

УДК 620.197.3

Коррозия меди в растворах уксусной 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

Коррозия меди в свободно аэрируемых воздухом растворах уксусной кислоты исследована в зависимости от ее концентрации и длительности контакта металла с агрессивной средой. Показано отсутствие принципиального различия в агрессивности этой среды в отношении меди при переходе от статических к динамическим условиям эксперимента. Агрессивность исследуемых сред в отношении металлической меди повышает накопление в них продукта коррозии – ацетата Cu(II) . Наиболее сильно это влияние проявляется при контакте металлической меди с динамической коррозионной средой. В качестве ингибиторов коррозии меди в растворах уксусной кислоты исследована смесь четвертичных аммониевых солей – катамин АБ и производное триазола – ИФХАН-92. Наиболее высокое защитное действие обеспечивает добавка ИФХАН-92. Эффективность этого ингибитора существенно не зависит от длительности контакта металла с агрессивной средой, содержания в ней H_3CCOOH , гидродинамических характеристик раствора. Ингибитор ИФХАН-92 сохраняет защитное действие в отношении металлической меди даже в случае накопления в коррозионной среде продукта коррозии – ацетата Cu(II) . Важно, что этот эффект сохраняется при переходе от статических к динамическим средам. Рассмотрено влияние конвективного фактора на коррозию меди в растворе уксусной кислоты, содержащей ацетата Cu(II) , как в отсутствии, так и присутствии ингибиторов коррозии.

Ключевые слова: коррозия, кислотная коррозия, медь, уксусная кислота, ингибиторы коррозии, четвертичные аммониевые соли, триазол.

* 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).

Поступила в редакцию 21.01.2023 г.; После доработки 21.01.2023 г.; Принята к публикации 25.01.2023 г.

Введение

Растворы уксусной кислоты являются технологической жидкостью для удаления с поверхности металлов загрязнений минеральной природы и продуктов коррозии [1]. Преимуществом уксусной кислоты, по сравнению с растворами HCl и H_2SO_4 , так же используемыми при осуществлении этой операции, 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 [3–16]. Напротив, вопрос устойчивости меди в растворах H_3CCOOH и возможные пути ее противокоррозионной защиты в доступной нам литературе оставлены без внимания. Выполненные нами ранее исследования по коррозионной устойчивости низкоуглеродистой стали в растворах H_3CCOOH показали возможность ее эффективной защиты в этой среде композициями на основе производного триазола – ингибитора ИФХАН-92 [17]. Полученный результат позволяет надеяться, что применение этого ингибитора также позволит обеспечить эффективную защиту меди в растворах H_3CCOOH .

Необходимо оговориться, что непосредственная реакция металлической меди с уксусной кислотой невозможна. На это указывает анализ диаграммы Пурбе для системы $\text{Cu-H}_2\text{O-CH}_3\text{COO}^-$ (Рисунок 1) [18, 19]. 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 $\text{Cu-H}_2\text{O-CH}_3\text{COO}^-$ такое взаимодействие будет приводить к образованию ацетата Cu(II) или ацетатных 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:

