защиты в этой среде композициями на основе производного триазола – ингибитора ИФХАН-92 [29]. ИФХАН-92 проявил себя как хороший замедлитель коррозии меди в растворах уксусной кислоты [30]. Полученный результат позволяет надеяться, что его применение также позволит обеспечить эффективную защиту меди в растворах $C_6H_8O_7$.

Необходимо оговориться, что непосредственная реакция металлической меди с лимонной кислотой невозможна. На это указывает анализ диаграммы Пурбе для системы $Cu-H_2O$ –цитрат анионы (Рисунок 1) [31]. Нижний предел устойчивости воды лежит в области потенциалов ниже границы устойчивости металлической меди. При таком расположении границы устойчивости меди отсутствует область, где одновременно термодинамически неустойчиво ее металлическое состояние, но устойчив газобразный водород. Отсутствие такой области на диаграмме указывает на термодинамическую невозможность реакции металлической меди с водной средой с выделением газобразного водорода. Напротив, при потенциалах, выше граница устойчивости металлической меди, но ниже верхнего предела устойчивости воды, термодинамически неустойчивы металл и молекулярный кислород. Как результат, для металлической меди, находящейся в водной среде, содержащей растворенный молекулярный кислород, возможно их взаимодействие. В кислых средах для системы $Cu-H_2O$ –цитрат анионы такое взаимодействие будет приводить к образованию цитрата $Cu(II)$ или цитратных комплексов катиона $Cu(II)$.

Таким образом, коррозия меди будет протекать лишь при наличии в коррозионной среде растворенного атмосферного кислорода, который будет выступать в роли ее окислителя. Логично предположить многостадийность такого коррозионного процесса. Важно отметить, что конечные продукты коррозии – растворимые соединения $Cu(II)$ также будут участвовать в разрушении металла. При накоплении соединений $Cu(II)$ в растворе становится возможной их реакция с металлической медью [32]:



В свою очередь, образующиеся соединения Cu(I) в растворе будут обратно окисляться кислородом до катионов Cu(II). В целом такой эффект со временем должен привести к ускорению коррозии меди. Известно, что в растворах кислот, содержащих дополнительные окислители (кислород, катионы металлов), участие последних в коррозионном процессе металла связано с растормаживанием ими катодного процесса. При этом восстановление таких дополнительных окислителей происходит с диффузионным контролем [33]. Поскольку в рассматриваемой нами коррозионной системе окислителями является кислород и катионы Cu(II) можно сделать предположение, что в целом коррозия будет реализовываться с диффузионным контролем, а его скорость должна зависеть от гидродинамических параметров коррозионной среды.

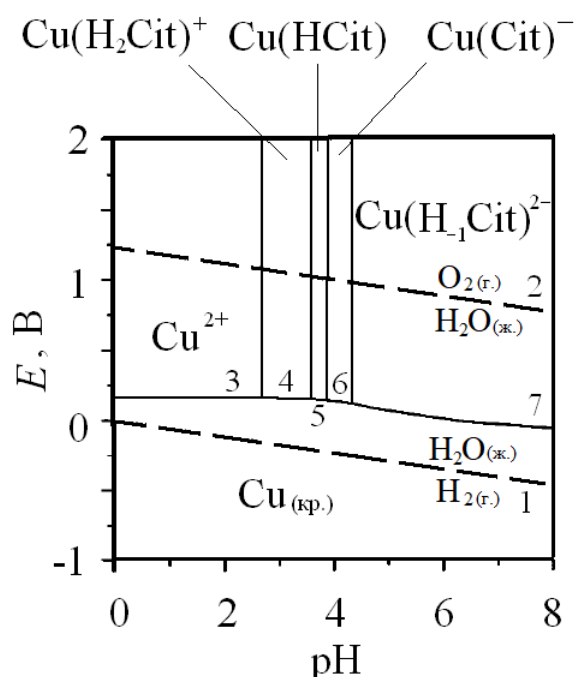


Рисунок 1. Фрагмент E – pH диаграммы системы $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}-0,1 \text{ M}$ цитрат анионы при 25°C и $101,3 \text{ кПа}$ общего давления [31]. Твердой фазой является металлическая медь. Поля устойчивости приводятся для случая, когда активная концентрация растворенной меди составляет 10^{-6} моль/л. 1 – нижний предел устойчивости воды; 2 – верхний предел устойчивости воды; 3, 4, 5, 6, 7 – граница устойчивости металлической меди, находящейся в равновесии с ее растворимыми соединениями. Лимонная кислота $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)-\text{H}_3\text{Cit}$, цитрат анион $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-})-\text{Cit}$.

В связи со сказанным выше, представляется целесообразным изучить закономерности коррозии меди в растворах $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, а также рассмотреть возможность ее ингибиторной защиты. В качестве ингибитора коррозии кроме ИФХАН-92, для сравнения с ним, исследовано промышленно выпускаемое катионное поверхностно-активное вещество – катамин АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}^-$, где $n=10-18$). В исследуемой среде будет оценено влияние на коррозию меди длительности испытаний, концентрации $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, наличия продукта коррозии –

катионов Cu(II), добавок ингибиторов коррозии и конвективного фактора.

