

УДК 620.197.3

Ингибиторная защита латуни в растворах уксусной кислоты*

Я.Г. Авдеев,^{1,*} К.Л. Анфилов² и Т.Э. Андреева¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», 105005, г. Москва, вн. тер. г. муниципальный округ Басманный, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1, Россия

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Аннотация

Изучена кинетика коррозии латуни ЛК62-0.5 в свободно аэрируемых растворах уксусной кислоты (0.25–8.0 М), а также влияние на этот процесс конвективного фактора среды и добавки замедлителя коррозии – катамина АБ. Ускоряющее действие на коррозию латуни в исследуемых средах, включая растворы, содержащие катамин АБ, оказывает присутствие продукта коррозии – катионов Cu(II). Зависимость скорости коррозии латуни от конвективного фактора в свободно аэрируемых растворах кислот и растворах кислот, содержащих катионы Cu(II), формально описывается уравнением вида $k = a + b \cdot n^{1/2}$, где a и b – эмпирические параметры, n – частота вращения пропеллерной магнитной мешалки, перемешивающей раствор. В растворах уксусной кислоты, включая перемешиваемые среды, содержащие катионы Cu(II), скорость коррозии латуни не превышает 0.91 г/(м²·ч). В тех же средах, содержащих добавку катамина АБ, скорость коррозии латуни не выше 0.14 г/(м²·ч). Учитывая низкую скорость коррозии латуни в ингибированных кислых средах полученный результат представляет практический интерес.

Ключевые слова: коррозия, ингибиторы коррозии, латунь, уксусная кислота, катамин АБ.

Поступила в редакцию 11.03.2025 г. После доработки 12.03.2025 г.; Принята к публикации 12.03.2025 г.

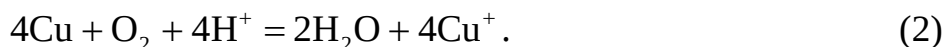
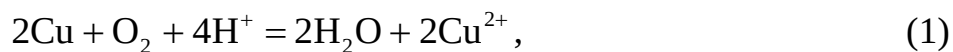
doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-1-121-136](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-1-121-136)

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Введение

Водные растворы различных кислот широко применяются на современных предприятиях для очистки поверхностей металлических изделий и конструкций от продуктов коррозии и минеральных отложений [1, 2]. Важную группу металлических конструкционных материалов представляет медь и ее сплавы, среди которых видное место занимают латуни – двойные или многокомпонентные сплавы на основе меди, где основным легирующим компонентом является цинк (до 50%) [3]. Различные аспекты коррозии латуней в растворах неорганических кислот и их ингибиторной защиты рассмотрены в работах [4–12]. Отмечается, что присутствие в коррозионной среде солей Cu(II) ускоряет коррозию латуни в кислом сульфатном растворе [13]. Растворы уксусной кислоты применяются на производствах как альтернатива технологическим средам на основе HCl и H₂SO₄. Преимуществом уксусной кислоты, по сравнению с неорганическими кислотами, является их низкая коррозионность по отношению к важным конструкционным сталям, что позволяет использовать их при промышленной эксплуатации, в отличие от неорганических кислот, без дополнительной ингибиторной защиты [14]. Часто контактирующее с растворами кислот технологическое оборудование частично или полностью изготавливается из меди или сплавов на ее основе. Особенности коррозии латуней в растворах уксусной кислоты в научной литературе освещены недостаточно [15, 16].

Для объяснения процессов, происходящих при коррозии латуней в водных коррозионных средах, используют *E*–*pH* диаграммы Пурбэ [17–19]. Латуни являются сплавами, образованными металлами различной химической природы – медью и цинком. Анализ *E*–*pH* диаграммы системы Cu–H₂O (Рисунок 1) показывает, что в кислых средах нижний предел устойчивости воды (линия *a*) располагается в области более низких потенциалов, чем граница устойчивости металлической Cu (линия 1) [20, 21]. Как результат, на диаграмме отсутствует область, в которой неустойчива металлическая Cu, но устойчив газообразный H₂. Вытеснение газообразного водорода медью из растворов кислот происходить не будет. Однако, между границей устойчивости металлической Cu (линии 1 и 2) и верхним пределом устойчивости воды (линия *b*) существует область, в которой неустойчивы Cu и газообразный O₂. Следовательно, разрешены реакции:



Таким образом, в растворах кислот, содержащих растворенный кислород воздуха, при коррозии латуни возможны реакции (1) и (2), но не может протекать вытеснение медью из кислоты водорода [22].

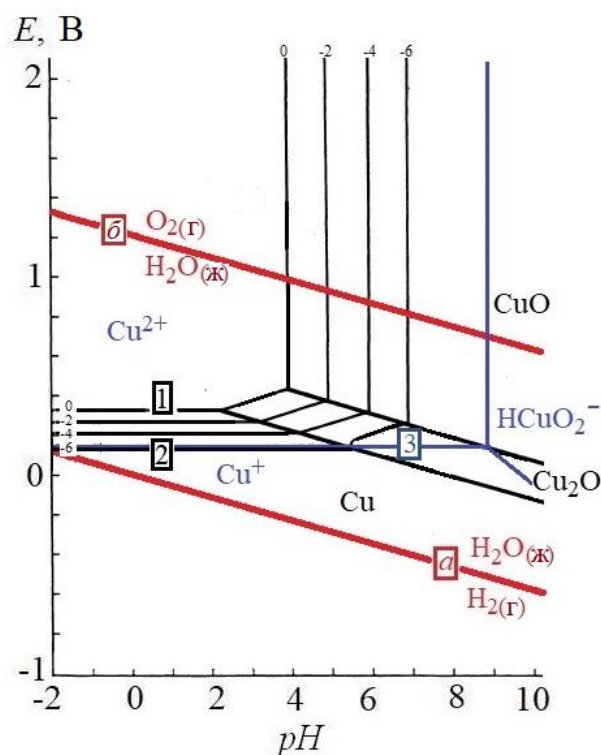
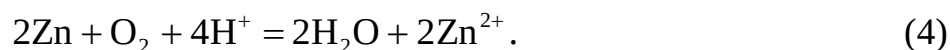