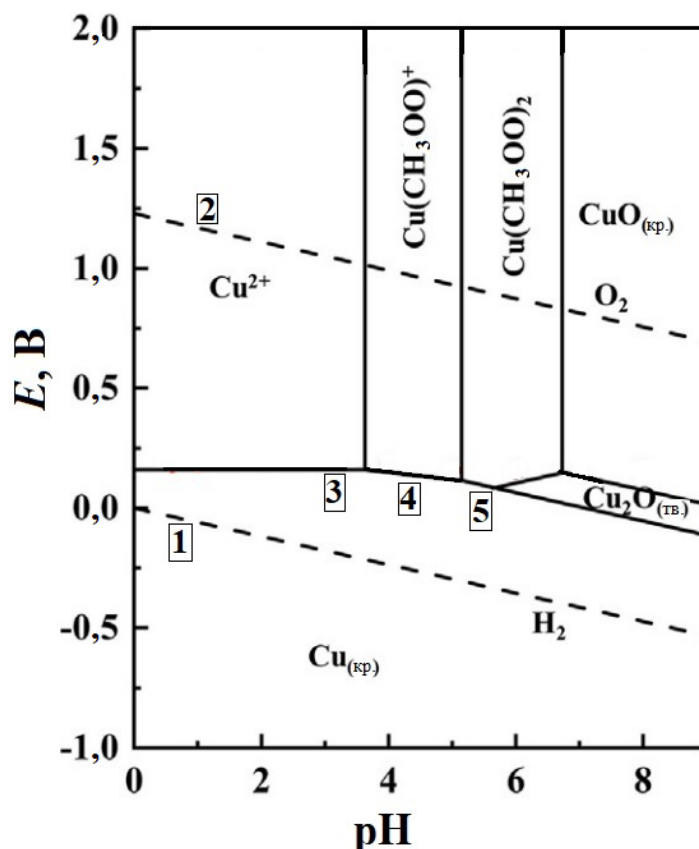
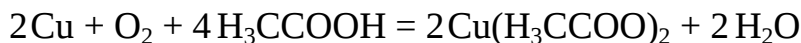


Рисунок 1. Фрагмент E – pH диаграммы системы Cu – H_2O – $0,1 \text{ M CH}_3\text{COO}^-$ при 25°C и $101,3 \text{ кПа}$ общего давления [18, 19]. Твердыми фазами считаются только Cu , Cu_2O и CuO . Поля устойчивости приводятся для случая, когда общая концентрация растворенных соединений меди составляет 10^{-6} моль/л. 1 – нижний предел устойчивости воды; 2 – верхний предел устойчивости воды; 3, 4, 5 – граница устойчивости металлической меди, находящейся в равновесии с ее растворимыми соединениями.

Логично предположить многостадийность такого коррозионного процесса. Важно отметить, что конечный продукт коррозии – катионы $\text{Cu}(\text{II})$ также будут участвовать в коррозии металла. При накоплении катионов $\text{Cu}(\text{II})$ в растворе становится возможной их реакция с металлической медью [20]:



В свою очередь образующиеся соединения $\text{Cu}(\text{I})$ в растворе будут обратно окисляться кислородом до катионов $\text{Cu}(\text{II})$. 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 [21]. Поскольку в рассматриваемой нами коррозионной системе окислителями является кислород и катионы Cu(II) можно сделать предположение, что в целом коррозионный процесс будет реализовываться с диффузионным контролем, а его скорость должна существенно зависеть от гидродинамических параметров коррозионной среды.

В связи со сказанным выше представляется целесообразным изучить закономерности коррозии меди в растворах H_3CCOON , а также рассмотреть возможность ее ингибиторной защиты. В качестве ингибитора коррозии исследовано соединение ИФХАН-92, а для сравнения 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 $n=10-18$). Следует оценить влияние на коррозию меди в исследуемой среде длительности коррозионных испытаний, концентрации H_3CCOON , наличия продукта коррозии – $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, добавок ингибиторов коррозии, 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 H_3CCOON определяли по потере массы образцов (не менее трех образцов на точку) размером 50,0 мм×30,0 мм×1,0 мм из расчета 165 мл раствора кислоты на образец при температуре $t=20\pm 2^\circ\text{C}$. Перед опытом образцы зачищали наждачной бумагой (Р600) и обезжиривали ацетоном. Продолжительность опытов – 1–20 сут.

Влияние конвективного фактора на скорость коррозии меди изучали в перемешиваемых магнитной мешалкой растворах H_3CCOON , при частоте ее вращения $n=0, 250, 420$ и 750 об./мин.

Эффективность ингибиторов оценивали по величинам степени защиты $Z=[(k_0-k_{\text{ин}})/k_0]\cdot 100\%$, где k_0 и $k_{\text{ин}}$ – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой.