Методика эксперимента

Скорость коррозии меди М1 (состав, % масс.: до 0,005 Fe; до 0,002 Ni; до 0,004 S; до 0,002 As; до 0,005 Pb; до 0,004 Zn; до 0,05 O; до 0,002 Sb; до 0,001 Bi; до 0,002 Sn; остальное Cu (99,90)) в растворах $C_6H_8O_7$ определяли по потере массы образцов (не менее трех образцов на точку) размером $50,0 \times 30,0 \times 1,0$ мм из расчета 165 мл раствора кислоты на образец при температуре $t = 20 \pm 2^\circ C$. Перед опытом образцы зачищали наждачной бумагой (Р 600) и обезжиривали ацетоном. Продолжительность опытов – 1–20 сут.

Влияние конвективного фактора на скорость коррозии меди изучали в перемешиваемых магнитной мешалкой растворах $C_6H_8O_7$, при частоте ее вращения $n = 0, 250, 420$ и 750 об./мин. Эффективность ингибиторов оценивали по величинам степени защиты $Z = [(k_0 - k_{ин})/k_0] \cdot 100\%$, где k_0 и $k_{ин}$ – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой.

Для приготовления растворов использовали $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (ГОСТ 908-2004) и дистиллированную воду. Базовая концентрация ИФХАН-92 и катамина АБ– $C_{ин} = 0,5$ mM. Из-за низкой растворимости ИФХАН-92 в растворах $C_6H_8O_7$ его вводили в виде этанольного раствора.

Растворы цитрата меди (II) получали реакцией основного карбоната меди (II) с $C_6H_8O_7$. Основной карбонат меди (II) получали осаждением из раствора сульфата меди (II) (ч.) гидрокарбонатом натрия (х.ч.) с длительной отмывкой осадка дистиллированной водой.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Коррозия меди в $0,5$ M $C_6H_8O_7$ происходит относительно медленно (таблица 1). При этом в ходе длительных коррозионных испытаний (20 сут.) массопотеря образцов (Δm) достигает существенной величины – 30 г/м². Средняя скорость коррозии меди k слабо зависит от длительности экспонирования металлических образцов в коррозионной среде. Максимальная величина k получена по результатам 1, 2 и 13 сут. испытаний $0,071$ г/(м²·ч). Содержание $C_6H_8O_7$ в растворе слабо влияет на k меди (таблица 2). Полученный результат хорошо согласуется с тем, что в исследуемой коррозионной среде медь окисляется растворенным в ней кислородом воздуха, содержание которого в этих растворах близкое, а не лимонной кислотой. Накопление в коррозионной среде соединений меди (II) несколько снижает ее агрессивность (таблица 3). Так, в присутствии $0,05$ M Cu(II) значение k меди снижается в 1,2 раза.

Обсуждаемые выше результаты по коррозии меди в растворах $C_6H_8O_7$ относятся к статическим условиям, редко реализуемым в производственных условиях. Чаще металлы контактируют с потоком агрессивной среды. В случае, когда коррозионный процесс контролируется диффузионными ограничениями, это может приводить к существенному ускорению разрушения металла.

Таблица 1. Влияние времени экспозиции образцов меди в 0,5 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) на их массопотери (Δm), скорость коррозии (k) и степень защиты металла ингибитором (Z).

Параметр коррозионного процесса	Время экспозиции, сут					
	1	2	4	8	13	20
Без ингибитора						
Δm , г/м ²	1,7	3,4	5,9	13	22	30
k , г/(м ² ·ч)	0,071	0,071	0,061	0,068	0,071	0,063
0,5 мМ катамина АБ						
Δm , г/м ²	0,89	1,0	1,6	2,2	4,3	5,7
k , г/(м ² ·ч)	0,037	0,021	0,017	0,011	0,014	0,012
Z , %	47,6	70,6	72,9	83,1	80,5	81,0
0,5 мМ ИФХАН-92						
Δm , г/м ²	0,33	0,56	0,93	1,6	3,2	4,5
k , г/(м ² ·ч)	0,014	0,012	0,010	0,008	0,010	0,009
Z , %	80,6	83,5	84,2	87,7	85,5	85,0
1 мМ ИФХАН-92						
Δm , г/м ²	–	–	–	1,2	–	3,3
k , г/(м ² ·ч)	–	–	–	0,006	–	0,007
Z , %	–	–	–	91,2	–	88,8
5 мМ ИФХАН-92						
Δm , г/м ²	–	–	–	1,2	–	2,4
k , г/(м ² ·ч)	–	–	–	0,006	–	0,005
Z , %	–	–	–	91,2	–	92,1