Рисунок 1. Фрагмент E – pH диаграммы полей устойчивости металлической меди в воде при 25°C и 101.3 кПа общего давления. Твердыми фазами считаются только Cu, Cu₂O и CuO [20, 21]. Поля устойчивости приводятся для случаев, когда $\lg a(\text{Cu}^{2+})$ соответствует значениям –6, –4, –2 и 0. a – $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_{2(\text{r})}$, $E = -(0.059/2) \cdot \lg p(\text{H}_2) - 0.059pH$ (нижний предел устойчивости воды); b – $\text{O}_{2(\text{r})} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, $E = 1.23 + (0.059/4) \cdot \lg p(\text{O}_2) - 0.059pH$ (верхний предел устойчивости воды); 1 – $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$, $E = 0.337 + 0.0295 \cdot \lg a(\text{Cu}^{2+})$; 2 – $\text{Cu}^+ + \bar{e} = \text{Cu}$, $E = 0.520 + 0.0591 \cdot \lg a(\text{Cu}^+)$, $\lg a(\text{Cu}^+) = -7$; 3 – $\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^+$, $E = 0.153$ В.

Согласно E – pH диаграмме системы Zn–H₂O (Рисунок 2) в кислых средах нижний предел устойчивости воды (линия a) располагается в области более высоких потенциалов, чем граница устойчивости металлического Zn (линия 1) [21, 23]. Между этими линиями располагается область, в которой термодинамически неустойчив металлический Zn, но устойчив газообразный H₂. В этой области разрешена реакция:



Параллельно с этим, между границей устойчивости металлического Zn (линия 1) и верхним пределом устойчивости воды (линия b) существует область, в которой неустойчивы металлический Zn и газообразный O₂. Следовательно, разрешена реакция:



Таким образом, в растворах кислот, содержащих растворенный кислород воздуха, при коррозии латуни разрешены реакции (3) и (4).

В процессе коррозии латуни в кислом растворе будут накапливаться катионы Cu(II) и Cu(I) . В водной среде, содержащей растворенный молекулярный кислород, катионы Cu(I) могут окисляться им до Cu(II) :

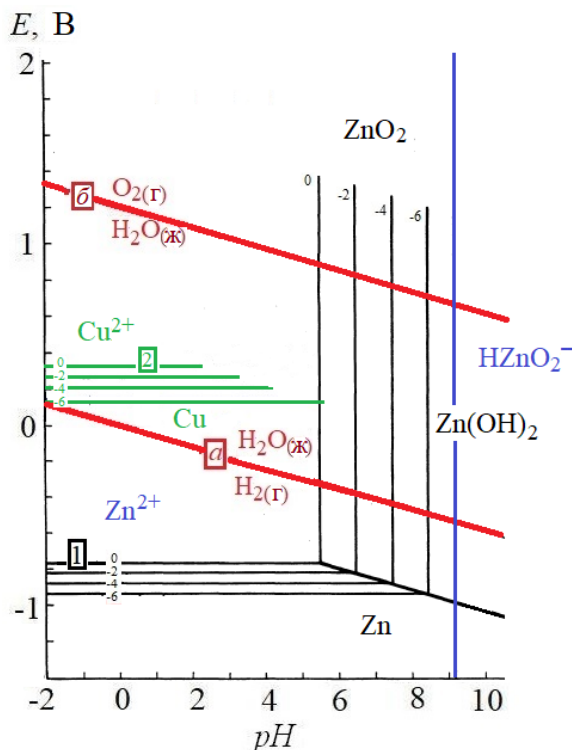
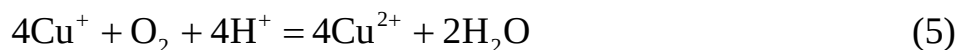


Рисунок 2. Фрагмент E – pH диаграммы полей устойчивости металлического цинка в воде при 25°C и 101.3 кПа общего давления. Твердыми фазами считаются только Zn и Zn(OH)_2 [21, 23]. Поля устойчивости приводятся для случаев, когда $\lg a(\text{Zn}^{2+})$ соответствует значениям -6 , -4 , -2 и 0 . a – $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_{2(\text{r})}$, $E = -(0.059/2) \cdot \lg p(\text{H}_2) - 0.059\text{pH}$ (нижний предел устойчивости воды); $б$ – $\text{O}_{2(\text{r})} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, $E = 1.23 + (0.059/4) \cdot \lg p(\text{O}_2) - 0.059\text{pH}$ (верхний предел устойчивости воды); 1 – $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$, $E = 0.763 + 0.0295 \cdot \lg a(\text{Zn}^{2+})$; 2 – $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$, $E = 0.337 + 0.0295 \cdot \lg a(\text{Cu}^{2+})$.