Для приготовления растворов использовали 70% H_3CCOON (ГОСТ Р 55982-2014), ацетат меди (II) и дистиллированную воду. Базовая концентрация ИФХАН-92 и катамина АБ – $C_{\text{ин}}=0,5$ мМ. Из-за низкой растворимости ИФХАН-92 в растворах H_3CCOON его вводили в виде этанольного раствора.

Ацетат Cu(II) получали растворением основного карбоната Cu(II) в 70% H_3CCOON . Основной карбонат Cu(II) получали осаждением из раствора сульфата Cu(II) (ч.) гидрокарбонатом натрия (х.ч.) с длительной отмывкой осадка дистиллированной водой.

Результаты и их обсуждение

Коррозия меди в 2 М H_3CCOOH происходит относительно медленно (Таблица 1). При этом в ходе длительных коррозионных испытаний (20 сут.) массопотеря образцов (Δm) достигает существенной величины – 37 г/м^2 . Средняя скорость коррозии меди k слабо зависит от длительности экспонирования металлических образцов в коррозионной среде. Максимальная величина k получена по результатам 2 сут. испытаний и составила $0,096 \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$. При увеличении их длительности намечается тенденция к снижению k меди. Содержание H_3CCOOH в растворе слабо влияет на k меди (Таблица 2), например её увеличение в 16 раз ускоряет коррозию меди лишь в 1,3 раза. 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 уксусной кислотой. Накопление в коррозионной среде ацетата Cu(II) несколько повышает её агрессивность (Таблица 3). Так, в присутствии $0,05 \text{ М Cu(H}_3\text{CCOO)}_2$ значение k меди увеличивается в 1,2 раза, но дальнейшее повышение содержания этой соли в растворе не ускоряет коррозии.

Таблица 1. Влияние времени экспозиции образцов меди в 2 М H_3CCOOH ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) 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						
$\Delta m, \text{ г/м}^2$	1,4	4,6	8,9	17	23	37
$k, \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$	0,058	0,096	0,093	0,089	0,074	0,077
0,5 мМ катамин АБ						
$\Delta m, \text{ г/м}^2$	0,34	0,67	0,99	2,2	2,6	6,2
$k, \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$	0,014	0,014	0,010	0,011	0,008	0,013
$Z, \%$	75,9	85,4	89,2	87,4	89,2	83,1
0,5 мМ ИФХАН-92						
$\Delta m, \text{ г/м}^2$	0,17	0,41	0,56	1,6	1,9	4,4
$k, \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$	0,007	0,009	0,006	0,008	0,006	0,009
$Z, \%$	87,9	90,6	93,5	91,0	91,2	88,3

Обсуждаемые выше результаты по коррозии меди в растворах H_3CCOOH относятся к статическим средам, редко встречающимся 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 2. Влияние концентрации H_3CCOOH ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) на скорость коррозии меди (k) и степень защиты металла ингибитором (Z) по данным 8 сут. испытаний.

Параметр коррозионного процесса	$C(\text{H}_3\text{CCOOH}), \text{M}$				
	0,25	0,5	1	2	4
Без ингибитора					
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,073	0,075	0,089	0,089	0,094
0,5 мМ катамин АБ					
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,008	0,010	0,010	0,011	0,008
$Z, \%$	89,0	86,7	88,8	87,4	91,5
0,5 мМ ИФХАН-92					
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,013	0,009	0,009	0,008	0,005
$Z, \%$	82,2	88,0	89,9	91,0	94,4

Таблица 3. Влияние концентрации ацетата меди (II) на скорость коррозии меди в 2 М H_3CCOOH ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) по данным 4 сут. испытаний.