В свободно аэрируемой 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ влияние принудительной конвекции ($n=750$ об./мин) на коррозию существенно. Приращение коррозионных потерь составляет 213% (таблица 4). В свободно аэрируемой 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7+0,05$ М Cu(II) влияние принудительной конвекции на k меди также существенно (таблица 4, рисунок 2). Значение k меди в статической и динамической ($n=750$ об./мин) среде различаются в 3,2 раза. В свободно аэрируемой 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7+0,05$ М Cu(II) коррозия меди является результатом присутствия в агрессивной среде двух окислителей – молекулярного кислорода и растворимых соединений Cu(II) . Представляется интересным выделить эффективные скорости коррозии меди в этой среде, обусловленные только наличием в ней соединений Cu(II) , рассчитав их как разницу k меди в аэрируемых растворах кислоты в присутствии и отсутствии 0,05 М Cu(II) . Такой подход верен, если предполагать независимое протекание на меди коррозионных процессов, вызванных присутствием в растворе $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ молекулярного кислорода и Cu(II) . Эффективные k меди, обусловленные только наличием в ней катионов Cu(II) , чувствительны к влиянию конвективного

фактора. Эффективные k меди в статической и динамической ($n=750$ об./мин) среде различаются в 3,4 раза.

Таблица 2. Влияние концентрации $C_6H_8O_7$ ($20\pm 2^\circ C$) на скорость коррозии меди (k) и степень защиты металла ингибитором (Z) по данным 8 сут. испытаний.

Параметр коррозионного процесса	$C(C_6H_8O_7), M$							
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1	2
Без ингибитора								
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,041	0,047	0,050	0,052	0,057	0,068	0,052	0,045
0,5 мМ катамина АБ								
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,010	0,011	0,011	0,011	0,012	0,011	0,011	0,010
$Z, \%$	73,2	76,6	78,0	78,8	78,9	83,1	78,8	77,8
0,5 мМ ИФХАН-92								
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,008	0,009	0,010	0,009	0,009	0,008	0,008	0,005
$Z, \%$	80,5	80,9	80,0	82,7	84,2	87,7	84,6	88,9

Таблица 3. Влияние концентрации катионов меди (II) на скорость коррозии меди в 2 М $C_6H_8O_7$ ($20\pm 2^\circ C$) по данным 4 сут. испытаний.

Параметр коррозионного процесса	$C(Cu(II)), M$		
	0	0,025	0,050
Без ингибитора			
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,049	0,045	0,042
0,5 мМ катамина АБ			
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,013	0,027	0,027
$Z, \%$	73,5	40,0	35,7
0,5 мМ ИФХАН-92			
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,010	0,009	0,012
$Z, \%$	79,6	80,0	71,4

Анализ зависимостей скорости коррозии меди от частоты вращения магнитной мешалки в свободно аэрируемых 2 М $C_6H_8O_7$ и 2 М $C_6H_8O_7+0,05 M Cu(II)$ (таблица 5, рисунок 2) показал, что формально они удовлетворительно описывается уравнением вида $k=a+b \cdot n^{1/2}$. Форма этого уравнения характерна для параллельных процессов, протекающих с кинетическим и диффузионным контролем [34]. Параметр a характеризует кинетическую составляющую, а b – диффузионную. Однако в нашей системе корректнее параметр a связывать с коррозией металла, вызванной естественной конвекцией коррозионной среды при проведении длительных статических испытаний.

Таблица 4. Влияние конвективного фактора на коррозию меди в 2 М $C_6H_8O_7$ ($20 \pm 2^\circ C$) по данным 1 сут. испытаний.

Параметр коррозионного процесса	Без ингибитора		0,5 мМ катамина АБ		0,5 мМ ИФХАН-92	
	Скорость вращения магнитной мешалки, об./мин					
	0	750	0	750	0	750
2 М C ₆ H ₈ O ₇ (свободная аэрация)						
<i>k</i> , г/(м ² ·ч)	0,040	0,125	0,014	0,025	0,009	0,014
<i>Z</i> , %	—	—	65,0	80,0	77,5	88,8
2 М C ₆ H ₈ O ₇ + 0,05 М Cu(II) (свободная аэрация)						
<i>k</i> , г/(м ² ·ч)	0,049	0,156	0,023	0,036	0,018	0,024
<i>Z</i> , %	—	—	53,1	76,9	63,3	84,6
2 М C ₆ H ₈ O ₇ + 0,05 М Cu(II)*						
<i>k</i> , г/(м ² ·ч)	0,009	0,031	0,009	0,011	0,009	0,010
<i>Z</i> , %	—	—	—	64,5	—	67,7

* Эффективный вклад добавки 0,05 М Cu(II) в коррозионный процесс.