На E – pH диаграмме системы Cu – H_2O реакция (5) может реализовываться в области, лежащей между границей раздела полей устойчивости катионов Cu(II) и Cu(I) (линия 3) и верхним пределом устойчивости воды (линия $б$). Накапливающиеся в растворе катионы Cu(II) являются сильным окислителем.

На E – pH диаграмме системы Zn – H_2O между границами устойчивости металлических Zn (линия 1) и Cu (линия 2) существует область, в которой неустойчивы металлический Zn и катионы Cu(II) . Следовательно, разрешена реакция:



Следует учитывать также возможность реакции:



поскольку $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.153 \text{ В}$, а $E(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.106 \text{ В}$ (при $\lg a(\text{Cu}^+) = -7$). Можно предположить, что накопление продукта коррозии – катионов Cu(II) в рассматриваемых средах будет способствовать коррозии латуни.

Анализ E – pH диаграмм систем $\text{Cu-H}_2\text{O}$ и $\text{Zn-H}_2\text{O}$ позволяет прогнозировать термодинамические разрешенные реакции, которые могут реализовываться при коррозии латуни в растворах кислот, и во многом полезны при трактовке экспериментальных данных. Следует отметить, что при анализе нами использованы наиболее простые формы E – pH диаграмм, построенные без учета влияния анионов коррозионной среды [24, 25].

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 [26, 27]. Поскольку в рассматриваемой здесь коррозионной системе, наряду с протонами, окислителями является кислород и катионы Cu(II) , то можно сделать заключение, что коррозия будет реализовываться с диффузионным контролем, а её скорость должна существенно зависеть от гидродинамических параметров среды. Следует отметить, что в растворах слабых органических кислот диффузионные ограничения при коррозии металла могут быть связаны, в том числе, с доставкой H^+ к поверхности металла, но этот аспект будет оставлен за рамками нашего обсуждения.

В связи со сказанным выше, представляется целесообразным изучить закономерности коррозии меди в растворах уксусной (H_3CCOOH) кислоты, а также рассмотреть возможность ее ингибиторной защиты. В качестве ингибитора коррозии использован промышленно доступный катионный ПАВ – 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 исследуемых средах длительности коррозионных испытаний, концентрации кислоты, наличия продукта коррозии – катионов Cu(II) , добавки ингибитора коррозии, конвективного фактора среды.

Методика эксперимента

Скорость коррозии латуни ЛК62-0.5 (состав, масс. %: 36.2 – Zn; 0.5–1.0 – Si; остальное – Cu) в растворах H_3CCOOH 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 (Р 600) и обезжиривали ацетоном. Продолжительность опытов – 1–20 сут.

Влияние конвективного фактора на скорость коррозии латуни изучали в перемешиваемых магнитной мешалкой растворах H_3CCOOH , при частоте ее вращения $n = 0, 350, 700$ и 950 об/мин.

Эффективность ингибитора оценивали по величинам степени защиты

$$Z = [(k_0 - k_{\text{in}}) / k_0] \cdot 100\%, \quad (8)$$

где k_0 и k_{in} – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой.

Для приготовления растворов использовали 70% H_3CCOOH (ГОСТ Р 55982-2014), ацетат меди (II) и дистиллированную воду. Базовая концентрация катамина АБ – $C_{\text{in}} = 1.0$ мМ.

Ацетат меди (II) получали растворением основного карбоната меди (II) в 70% H_3CCOOH . 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 латуни в 2.0 М H_3CCOOH происходит относительно медленно (Таблица 1). При этом в ходе длительных коррозионных испытаний (20 сут.) массопотеря образцов ($\Delta m/S$) достигает существенной величины – 47 г/м². Средняя скорость коррозии латуни k находится в зависти от длительности экспонирования металлических образцов в коррозионной среде. Максимальная величина k , полученная по результатам 13 сут. испытаний, составляет 0.11 г/(м²·ч). Минимальное значение $k = 0.038$ г/(м²·ч) (4 сут.).

Содержание H_3CCOOH в растворе слабо влияет на k латуни (Таблица 2). Например, её увеличение в 32 раз ускоряет коррозию меди лишь в 2.0 раза. Полученный результат указывает на то, что в исследуемой коррозионной среде латунь преимущественно окисляется растворенным в ней кислородом воздуха, содержание которого в этих растворах близкое, в отличии от содержания уксусной кислотой. Накопление в коррозионной среде ацетата меди (II) повышает ее агрессивность в отношении латуни (Таблица 3). Так, в присутствии 0.05 М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, значение k латуни увеличивается в 2.5 раза, но дальнейшее повышение содержания этой соли в растворе существенно не ускоряет коррозии.

Обсуждаемые выше результаты по коррозии меди в растворах H_3CCOOH относятся к статическим условиям, редко реализуемым в производственных условиях. Чаще металлы контактируют с потоком агрессивной среды. В случае, когда коррозия контролируется диффузионными ограничениями, это может приводить к существенному ускорению разрушения металла.

Таблица 1. Влияние времени экспозиции образцов латуни ЛК62-0.5 в 2.0 М Н₃ССООН (20±2°С) на их массопотерю ($\Delta m/S$), скорость коррозии (k), и степень защиты металла ингибитором (Z).