Параметр коррозионного процесса	$C(\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2), \text{M}$			
	0	0,025	0,05	0,1
Без ингибитора				
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,093	0,100	0,110	0,110
0,5 мМ катамин АБ				
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,010	0,014	0,019	0,041
$Z, \%$	89,2	86,0	82,7	62,7
0,5 мМ ИФХАН-92				
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,006	0,007	0,007	0,010
$Z, \%$	93,5	93,0	93,6	90,9

В свободно аэрируемой 2 М H_3CCOOH влияние принудительной конвекции ($n = 750$ об./мин) на коррозию минимально. Приращение коррозионных потерь составляет лишь 38% (Таблица 4, Рисунок 2). Напротив, в свободно аэрируемой 2 М $\text{H}_3\text{CCOOH} + 0,05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ влияние принудительной конвекции на k меди

существенно. Значение k меди в статической и динамической ($n = 750$ об./мин) среде различаются в 4,0 раза. В свободно аэрируемой 2 М $\text{H}_3\text{CCOOH} + 0,05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ коррозия меди является результатом присутствия в агрессивной среде двух окислителей – молекулярного кислорода и катионов $\text{Cu}(\text{II})$. Представляется интересным выделить эффективные скорости коррозии меди в этой среде, обусловленные только наличием в ней катионов $\text{Cu}(\text{II})$, рассчитав их как разницу k меди в аэрируемых растворах кислоты в присутствии и отсутствии 0,05 М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$. Такой подход верен, если предполагать независимое протекание на меди коррозионных процессов, вызванных присутствием в растворе H_3CCOOH молекулярного кислорода и $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$. Эффективные k меди, обусловленные только наличием в ней катионов $\text{Cu}(\text{II})$, чувствительна к влиянию конвективного фактора. Эффективные k меди в статической и динамической ($n = 750$ об./мин) среде различаются в 8,5 раза.

Таблица 4. Влияние конвективного фактора на коррозию меди в 2 М H_3CCOOH ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) 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 Н ₃ ССООН (свободная аэрация)						
k, г/(м ² ·ч)	0,058	0,080	0,014	0,029	0,007	0,014
Z, %	—	—	75,9	63,8	87,9	82,5
2 М Н ₃ ССООН + 0,05 М Cu(Н ₃ ССОО) ₂ (свободная аэрация)						
k, г/(м ² ·ч)	0,092	0,370	0,032	0,051	0,014	0,029
Z, %	—	—	65,2	86,2	84,8	92,2
2 М Н ₃ ССООН + 0,05 М Cu(Н ₃ ССОО) ₂ [*]						
k, г/(м ² ·ч)	0,034	0,290	0,018	0,022	0,007	0,015
Z, %	—	—	47,1	92,4	79,4	94,8

* Эффективный вклад добавки 0,05 М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ в коррозионный процесс.

Анализ зависимости скорости коррозии меди от частоты вращения магнитной мешалки в свободно аэрируемой 2 М $\text{H}_3\text{CCOOH} + 0,05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ (Таблица 5, Рисунок 2) показал, что формально она удовлетворительно описывается уравнением вида $k = a + b \cdot n^{1/2}$. Форма этого уравнения характерна для параллельных процессов, протекающих с кинетическим и диффузионным контролем [22]. 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.

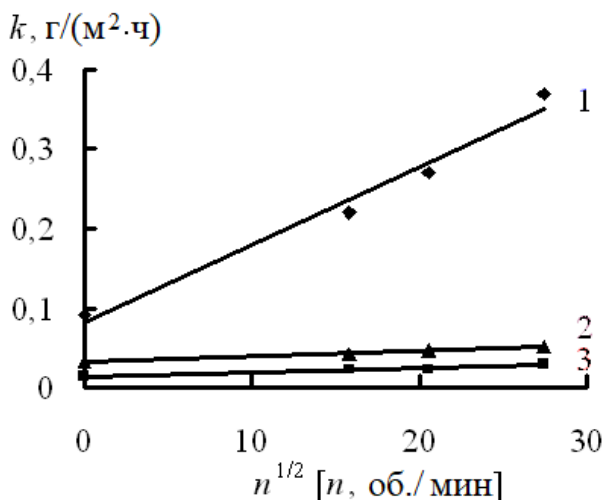


Рисунок 2. Зависимость скорости коррозии меди в 2 М H_3CCOOH ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) по данным 1 сут. испытаний от частоты перемешивания раствора магнитной мешалкой. 1 – без ингибитора, 2 – 0,5 мМ катамина АБ, 3 – 0,5 мМ ИФХАН-92.