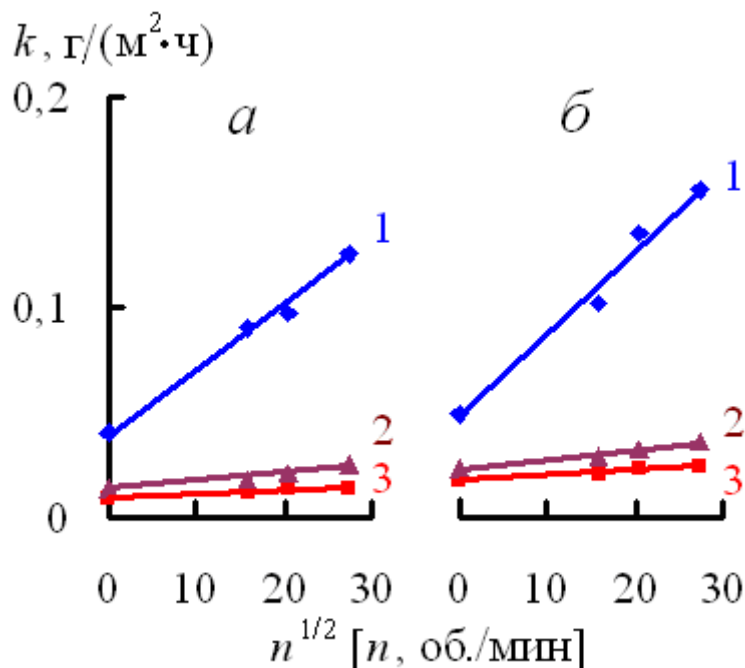


Рисунок 2. Зависимость скорости коррозии меди в свободно аэрируемых 2 М $C_6H_8O_7$ (а) и 2 М $C_6H_8O_7$ + 0,05 М Cu(II) (б) ($20 \pm 2^\circ C$) по данным 1 сут. испытаний от частоты перемешивания раствора магнитной мешалкой. 1 – без ингибитора, 2 – 0,5 мМ катамина АБ, 3 – 0,5 мМ ИФХАН-92.

Таким образом, растворы $C_6H_8O_7$, особенно при отсутствии длительного их контакта с металлом, относительно низко агрессивны в отношении меди, что характерно как для статических, так и динамических условий коррозии. В

статических условиях накопление в кислоте продукта коррозии – растворимых соединений Cu(II) также сильно не влияет на коррозию меди. Однако, накопление в цитратных растворах катионов Cu(II), в сочетании с динамическими условиями протекания коррозии, способно существенно повысить ее агрессивность, что нежелательно.

Таблица 5. Параметр a и b кинетического уравнения $k = a + b \cdot n^{1/2}$ для коррозии меди в свободно аэрируемой 2 М $C_6H_8O_7$ ($20 \pm 2^\circ C$) по данным 1 сут. испытаний.

Ингибитор	a , г/(м ² ·ч)	b , г·мин ^{1/2} /(м ² ·ч·об. ^{1/2})
2 М $C_6H_8O_7$		
Без ингибитора	0,040	0,0031
0,5 мМ катамина АБ	0,014	0,0004
0,5 мМ ИФХАН-92	0,009	0,0002
2 М $C_6H_8O_7$ + 0,05 М Cu(II)		
Без ингибитора	0,049	0,0039
0,5 мМ катамина АБ	0,023	0,0005
0,5 мМ ИФХАН-92	0,018	0,0002

В 0,5 М $C_6H_8O_7$ добавка катамина АБ ($C_{ин} = 0,05–5$ мМ), по данным 8 сут испытаний, замедляет коррозию меди в 3,1–6,2 раза (таблица 6). При $C_{ин} \geq 0,05$ мМ значение $Z > 80\%$, а при $C_{ин} \geq 0,5$ мМ значение Z не зависит от содержания ингибитора. Аналогичная добавка ИФХАН-92 снижает k меди в 3,8–11 раз. При исследуемых $C_{ин}$ величина $Z > 73,5\%$, а при $C_{ин} \geq 1$ мМ величина Z не зависит от содержания ИФХАН-92.

Таблица 6*. Влияние концентрации ингибиторов на скорость коррозии меди в 0,5 М $C_6H_8O_7$ ($20 \pm 2^\circ C$) по данным 8 сут. испытаний.

Параметр коррозионного процесса	$C_{ин}$, мМ				
	0,05	0,1	0,5	1	5
Катамина АБ					
k , г/(м ² ·ч)	0,022	0,012	0,011	0,011	0,011
Z , %	67,6	82,4	83,1	83,1	83,1
ИФХАН-92					
k , г/(м ² ·ч)	0,018	0,010	0,008	0,006	0,006
Z , %	73,5	85,3	87,7	91,2	91,2

* Скорость коррозии меди в 2 М $C_6H_8O_7$ ($20 \pm 2^\circ C$) составляет 0,068 г/(м²·ч)

Оба исследуемых ингибитора сохраняют защитное действие в 0,5 М $C_6H_8O_7$ в течении как минимум 20 сут. (таблица 1). Добавка 0,5 мМ катамина АБ замедляет

коррозию меди в 1,9–5,9 раза, а ИФХАН-92 в 5,2–8,1 раз, что более существенно. Увеличивая $C_{\text{ИФХАН-92}}$ в коррозионной среде до 5 мМ можно обеспечить снижение k меди в 12,6 раз при времени экспозиции образцов 20 сут. Судя по массопотере образцов во времени в присутствии обоих ингибиторов коррозия меди наиболее быстро происходит в первые сутки, после чего процесс замедляется. Оба исследованных органических соединения замедляют коррозию меди в широком диапазоне $C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)=0,001\text{--}2\text{ М}$ (таблица 2). Защитное действие ИФХАН-92 выше, чем катамина АБ.