Параметры коррозионного процесса	Время экспозиции образцов, сут.					
	1	2	4	8	13	20
Без ингибитора						
$\Delta m/S$, г/м ²	1.2	2.0	3.7	17	34	47
k , г/(м ² ·ч)	0.051	0.042	0.038	0.091	0.11	0.099
1.0 мМ катамина АБ						
$\Delta m/S$, г/м ²	0.23	0.25	0.27	2.7	7.1	9.8
k , г/(м ² ·ч)	0.0097	0.0052	0.0028	0.014	0.023	0.020
Z , %	81.0	87.6	92.6	84.6	79.1	79.8

Таблица 2. Влияние концентрации Н₃ССООН (20±2°С) на скорость коррозии латуни ЛК62-0.5 (k) и степень защиты металла ингибитором (Z) по данным 8 сут. испытаний.

Параметры коррозионного процесса	С(Н ₃ ССООН), М					
	0.25	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
Без ингибитора						
k , г/(м ² ·ч)	0.066	0.075	0.083	0.091	0.11	0.13
1.0 мМ катамина АБ						
k , г/(м ² ·ч)	0.0064	0.0087	0.0099	0.014	0.012	0.013
Z , %	90.3	88.4	88.1	84.6	89.1	90.0

В свободно аэрируемой 2.0 М Н₃ССООН влияние принудительной конвекции ($n=950$ об/мин) на коррозию латуни существенное (Таблица 4). Приращение коррозионных потерь составляет 310%. В свободно аэрируемой 2.0 М Н₃ССООН+0.05 М Cu(Н₃ССОО)₂ влияние принудительной конвекции на k латуни выше и составляет 600%. Значение k латуни в статической и динамической ($n=950$ об/мин) среде различаются в 7.0 раза. В свободно аэрируемой 2.0 М Н₃ССООН+0.05 М Cu(Н₃ССОО)₂ коррозия латуни является результатом присутствия в агрессивной среде, помимо протонов, двух дополнительных

окислителей – молекулярного кислорода и катионов Cu(II) . В свободно аэрируемой 2.0 М H_3CCOOH – только протонов и молекулярного кислорода. Интересно выделить эффективные скорости коррозии латуни в этой среде, обусловленные только наличием в ней катионов Cu(II) , рассчитав их как разницу k металла в аэрируемых растворах кислоты в присутствии и отсутствии 0.05 М $\text{Cu(H}_3\text{CCOO)}_2$. Такой подход верен, если предполагать независимое протекание на латуни коррозионных процессов, вызванных присутствием в растворе H_3CCOOH протонов, молекулярного кислорода и $\text{Cu(H}_3\text{CCOO)}_2$. Эффективная k латуни, обусловленные только наличием в ней катионов Cu(II) , чувствительна к влиянию конвективного фактора. Приращение коррозионных потерь составило 890% ($n=950$ об/мин). Эффективные k латуни в статической и динамической ($n=950$ об/мин) среде различаются в 9.9 раза.

Таблица 3. Влияние концентрации ацетата меди (II) на коррозии латуни ЛК62-0.5 в 2.0 М H_3CCOOH ($20\pm 2^\circ\text{C}$) по данным 8 сут. испытаний.

Параметры коррозионного процесса	$C(\text{Cu(H}_3\text{CCOO)}_2)$, М			
	0	0.025	0.05	0.10
Без ингибитора				
k , г/(м ² ·ч)	0.038	0.059	0.094	0.11
1.0 мМ катамина АБ				
k , г/(м ² ·ч)	0.0028	0.0038	0.0042	0.0052
Z , %	92.6	93.6	95.5	95.3

Анализ зависимостей скорости коррозии латуни от частоты вращения магнитной мешалки в свободно аэрируемых 2.0 М H_3CCOOH и 2.0 М $\text{H}_3\text{CCOOH}+0.05$ М $\text{Cu(H}_3\text{CCOO)}_2$ (Таблица 5, Рисунок 3) показал, что формально они удовлетворительно описываются уравнением вида:

$$k = a + b \cdot n^{1/2}. \quad (9)$$

Форма этого уравнения характерна для параллельных процессов, протекающих с кинетическим и диффузионным контролем [27]. Параметр a характеризует кинетическую составляющую, а b – диффузионную. Однако, в нашей системе корректнее параметр a дополнительно связывать с коррозией металла, вызванной естественной конвекцией коррозионной среды при проведении длительных статических испытаний.

Таблица 4. Влияние конвективного фактора на коррозии латуни ЛК62-0.5 в 2.0 М Н₃ССООН (20±2°С) по данным 1 сут. испытаний.

Параметры коррозионного процесса	Без ингибитора				1.0 мМ катамина АБ			
	Скорость вращения магнитной мешалки, об/мин							
	0	350	700	950	0	350	700	950
2.0 М Н ₃ ССООН (свободная аэрация)								
<i>k</i> , г/(м ² ·ч)	0.051	0.11	0.18	0.21	0.0097	0.016	0.029	0.043
<i>Z</i> , %	–	–	–	–	81.0	85.5	83.9	79.5
2,0 М Н ₃ ССООН + 0,05 М Cu(Н ₃ ССОО) ₂ (свободная аэрация)								
<i>k</i> , г/(м ² ·ч)	0.13	0.47	0.75	0.91	0.011	0.055	0.096	0.14
<i>Z</i> , %	–	–	–	–	91.5	88.3	87.2	84.6
2.0 М Н ₃ ССООН+0.05 М Cu(Н ₃ ССОО) ₂ *								
<i>k</i> , г/(м ² ·ч)	0.078	0.42	0.65	0.77	0.0013	0.039	0.067	0.097
<i>Z</i> , %	–	–	–	–	98.3	90.7	89.7	87.4

*Эффективный вклад добавки 0.05 М Cu(Н₃ССОО)₂ в коррозионный процесс.