Таблица 5. Параметры a и b кинетического уравнения $k = a + b \cdot n^{1/2}$ для коррозии меди в 2 М $\text{H}_3\text{CCOOH} + 0,05 \text{ М Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) по данным 1 сут. испытаний.

Ингибитор	a , г/(м²·ч)	b , г·мин ^{1/2} /(м²·ч·об. ^{1/2})
Без ингибитора	0,082	0,0098
0,5 мМ катамин АБ	0,032	0,0007
0,5 мМ ИФХАН-92	0,014	0,0005

Таким образом, растворы H_3CCOOH , 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 – $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ также сильно не влияет на коррозию меди. Однако, накопление в ацетатных растворах катионов $\text{Cu}(\text{II})$, в сочетании с динамическими условиями протекания коррозии, способно существенно повысить ее агрессивность, что крайне нежелательно.

В 2 М H_3CCOOH добавка катамина АБ ($C_{\text{ин}} = 0,05\text{--}5 \text{ мМ}$), по данным 8 сут. испытаний, замедляет коррозию меди в 4,5–8,9 раза (Таблица 6). При $C_{\text{ин}} \geq 0,1 \text{ мМ}$ значение $Z > 80\%$, а при $C_{\text{ин}} \geq 1 \text{ мМ}$ значение Z не зависит от содержания ингибитора.

Аналогичная добавка ИФХАН-92 снижает k меди в 5,2–15 раз. В области исследуемых $C_{\text{ин}}$ значение $Z > 80\%$, а при $C_{\text{ин}} \geq 1$ мМ значение Z не зависит от содержания ИФХАН-92.

Оба исследуемых ингибитора сохраняют защитное действие в 2 М H_3CCOOH в течении как минимум 20 сут. (Таблица 1). Добавка 0,5 мМ катамина АБ замедляет коррозию меди в 4,1–9,3 раза, а ИФХАН-92 в 8,3–16 раз, что более существенно. Судя по массопотере образцов во времени, в присутствии обоих ингибиторов коррозия меди наиболее медленно происходит во временном диапазоне 8–13 сут., после чего процесс ускоряется. Оба исследованных органических соединения замедляют коррозию меди в широком диапазоне $C(\text{H}_3\text{CCOOH}) = 0,25\text{--}4$ М (Таблица 2). Кроме самого разбавленного раствора защитное действие ИФХАН-92 выше, чем катамина АБ.

Таблица 6.* Влияние концентрации ингибиторов на скорость коррозии меди в 2 М H_3CCOOH ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) по данным 8 сут. испытаний.

Параметр коррозионного процесса	$C_{\text{ин}}, \text{мМ}$				
	0,05	0,1	0,5	1	5
Катамин АБ					
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,020	0,017	0,011	0,010	0,010
$Z, \%$	77,5	80,9	87,4	89,2	89,2
ИФХАН-92					
$k, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	0,017	0,015	0,008	0,006	0,006
$Z, \%$	80,9	83,1	91	93,5	93,5

* Скорость коррозии меди в 2 М H_3CCOOH ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) составляет $0,089 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

В статической коррозионной среде присутствие $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ негативно сказывается на защите меди катамином АБ (Таблица 3). Присутствие 0,1 М $\text{Cu}(\text{II})$ повышает k меди в 4,1 раза в сравнении со средой без $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$. Напротив, для ИФХАН-92 в тех же условиях коррозия ускоряется лишь в 1,7 раза. Это довольно интересный результат, поскольку известно, что наличие в коррозионной среде катионов металлов, проявляющих окислительные свойства, существенно снижает защитное действие ингибиторов кислотной коррозии [21]. Такую закономерность в исследуемой среде наглядно демонстрирует катамин АБ. Напротив, ИФХАН-92 достаточно устойчив к наличию в коррозионной среде катионов $\text{Cu}(\text{II})$.