В статической коррозионной среде присутствие Cu(II) негативно сказывается на защите меди катамином АБ (таблица 3). Присутствие 0,05 М Cu(II) повышает k меди в 2,1 раза в сравнении со средой без Cu(II) . Напротив, в средах, ингибированных ИФХАН-92, присутствие 0,05 М Cu(II) ускоряет коррозию меди лишь в 1,2 раза. Это интересно, поскольку известно, что наличие в коррозионной среде катионов металлов, проявляющих окислительные свойства, существенно снижает защиту ингибиторами кислотной коррозии [35]. Эту закономерность в исследуемой среде наглядно демонстрирует катамин АБ. Напротив, ИФХАН-92 достаточно устойчив к наличию в коррозионной среде растворимых соединений Cu(II) . Ранее показана [36] уникальная способность смесевых ингибиторов на основе ИФХАН-92 сохранять защитное действие при коррозии низкоуглеродистых сталей в кислых средах, содержащих соли Fe(III) . Аналогичный эффект характерен для коррозии меди в уксусной кислоте в присутствии $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ [30].

Важно понять, будет ли эффективное замедление коррозии меди в растворах $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ сохраняться при переходе от статического режима коррозии к динамическому. Действительно, в свободно аэрируемой 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ в присутствии 0,5 мМ катамина АБ разница в величинах k меди в статических и динамических ($n=750\text{ об./мин}$) условиях составляет 1,8 раза (таблица 4). При этом защитный эффект ингибитора составляет 80,0%. В случае 0,5 мМ ИФХАН-92 коррозия также ускоряется в 1,6 раза, но, поскольку в присутствии этого соединения k меди существенно ниже, величина Z остается заметно выше (88,8%).

В свободно аэрируемой 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7+0,05\text{ М Cu(II)}$ добавка катамина АБ также показывает результат хуже, чем ИФХАН-92. В присутствии обоих ингибиторов в динамических условиях ($n=750\text{ об./мин}$) коррозия ускоряется, в сравнении с данными статических испытаний, но в целом в динамических условиях защитный эффект выше. Причина этого связана с существенной ускорением коррозии меди в фоновой среде при перемешивании раствора. Сходные закономерности характеризуют и эффективный вклад растворимых соединений Cu(II) в коррозионный процесс.

В ингибированных средах зависимости скорости коррозии меди от частоты вращения магнитной мешалки в свободно аэрируемых 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7+0,05\text{ М Cu(II)}$, как и в фоновой среде, удовлетворительно описывается уравнением вида $k=a+b\cdot n^{1/2}$ (таблица 5, рисунок 2). В присутствии ингибиторов параметры a и b снижены в сравнении с фоновым раствором. Наиболее сильно этот эффект проявляется в присутствии ИФХАН-92.

Таким образом, ингибитор ИФХАН-92 эффективно замедляет коррозию меди в растворах $C_6H_8O_7$. Он будет сохранять защитное действие в случае накопления в растворах $C_6H_8O_7$ продукта коррозии – $Cu(II)$. Важно отметить, что ИФХАН-92 защищает медь, как в статичной, так и динамичной коррозионной среде. При всех условиях эксперимента ингибитор ИФХАН-92 обеспечивает значение $Z > 63,6\%$, а максимальная k меди для жестких условий коррозии ($0,05\text{ М } Cu(II)$, $n = 750\text{ об./мин}$) составляет лишь $0,024\text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$. В тех же условиях катамин АБ уступает в торможении коррозии меди ингибитору ИФХАН-92.

Полученные результаты важны с практической точки зрения, поскольку открывают новые возможности использования растворов $C_6H_8O_7$ в случае потенциальной возможности их контакта с металлической медью. В растворах $C_6H_8O_7$ скорость коррозии достаточно низкая $k = 0,041–0,071\text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$, но накопление продукта коррозии – $Cu(II)$, в сочетании с принудительной конвекцией среды, может повышать ее до $0,156\text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$. В случае использования для защиты меди $0,5\text{ мМ}$ ИФХАН-92 независимо от гидродинамического режима в растворе $C_6H_8O_7$ и наличия катионов $Cu(II)$ значение для меди $k = 0,005–0,024\text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$, что является хорошим результатом.

Важны причины более высокого ингибиторного действия ИФХАНа-92, чем катамина АБ. Во многом они определяются уникальными особенностями механизма защитного действия триазолов [37]. Эти соединения способны хемосорбционно связываться с поверхностью защищаемого металла с последующим формированием на нем полимолекулярных защитных слоев, которые крайне эффективны в торможении коррозии.