Таблица 5. Параметры a и b кинетического уравнения $k = a + b \cdot n^{1/2}$ для коррозии латуни ЛК62-0.5 в 2.0 М Н₃ССООН и 2.0 М Н₃ССООН+0.05 М Cu(Н₃ССОО)₂ по данным 1 сут. испытаний. a , г/(м²·ч); b , г·мин^{1/2}/(м²·ч·об^{1/2}); $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Параметры коррозионного процесса	2.0 М Н ₃ ССООН		2.0 М Н ₃ ССООН+ +0.05 М Cu(Н ₃ ССОО) ₂		2.0 М Н ₃ ССООН+ +0.05 М Cu(Н ₃ ССОО) ₂ *	
	a	b	a	b	a	b
Без ингибитора	0.051	0.0047	0.13	0.023	0.079	0.021
1.0 мМ катамина АБ	0.0097	0.0008	0.011	0.0035	0.0013	0.0027

*Эффективный вклад добавки 0.05 М Cu(Н₃ССОО)₂ в коррозионный процесс.

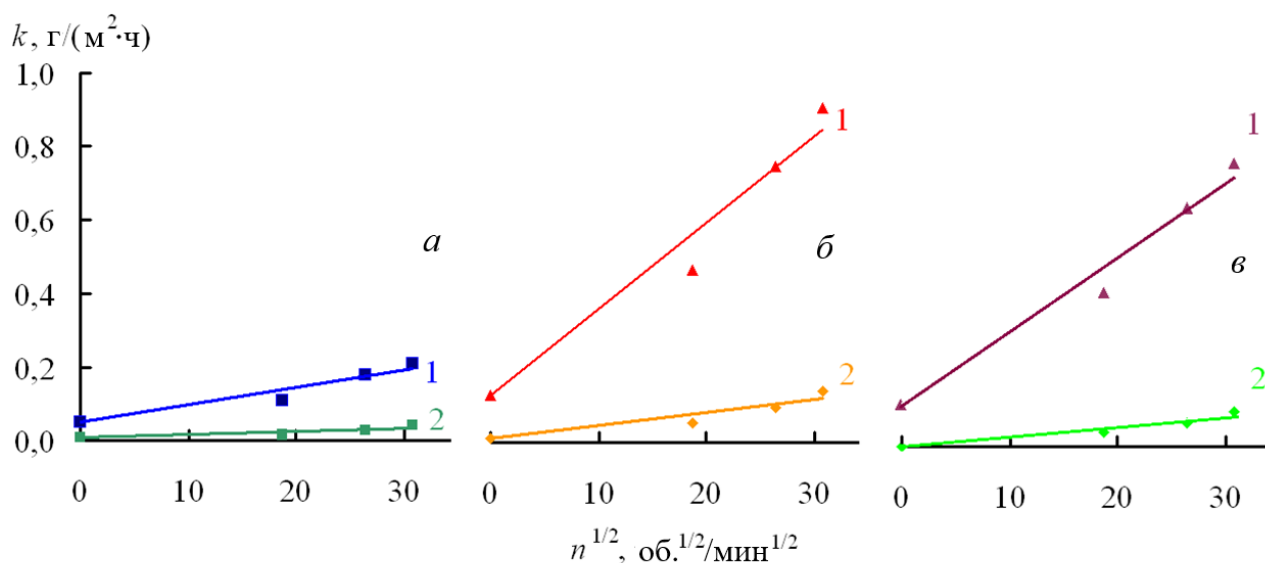


Рисунок 3. Скорости коррозии латуни ЛК62-0.5 в 2.0 М H_3CCOOH (а) и 2.0 М $\text{H}_3\text{CCOOH} + 0.05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ (б) по данным 1 сут. испытаний в зависимости от интенсивности перемешивания раствора магнитной мешалкой. Эффективная скорость коррозии латуни в 2.0 М $\text{H}_3\text{CCOOH} + 0.05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ (в), обусловленная только наличием в нем катионов $\text{Cu}(\text{II})$. 1 – без ингибитора, 2 – 1.0 мМ катамин АБ. $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Таким образом, растворы H_3CCOOH , особенно при отсутствии длительного их контакта с металлом, относительно низко агрессивны в отношении латуни, что характерно для статических сред. В динамических средах коррозия латуни может происходить существенно быстрее. В статических условиях накопление в кислоте продукта коррозии – $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ будет ускорять коррозию латуни. Присутствие в ацетатных растворах катионов $\text{Cu}(\text{II})$, в сочетании с динамическими условиями протекания коррозии, способствует более существенному повышению их агрессивности в отношении латуни, что крайне нежелательно.