Важно понять, будет ли эффективное замедление коррозии меди в растворах H_3CCOOH сохраняться при переходе от статического режима коррозии к динамическому. Действительно, в свободно аэрируемой 2 М H_3CCOOH в

присутствии 0,5 мМ катамина АБ разница в величинах k меди в статических и динамических ($n = 750$ об./мин) условиях составляет 2,1 раза (Таблица 4). При этом защитный эффект ингибитора снижается до 63,8%. В случае 0,5 мМ ИФХАН-92 коррозия также ускоряется в 2,0 раза, но, поскольку в присутствии этого соединения k меди существенно ниже, величина Z остается заметно выше (82,5%).

В свободно аэрируемой 2 М $\text{H}_3\text{CCOON} + 0,05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ добавка катамина АБ также показывает худший результат в сравнении с ИФХАН-92. Интересно, что в присутствии обоих ингибиторов в динамических условиях ($n = 750$ об./мин) коррозия ускоряется, в сравнении с данными статических испытаний, но в целом в динамических условиях защитный эффект выше. Причина этого связана с существенным ускорением коррозии меди в фоновой среде при перемешивании раствора. Сходные закономерности характеризуют и эффективный вклад катионов $\text{Cu}(\text{II})$ в коррозионный процесс.

В ингибированных средах зависимости скорости коррозии меди от частоты вращения магнитной мешалки в свободно аэрируемой 2 М $\text{H}_3\text{CCOON} + 0,05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, как и в фоновой среде, удовлетворительно описывается уравнением вида $k = a + b \cdot n^{1/2}$ (Таблица 5, Рисунок 2). В присутствии 0,5 мМ катамина АБ параметр a снижен в 2,6 раза, а параметр b – в 14 раз. В присутствии 0,5 мМ ИФХАН-92 эти параметры снижены сильнее – в 5,9 и 20 раз.

Таким образом, ингибитор ИФХАН-92 эффективно замедляет коррозию меди в растворах H_3CCOON . Он будет сохранять защитное действие в случае накопления в растворах H_3CCOON продукта коррозии – $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$. Важно отметить, что ИФХАН-92 защищает медь, как в статичной, так и динамичной коррозионной среде. При всех условиях эксперимента ингибитор ИФХАН-92 обеспечивает значение $Z > 80\%$, а максимальное наблюдаемое k меди для крайне жестких условий коррозии (0,05 М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, $n = 750$ об./мин) составляет лишь 0,029 г/(м²·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 H_3CCOON в случае потенциальной возможности их контакта с металлической медью. В растворах H_3CCOON скорость коррозии достаточно низкая $k = 0,058–0,094$ г/(м²·ч), однако накопление продукта коррозии – $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ в сочетании с принудительной конвекцией среды может повышать ее до 0,370 г/(м²·ч). В случае использования для защиты меди 0,5 мМ ИФХАН-92 независимо от гидродинамического режима в растворе H_3CCOON и наличия $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ значение для меди $k = 0,005–0,029$ г/(м²·ч), что является хорошим результатом.