Результаты, представленные в статье, посвящены рассмотрению особенностей коррозионного поведения меди в лимоннокислых средах и влиянию на этот процесс ингибиторов коррозии. Обсуждение причин выявленных нами закономерностей коррозионного поведения меди носит предположительный характер и требует дальнейших исследований с привлечением электрохимических и физико-химических методов, результаты которых будут представлены в следующих наших статьях по этой теме.

Выводы

1. Скорость коррозии меди в свободно аэрируемых растворах лимонной кислоты слабо зависит от длительности контакта меди с агрессивной средой и концентрации $C_6H_8O_7$. Коррозивность этих растворов по отношению к меди при переходе от их статичного состояния к динамичному существенно увеличивается.
2. Агрессивность растворов $C_6H_8O_7$ по отношению к меди повышает наличие в них катионов $Cu(II)$. Этот эффект наиболее заметен при контакте меди с движущейся коррозионной средой.
3. Для защиты меди в свободно аэрируемых растворах $C_6H_8O_7$ может использоваться ингибитор ИФХАН-92. Эффективность этого соединения существенно не зависит от длительности контакта металла с агрессивной средой, содержания в ней $C_6H_8O_7$, гидродинамических характеристик раствора. Важным свойством ингибитора ИФХАН-92 является сохранение им защиты

- меди даже в случае накопления в коррозионной среде катионов Cu(II) , что проявляется не только в статичных, но и динамичных средах.
4. Защитное действие ингибитора ИФХАН-92 по отношению к меди в растворах $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ существенно выше, чем широко известного ингибитора кислотной коррозии металлов – катамина АБ.
 5. Зависимость скорости коррозии меди от конвективного фактора в свободно аэрируемых 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и 2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 0,05$ М Cu(II) , как в отсутствии, так и присутствии ингибиторов коррозии формально описывается уравнением вида $k = a + b \cdot n^{1/2}$, где n – частоты вращения магнитной мешалки. Добавки исследуемых ингибиторов, особенно ИФХАН-92, снижают параметры a и b этого уравнения.

Литература

1. C. Verma, M.A. Quraishi and E.E. Ebenso, Corrosive electrolytes, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, 9(4), 1261–1276. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-5)
2. Я.Г. Авдеев, Высокотемпературная коррозия сталей в растворах кислот. Ч. 1. Методические особенности проведения исследований. Параметры коррозионного процесса. Обзор, *Коррозия: материалы, защита*, 2020, 4, 1–16. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-4-1-16](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-4-1-16)
3. D.K. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi and C. Verma, Gravimetric, electrochemical surface and density functional theory study of acetohydroxamic and benzohydroxamic acids as corrosion inhibitors for copper in 1M HCl, *Results in Phys.*, 2019, 13, 102194. doi: [10.1016/j.rinp.2019.102194](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102194)
4. K. El Mouaden, D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, L. Bazzi and M. Hilali, Cinnamaldehyde-modified chitosan as a bio-derived corrosion inhibitor for acid pickling of copper: Microwave synthesis, experimental and computational study, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, 164, 3709–3717. doi: [10.1016/j.ijbiomac.2020.08.137](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.137)
5. R.K. Ahmed and S. Zhang, Bee pollen extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for pure copper in hydrochloric acid, *J. Mol. Liq.*, 2020, 316, 113849. doi: [10.1016/j.molliq.2020.113849](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113849)
6. M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Salavati-Niasari and B. Ebrahimi, Evaluating two new synthesized S–N Schiff bases on the corrosion of copper in 15% hydrochloric acid, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, 107, 153–157. doi: [10.1016/j.matchemphys.2007.06.068](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.06.068)
7. M.N. El-Haddad, Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2013, 55, 142–149. doi: [10.1016/j.ijbiomac.2012.12.044](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.12.044)
8. L. Larabi, O. Benali, S.M. Mekelleche and Y. Harek, 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 253, 1371–1378. doi: [10.1016/j.apsusc.2006.02.013](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.013)
9. El-Sayed M. Sherif, R.M. Erasmus and J.D. Comins, Inhibition of copper corrosion in acidic chloride pickling solutions by 5-(3-aminophenyl)-tetrazole as a corrosion inhibitor, *Corros. Sci.*, 2008, 50, 3439–3445. doi: [10.1016/j.corsci.2008.10.002](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.002)