Добавка 1.0 мМ катамина АБ сохраняет защитное действие при коррозии латуни ЛК62-0.5 в 2.0 М H_3CCOOH в течение, как минимум, 20 сут. (Таблица 1). Она замедляет коррозию латуни в 4.8–14 раз. Судя по массопотере образцов во времени в присутствии 1.0 мМ катамина АБ коррозия латуни наиболее медленно происходит во временном диапазоне до 4 сут., после чего процесс ускоряется.

Наблюдающийся резкий рост массопотери образцов латуни в 2.0 М H_3CCOOH , как в отсутствии ингибитора, так и в его присутствии, при длительности контакта металла с раствором более 4 сут. нами связывается с накапливанием в растворе катионов $\text{Cu}(\text{II})$, меняющих маршрут коррозионного процесса.

Исследованный органический ингибитор замедляет коррозию латуни в широком диапазоне $\text{C}(\text{H}_3\text{CCOOH}) = 0.25\text{--}8.0$ М (Таблица 2). Согласно данным 8 сут. исследований в сравнении с фоновыми средами значение k латуни снижено в 6.5–10 раз.

В статической коррозионной среде присутствие $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ положительно сказывается на защите латуни катамином АБ, несмотря на некоторый рост скорости коррозии латуни (Таблица 3). Присутствие 0.1 М $\text{Cu}(\text{II})$ повышает k латуни лишь в 1.9 раза в сравнении со средой без $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$. Это довольно интересный результат, поскольку известно, что наличие в коррозионной среде катионов металлов, проявляющих окислительные свойства, существенно снижает защитное действие ингибиторов кислотной коррозии [26, 28].

Важно понять, будет ли замедление коррозии латуни в растворах H_3CCOON сохраняться при переходе от статического режима коррозии к динамическому. Действительно, в свободно аэрируемой 2.0 М H_3CCOON в присутствии 1.0 мМ катамина АБ разница в величинах k латуни в статических и динамических ($n = 950$ об/мин) условиях составляет 4.4 раза (Таблица 4). При этом защитный эффект ингибитора снижается с 81.4 до 79.5%. В свободно аэрируемой 2.0 М $\text{H}_3\text{CCOON} + 0.05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ с добавкой катамина АБ разница в величинах k латуни в статических и динамических ($n = 950$ об/мин) условиях составляет 13 раз. При этом защитный эффект ингибитора снижается с 91.5 до 84.6%.

В присутствии катамина АБ зависимости скорости коррозии латуни от частоты вращения магнитной мешалки в свободно аэрируемых 2.0 М H_3CCOON и 2.0 М $\text{H}_3\text{CCOON} + 0.05$ М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, как и в фоновой среде, удовлетворительно описываются уравнением (9) (Таблица 5, Рисунок 3). В присутствии 1.0 мМ катамина АБ в этих растворах параметр a снижен в 5.3 и 12 раз, а параметр b – в 5.9 и 6.6 раз, соответственно. Аналогичные закономерности наблюдаются для эффективных скоростей коррозии латуни, обусловленных индивидуальным влиянием катионов $\text{Cu}(\text{II})$. В присутствии катамина АБ значение параметра a снижено в 60 раз, а параметр b – в 7.8 раза.

Таким образом, катамин АБ удовлетворительно замедляет коррозию латуни в растворах H_3CCOON . Он будет сохранять защитное действие в случае накопления в растворах H_3CCOON продукта коррозии – $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$. Существенно результат, что катамин АБ защищает латунь, как в статичной, так и динамичной коррозионной среде. При всех условиях эксперимента этот ингибитор обеспечивает $Z \geq 79.1\%$, а максимальное наблюдаемое значение k латуни, для крайне жестких условий коррозии (0.05 М $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, $n = 950$ об/мин), составляет лишь $0.14 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Полученные результаты важны с практической точки зрения, поскольку открывают новые возможности использования растворов H_3CCOON в случае потенциальной возможности их контакта с металлической латунью. В 2 М H_3CCOON скорость коррозии весьма низкая $k = 0.038 - 0.11 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, но накопление $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$ в сочетании с принудительной конвекцией среды может повышать ее до $0.91 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. В случае использования для защиты латуни добавки 1.0 мМ катамина АБ, независимо от гидродинамического режима в 2.0 М H_3CCOON

и наличия $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, для латуни $k=0.0028-0.14 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, что является удовлетворительным результатом.

Полученные результаты хорошо коррелируют с нашими результатами изучения коррозии меди в растворах уксусной и лимонной кислот [29, 30]. Коррозия меди и латуни в этих средах, как в отсутствии ингибиторов коррозии, так и в их присутствии, протекает с диффузионными ограничениями. В результате переход от статических сред к динамическим приводит к существенному ускорению коррозии латуни. Наиболее сильно этот эффект проявляется в растворах, содержащих продукт коррозии – катионы $\text{Cu}(\text{II})$.

Отметим, что процесс коррозии латуни в растворах уксусной кислоты чувствителен к гидродинамическим параметрам коррозионной среды. Нами предполагается, что при протекании коррозии латуни в этой среде имеют место диффузионные ограничения, которые в первую очередь обусловлены диффузией к поверхности металла окислителей (O_2 и катионы $\text{Cu}(\text{II})$). При возникновении потока коррозионной среды эти ограничения снимаются, что ускоряет процесс коррозии. Эффект проявляется как в неингибированных, так и ингибированных средах. Наблюдается качественная сходимость закономерностей рассматриваемых нами коррозионных процессов и коррозии сталей в растворах кислот, содержащих соли $\text{Fe}(\text{III})$ [22, 28].