Важны причины более высокого ингибиторного действия производного триазола – ИФХАН-92 в сравнении с катамином АБ. Во многом они определяются уникальными особенностями механизма защитного действия триазолов [23]. 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 уксуснокислых 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 уксусной кислоты слабо зависит от длительности контакта меди с агрессивной средой и концентрации H_3CCOOH . Нет и принципиальных различий в коррозивности этих растворов по отношению к меди при переходе от их статичного состояния к динамичному. Агрессивность растворов H_3CCOOH по отношению к меди повышает наличие в них ацетата Cu(II) . Особенно этот эффект замечен при контакте меди с движущейся коррозионной средой.
2. Для защиты меди в свободно аэрируемых растворах H_3CCOOH может использоваться ингибитор ИФХАН-92. Эффективность этого соединения существенно не зависит от длительности контакта металла с агрессивной средой, содержания в ней H_3CCOOH , гидродинамических характеристик раствора. Важным свойством ингибитора ИФХАН-92 является сохранение им защитного действия по отношению к меди даже в случае накопления в коррозионной среде ацетата Cu(II) , что проявляется не только в статичных, но и динамичных средах. Защитное действие ингибитора ИФХАН-92 по отношению к меди в растворах H_3CCOOH существенно выше, чем известного ингибитора кислотной коррозии металлов катамина АБ.
3. Зависимость скорости коррозии меди от конвективного фактора в свободно аэрируемой $2 \text{ M } \text{H}_3\text{CCOOH} + 0,05 \text{ M } \text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, 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**, no. 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. 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)
 4. 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 Phys.*, 2019, **13**, 102194. doi: [10.1016/j.rinp.2019.102194](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102194)
 5. 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)
 6. R.K. Ahmed, 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)
 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-S.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**, no. 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. M.A. Amin, K.F. Khaled, Q. Mohsen and H.A. Arida, A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, 1684–1695. doi: [10.1016/j.corsci.2010.01.019](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.01.019)
 17. Я.Г. Авдеев, Ю.И. Кузнецов и М.В. Тюрина, Об ингибировании коррозии низкоуглеродистой стали в горячих растворах органических кислот, *Коррозия: материалы, защита*, 2012, **3**, 24–28.
 18. K.M. Deen, N. Mehrjoo, and E. Asselin, Thermo–Kinetic diagrams: The Cu–H₂O–Acetate and the Cu–H₂O systems, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, **895**, 115467. doi: [10.1016/j.jelechem.2021.115467](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115467)
 19. K.M. Deen and E. Asselin, Method of developing Thermo–Kinetic diagrams: The Cu–H₂O–acetate and the Cu–H₂O systems, *MethodsX*, 2021, **8**, 101539. doi: [10.1016/j.mex.2021.101539](https://doi.org/10.1016/j.mex.2021.101539)
 20. 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.
 21. Я.Г. Авдеев и Т.Э. Андреева, Особенности механизма коррозии сталей в ингибированных растворах кислот, содержащих соли железа (III), *Журнал физической химии*, 2022, **96**, № 2, 281–293. doi: [10.31857/S0044453722020030](https://doi.org/10.31857/S0044453722020030)
 22. Ю.В. Плесков и В.Ю. Филиновский, *Вращающийся дисковый электрод*, М: Наука, 1972, 344 с.
 23. 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 acetic 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*

Abstract

Corrosion of copper in acetic acid solutions freely aerated by air was studied depending on its concentration and the duration of contact of the metal with an aggressive medium. There are no fundamental differences in the aggressiveness of this medium with respect to copper in the transition from static to dynamic experimental conditions. Aggressiveness of the studied media in relation to metallic copper increases the accumulation of the corrosion product in them, Cu(II) acetate. This effect is most pronounced when metallic copper comes into contact with a dynamic corrosive medium. A mixture of quaternary ammonium salts (catamine AB) and a triazole derivative (IFKhAN-92) were studied as copper corrosion inhibitors in acetic acid solutions. The highest protective effect is provided by the additive IFKhAN-92. The effectiveness of this inhibitor does not significantly depend on the duration of contact of the metal with the aggressive medium, the content of H_3CCOOH in it, and the hydrodynamic characteristics of the solution. The IFKhAN-92 inhibitor retains its protective action against metallic copper even in the case of accumulation of a corrosion product, Cu(II) acetate, in a corrosive environment. It is important that this effect is preserved when moving from static to dynamic environments. The influence of the convective factor on the corrosion of copper in an acetic acid solution containing Cu(II) acetate, both in the absence and presence of corrosion inhibitors, is considered.

Keywords: *corrosion, acid corrosion, copper, acetic acid, corrosion inhibitors, quaternary ammonium salts, triazole.*