10. D.-Q. Zhang, Q.-R. Cai, L.-X. Gao and K.Y. Lee, Effect of serine, threonine and glutamic acid on the corrosion of copper in aerated hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.*, 2008, 50, 3615–3621. doi: [10.1016/j.corsci.2008.09.007](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.007)
11. D.-Q. Zhang, H. Wu and L.-X. Gao, Synergistic inhibition effect of l-phenylalanine and rare earth Ce(IV) ion on the corrosion of copper in hydrochloric acid solution, *Mater. Chem. Phys.*, 2012, 133, 981–986. doi: [10.1016/j.matchemphys.2012.02.001](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.02.001)
12. L. Zhou, S. Zhang, B. Tan, L. Feng, B. Xiang, F. Chen, W. Li, B. Xiong and T. Song, Phenothiazine drugs as novel and eco-friendly corrosion inhibitors for copper in sulfuric acid solution, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2020, 113, 253–263. doi: [10.1016/j.jtice.2020.08.018](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.08.018)
13. I. Cakmakci, B. Duran and G. Bereket, Influence of electrochemically prepared poly(pyrrole-co-N-methylpyrrole) and poly(pyrrole)/poly(N-methylpyrrole) composites on corrosion behavior of copper in acidic medium, *Prog. Org. Coat.*, 2013, 76, 70–77. doi: [10.1016/j.porgcoat.2012.08.015](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.08.015)
14. L. Guo, B. Tan, X. Zuo, W. Li, S. Leng and X. Zheng, Eco-friendly food spice 2-Furfurylthio-3-methylpyrazine as an excellent inhibitor for copper corrosion in sulfuric acid medium, *J. Mol. Liq.*, 2020, 317, 113915. doi: [10.1016/j.molliq.2020.113915](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113915)
15. G. Trabanelli, A. Frignani, C. Monticelli and F. Zucchi, Alkyl-benzotriazole derivatives as inhibitors of iron and copper corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2015, 4(1), 96–107. doi: [10.17675/2305-6894-2015-4-1-096-107](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2015-4-1-096-107)
16. D. Shevtsov, O. Kozaderov, Kh. Shikhaliev, E. Komarova, A. Kruzhilin, A. Potapov, C. Prabhakar and I. Zartsyn, 3-Sulphonyl-5-Amino-1H-1,2,4-Triazoles as Inhibitors of Copper Corrosion, *Appl. Sci.*, 2019, 9, 4882. doi: [10.3390/app9224882](https://doi.org/10.3390/app9224882)
17. El-Sayed M. Sherif, R.M. Erasmus and J.D. Comins, Effects of 3-amino-1,2,4-triazole on the inhibition of copper corrosion in acidic chloride solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, 311(1), 144–151. doi: [10.1016/j.jcis.2007.02.064](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.064)
18. Sudheer and M.A. Quraishi, Electrochemical and theoretical investigation of triazole derivatives on corrosion inhibition behavior of copper in hydrochloric acid medium, *Corros. Sci.*, 2013, 70, 161–169. doi: [10.1016/j.corsci.2013.01.025](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.025)
19. El-Sayed M. Sherif, R.M. Erasmus and J.D. Comins, Corrosion of copper in aerated acidic pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, 306(1), 96–104. doi: [10.1016/j.jcis.2006.10.029](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.10.029)
20. Y. Tang, Y. Chen, W. Yang, X. Yin, Y. Liu and J. Wang, 3,5-Bis(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole as a corrosion inhibitor for copper in acidic media, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2010, 57(5), 227–233. doi: [10.1108/00035591011075850](https://doi.org/10.1108/00035591011075850)
21. A. Zarrouk, H. Zarrok, R. Salghi, B. Hammouti, R. Tourir, I. Warad, F. Bentiss, H. Abou El Makarim and N. Benchat, Quantum chemical study of some triazoles as inhibitors of corrosion of copper in acid media, *Res. Chem. Intermed.*, 2013, 39, 1279–1289. doi: [10.1007/s11164-012-0684-9](https://doi.org/10.1007/s11164-012-0684-9)
22. Da-Quan Zhang, Li-Xin Gao and Guo-Ding Zhou, Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group, *Corros. Sci.*, 2004, 46(12), 3031–3040. doi: [10.1016/j.corsci.2004.04.012](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.04.012)