Выводы

1. Изучена коррозия латуни ЛК62-0.5 в свободно аэрируемых растворах уксусной кислоты в диапазоне $C(\text{H}_3\text{CCOOH})=0.25-8.0 \text{ М}$. Отмечено ускоряющее действие на коррозию латуни наличия в коррозионной среде продукта коррозии – катионов $\text{Cu}(\text{II})$ и перехода от статической коррозионной среды к динамической.
2. Исследовано защитное действие катамина АБ на коррозию латуни в растворах H_3CCOOH . Для исследуемых сред, содержащих катамин АБ, в самых жестких условиях эксперимента ($0.05 \text{ М Cu}(\text{II})$, динамическая среда) для латуни значение $k \leq 0.14 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. В фоновых растворах $2.0 \text{ М H}_3\text{CCOOH}$ для латуни значение $k \leq 0.91 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.
3. Зависимость скорости коррозии латуни от конвективного фактора в свободно аэрируемой $2.0 \text{ М H}_3\text{CCOOH}$, как в отсутствии, так и присутствии катамина АБ и катионов $\text{Cu}(\text{II})$, формально описывается уравнением вида $k=a+b \cdot n^{1/2}$, где n – частоты вращения магнитной мешалки, перемешивающей коррозионную среду. Добавки катамина АБ снижают параметры a и b этого уравнения.

Список литературы

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. M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma and E.E. Ebenso, Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review, *J. Mol. Liq.*, 2018, **256**, 565–573. doi: [10.1016/j.molliq.2018.02.045](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.045)
 3. C.D.S. Tuck, C.A. Powell and J. Nuttall, 3.07 - Corrosion of Copper and its Alloys, *Shreir's Corrosion*, Eds. B. Cottis, M. Graham, R. Lindsay, S. Lyon, T. Richardson, D. Scantlebury, H. Stott, Elsevier, 2010, 1937–1973. doi: [10.1016/B978-044452787-5.00094-9](https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00094-9)
 4. L. Burzyńska, A. Maraszewska and Z. Zembura, The corrosion of Cu-47.3 at% Zn brass in aerated 1.0 M HCl, *Corros. Sci.*, 1996, **38**, no. 2, 337–347. doi: [10.1016/0010-938X\(96\)00132-1](https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00132-1)
 5. F. Branzoi and A. Băran, The Inhibition Effect of Some Organic Compounds on Corrosion of Brass and Carbon Steel in Aggressive Medium, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, **14**, no. 3, 2780–2803. doi: [10.20964/2019.03.55](https://doi.org/10.20964/2019.03.55)
 6. A.S. Fouda, S. Rashwaan, H. Ibrahim and R.E. Ahmed, Corrosion Inhibition of α -brass Alloy in Aqueous Solution by Using Expired Ranitidine, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020, **15**, no. 7, 5982–6000. doi: [10.20964/2020.07.62](https://doi.org/10.20964/2020.07.62)
 7. H.E. Gadow and H.M. Elabbasy, Electrochemical study on the Efficiency of Curcuma extract as a green Inhibitor for Corrosion of α -brass in 1M HCl, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, **12**, no. 7, 5867–5887. doi: [10.20964/2017.07.13](https://doi.org/10.20964/2017.07.13)
 8. N. Zulfareen, K. Kannan, T. Venugopal and S. Gnanavel, Synthesis, characterization and corrosion inhibition efficiency of N-(4-(Morpholinomethyl Carbamoyl Phenyl) Furan-2-Carboxamide for brass in HCl medium, *Arab. J. Chem.*, 2016, **9**, no. 1, 121–135. doi: [10.1016/j.arabjc.2015.08.023](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.08.023)
 9. R. Khrifou, M. Galai, H. El Bakri, H. Larhzil, R. Touir, M. Ebn Touhami and Y. Ramli, Corrosion inhibition of brass in phosphoric acid solution by 2-(5-methyl-2-nitro-1H-imidazol-1-yl)ethyl benzoate, *Chem. Data Collect.*, 2019, **24**, 100303. doi: [10.1016/j.cdc.2019.100303](https://doi.org/10.1016/j.cdc.2019.100303)
 10. H. Gerengi, K. Schaefer and H.I. Sahin, Corrosion-inhibiting effect of Mimosa extract on brass-MM55 corrosion in 0.5 M H₂SO₄ acidic media, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2012, **18**, no. 6, 2204–2210. doi: [10.1016/j.jiec.2012.06.019](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.06.019)
 11. J. Jennane, M. Ebn Touhami, S. Zehra, Y. Baymou, S.-H. Kim, I.-M. Chung and H. Lgaz, Influence of sodium gluconate and cetyltrimethylammonium bromide on the corrosion behavior of duplex (α - β) brass in sulfuric acid solution, *Mater. Chem. Phys.*, 2019, **227**, 200–210. doi: [10.1016/j.matchemphys.2019.02.001](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.001)
 12. A.A. Elwarraky, Dissolution of brass 70/30 (Cu/Zn) and its inhibition during the acid wash in distillers. *J. Mater. Sci.*, 1996, **31**, 119–127. doi: [10.1007/BF00355134](https://doi.org/10.1007/BF00355134)
 13. Z. Avramovic and M. Antonijevic, Corrosion of cold-deformed brass in acid sulphate solution, *Corros. Sci.*, 2004, **46**, no. 11, 2793–2802. doi: [10.1016/j.corsci.2004.03.010](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.03.010)

-
14. 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)
 15. M.N. Desai, Corrosion Inhibitors for Brasses, *Materials and Corrosion*, 1973, **24**, no. 8, 707–716. doi: [10.1002/maco.19730240807](https://doi.org/10.1002/maco.19730240807)
 16. R.S. Shah and C.S. Desai, Corrosion of Brass by Acetic Acid and Chlorosubstituted Acetic Acids, *Materials and Corrosion*, 1976, **27**, no. 10, 705–707. doi: [10.1002/maco.19760271006](https://doi.org/10.1002/maco.19760271006)
 17. R.H. Heidersbach and E.D. Verink, The Dezincification of Alpha and Beta Brasses, *Corrosion*, 1972, **28**, no. 11, 397–418. doi: [10.5006/0010-9312-28.11.397](https://doi.org/10.5006/0010-9312-28.11.397)
 18. A. Nawaz, K.M. Deen, A. Farooq and R. Ahmed, Investigating the Electrochemical Behavior of Alpha Brass in Acidic and Alkaline Tap Water, *Materials Today: Proceedings*, 2015, **2**, no. 10, Part B, 5170–5176. doi: [10.1016/j.matpr.2015.11.016](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.11.016)
 19. E. Sarver, Y. Zhang and M. Edwards, Review of Brass Dezincification Corrosion in Potable Water Systems, *Corros. Rev.*, 2010, **28**, nos. 3–4, 155–196. doi: [10.1515/CORRREV.2010.28.3-4.155](https://doi.org/10.1515/CORRREV.2010.28.3-4.155)
 20. D. Zoubov, C. Vanleughenaghe and M. Pourbaix, Copper, in *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Second English Edition. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974, 385–392.
 21. *Справочник химика. Т. 3. Химические равновесия и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы*. Под. ред. Б.П. Никольского, О.Н. Григорова, М.Е. Позина, Б.А. Парай-Кашица, В.А. Рабиновича, Ф.Ю. Рачинского, П.Г. Романкова и Д.А. Фридрихсберга, Москва-Ленинград, Химия, 1964, 755–825.
 22. Ya.G. Avdeev and Yu.I. Kuznetsov, The influence of dissolved molecular oxygen on the corrosion of metals in aqueous acid solutions. Review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 2, 1103–1134. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-2-25](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-2-25)
 23. D. Zoubov and M. Pourbaix, Zinc, in *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Second English Edition. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974, 406–413.
 24. K.M. Deen, N. Mehrjoo and E. Asselin, Thermo-Kinetic diagrams: The Cu–H₂O–Acetate and the Cu–H₂O systems, *J. Electroanalytical Chem.*, 2021, **895**, 115467. doi: [10.1016/j.jelechem.2021.115467](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115467)
 25. S. Tamilmani, W. Huang, S. Raghavan and R. Small, Potential-pH Diagrams of Interest to Chemical Mechanical Planarization of Copper, *J. Electrochem. Society*, 2002, **149**, no. 12, G638–G642. doi: [10.1149/1.1516224](https://doi.org/10.1149/1.1516224)
 26. Ya.G. Avdeev and Yu.I. Kuznetsov, Effect of iron(III) salts on steel corrosion in acid solutions. A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 3, 1069–1109. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-3-15](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-15)

-
27. Ю.В. Плесков и В.Ю. Филиновский, *Вращающийся дисковый электрод*, Москва, Наука, 1972, 344 с.
 28. 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)
 29. 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. doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-1-56-69](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-1-56-69)
 30. Я.Г. Авдеев, К.Л. Анфилов и Ю.И. Кузнецов, Коррозия меди в растворах лимонной кислоты, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, **1**, № 4, 151–165. doi: [10.1234/2949-3412-2023-1-4-151-165](https://doi.org/10.1234/2949-3412-2023-1-4-151-165)

Inhibitor protection of brass in acetic acid solutions

Ya.G. Avdeev,^{1,*} K.L. Anfilov² and T.E. Andreeva¹

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia

²Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Bauman Moscow State Technical University», Basmanniy municipal district, 2-ya Baumanskaya Street, 5-1, 105005 Moscow, Russia

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Abstract

The kinetics of corrosion of brass LK62-0.5 in freely aerated solutions of acetic acid (0.25–8.0 M), as well as the effect of the convective factor of the environment and the addition of a corrosion inhibitor, catamine AB, on this process were studied. The presence of a corrosion product, Cu(II) cations, has an accelerating effect on brass corrosion in the studied environments, including solutions containing catamine AB. The dependence of the brass corrosion rate on the convective factor in freely aerated acid solutions and acid solutions containing Cu(II) cations 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 propeller magnetic stirrer stirring the solution. In acetic acid solutions, including stirred environments containing Cu(II) cations, the brass corrosion rate does not exceed 0.91 g/(m²·h). In the same environments containing the additive catamine AB, the corrosion rate of brass does not exceed 0.14 g/(m²·h). Considering the low corrosion rate of brass in inhibited acidic environments, the obtained result is of practical interest.

Keywords: corrosion, corrosion inhibitors, brass, acetic acid, catamine AB.