23. N.K. Allam, A.A. Nazeer and E.A. Ashour, A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, 39, 961–969. doi: [10.1007/s10800-009-9779-4](https://doi.org/10.1007/s10800-009-9779-4)
24. M. Finšgar and I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corros. Sci.*, 2010, 52(9), 2737–2749. doi: [10.1016/j.corsci.2010.05.002](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002)
25. J.M. Bastidas, P. Pinilla, J.L. Polo, and E. Cano, Adsorption of Benzotriazole on Copper Electrode Surfaces in Citric Acid Media, *Corrosion*, 2002, 58(11), 922–931. doi: [10.5006/1.3280782](https://doi.org/10.5006/1.3280782)
26. E. Cano, P. Pinilla, J.L. Polo and J.M. Bastidas, Copper corrosion inhibition by fast green, fuchsin acid and basic compounds in citric acid solution, *Mater. Corros.*, 2003, 54, 222–228. doi: [10.1002/maco.200390050](https://doi.org/10.1002/maco.200390050)
27. R. He, Z. Liu and N. Gu, Corrosion inhibition effect of PASP and Sulfuric acid high cerium on copper in Citric Acid, *Adv. Mater. Res.*, 2013, 681, 3–6. doi: [10.4028/www.scientific.net/AMR.681.3](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.681.3)
28. X.R. Lü, X.C. Lu and J.B. Luo, Influence of pH, immersion time, and benzotriazole concentration on copper corrosion in citric acid based slurries, *Chinese Sci. Bull.*, 2011, 56(11), 1158–1164. doi: [10.1007/s11434-011-4420-4](https://doi.org/10.1007/s11434-011-4420-4)
29. Я.Г. Авдеев, М.В. Тюрина, А.Ю. Лучкин и Ю.И. Кузнецов, Об ингибировании коррозии низкоуглеродистой стали в лимоннокислых растворах, *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*, 2013, 18(5), 2262–2265.
30. Я.Г. Авдеев, К.Л. Анфилов и Ю.И. Кузнецов, Коррозия меди в растворах уксусной кислоты, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, 1(1), 56–69.
31. S. Tamilmani, W. Huang, S. Raghavan and R. Small, Potential-pH Diagrams of Interest to Chemical Mechanical Planarization of Copper, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149(12), G638–G642. doi: [10.1149/1.1516224](https://doi.org/10.1149/1.1516224)
32. И.А. Молодов и В.В. Лосев Закономерности образования низковалентных промежуточных частиц при стадийном электродном процессе разряда-ионизации металла, *В сб. Электрохимия, 7, Под. ред. Ю.М. Полукарова, М.: ВИНТИ*, 1971, 65–113.
33. Я.Г. Авдеев и Н.И. Подобаев, Ингибирование ацетиленовыми спиртами катодной реакции на железе в соляной кислоте в присутствии окислителей. *Коррозия: материалы, защита*, 2004, 12, 25–27.
34. Ю.В. Плесков и В.Ю. Филиновский, Вращающийся дисковый электрод, *М.: Наука*, 1972, 344 с.
35. Я.Г. Авдеев, А.В. Панова и Т.Э. Андреева, Роль конвективного фактора в коррозии низкоуглеродистой стали в растворе серной кислоты, содержащем сульфат железа (III), *Журнал физической химии*, 2023, 97(5), 730–446. doi: [10.31857/S0044453723050059](https://doi.org/10.31857/S0044453723050059)
36. Я.Г. Авдеев, М.В. Тюрина и Ю.И. Кузнецов, Защита низкоуглеродистой стали в растворах фосфорной кислоты ингибитором ИФХАН-92. Ч. 3. Влияние катионов железа, *Коррозия: материалы, защита*, 2014, 1, 18–25.

-
37. Я.Г. Авдеев и Ю.И. Кузнецов, Высокотемпературная коррозия сталей в растворах кислот. Ч. 3. Ингибиторная защита сталей азотсодержащими гетероциклическими органическими соединениями и неорганическими окислителями. Обзор, *Коррозия: материалы, защита*, 2021, 2, 1–23. doi: [10.31044/1813-7016-2021-0-2-1-23](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2021-0-2-1-23)

Corrosion of copper in citric acid solutions

Ya.G. Avdeev¹, K.L. Anfilov² and Yu.I. Kuznetsov¹

¹ A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, 119071, Moscow, Russian Federation

² Bauman Moscow State Technical University (Kaluga Branch), Bazhenov str. 2, 248000, Kaluga, Russian Federation

e-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Abstract

The corrosion of copper in freely aerated solutions of citric acid ($C_6H_8O_7$) at $20 \pm 2^\circ C$ was studied. The corrosion rate of copper in such solutions does not significantly depend on the duration of contact of copper with an aggressive environment (1–20 days) and the concentration of $C_6H_8O_7$ (0,001–2 M) in it. The aggressiveness of $C_6H_8O_7$ solutions towards copper increases when moving from static media to media stirred with a magnetic stirrer. Also, the aggressiveness of $C_6H_8O_7$ solutions towards metallic copper is increased by the presence of a corrosion product in them – Cu(II) cations. This effect is especially noticeable when it comes into contact with a corrosive environment stirred with a magnetic stirrer. To protect copper in freely aerated $C_6H_8O_7$ solutions, a triazole derivative, IFKhAN-92, is recommended. The effectiveness of this inhibitor does not significantly depend on the duration of contact of the metal with the aggressive environment, the content of $C_6H_8O_7$ in it, and the hydrodynamic characteristics of the solution. An important property of the IFKhAN-92 inhibitor is that it retains its protective effect against metallic copper even in the case of accumulation of Cu(II) cations in a corrosive environment, which manifests itself not only in static but also in dynamic environments. The dependence of the copper corrosion rate on the intensity of mixing of the corrosive medium in freely aerated solutions of 2 M $C_6H_8O_7$ and 2 M $C_6H_8O_7 + 0,05$ M Cu(II), both in the absence and presence of a corrosion inhibitor, is formally described by an equation of the form $k = a + b \cdot n^{1/2}$, where a and b are empirical parameters, n is the rotation frequency of the magnetic stirrer. Additives IFKHAN-92 reduce parameters a and b of this equation.

Key words: corrosion, corrosion inhibitors, copper, citric acid, copper (II) cations, triazoles.