МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Тамбовский государственный университет

им. Г.Р. Державина

КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**Дипломная работа**

***Коррозия меди***

***в 5М изопропанольных растворах НС1***

**Исполнитель:** выпускник химико-

биологического факультета заочного отделения

О.Н. Ларина

**Руководитель:** кандидат химических наук, старший преподаватель

Бердникова Г.Г.

**Рецензент:**

**Допущена кафедрой к защите**

**в ГАК \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_1999 г. протокол №**

**Зав. кафедрой неорганической и**

**физической химии Л.Е. Цыганкова**

Тамбов-1999

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Введение 3

1. Литературный обзор
2. Общая характеристика меди 4
3. Коррозионное и электрохимическое

поведение меди. 12

1. Методика эксперимента. 25
2. Экспериментальные результаты и их обсуждение 28
3. Выводы. 45
4. Литература. 47

***Введение***

Проблема коррозионной стойкости конструкционных материалов до сих пор является весьма актуальной для современной промышленности. Принимая во внимание размеры ущерба от коррозии и колоссальное число различных металлов и их сплавов а также коррозионно агрессивных сред, очевидно, что в этой области науки еще долго будет существовать обширное поле для исследований.

В последние десятилетия все возрастающее внимание стали уделять коррозионному и электрохимическому поведению металлов в неводных средах, в частности, на основе органических растворителей. Оказалось, что многие металлы, обладающие пассивностью в водных агрессивных растворах подвергаются весьма интенсивному разрушению в неводных.

С другой стороны, ионизация некоторых металлов в неводных средах осуществляется до более низковалентных частиц, чем в соответствующих водных, что означает снижение энергозатрат на электрохимическую обработку металлов и является убедительны аргументом в пользу применения смешанных и неводных растворов электролитов для электрохимического размерного формообразования.

Поэтому детальное выяснение роли органических компонентов коррозионной среды подвигает к более адекватному познанию механизмов коррозии, к пониманию роли воды и комплексов, образующихся в системе как за счет исходных компонентов раствора, так и за счет продуктов коррозионных процессов (как электрохимических, так и чисто химических).

Настоящая дипломная работа посвящена изучению некоторых аспектов коррозии меди в концентрированных изопропанольных растворах хлороводорода.

**I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

**Общая характеристика меди [**[[1]](#endnote-1)**]**

**• *Историческая справка.***

Семь металлов принято называть доисторическими. Золото, серебро, медь, железо, олово, свинец и ртуть были известны людям с древнейших времен. Роль меди в становлении человеческой культуры особенна. Каменный век сменился медным, медный - бронзовым. Не везде этот процесс шел одновременно. Коренное население Америки переходило от каменного века к медному в XVI в н.э. всего 400 лет назад! А в Древнем Египте медный век наступил в IV тысячелетии до н.э. Два миллиона 300 тысяч каменных глыб, из которых примерно 5000 лет назад была сложена 147-метровая пирамида Хеопса, добыты и обтесаны медными инструментами.

Подобно серебру и золоту, медь иногда образует самородки. Видимо, из них около 10 тысяч лет назад были изготовлены первые металлические орудия труда. Распространению меди способствовали такие ее свойства, как способность к холодной ковке и относительная простота выплавки из богатых руд.

Медный век длился около тысячи лет - вдвое меньше, чем бронзовый. Характерно. Что в Греции культура меди зародилась позже, чем в Египте, а бронзовый век наступил раньше. Руда, из которой выплавляли медь египтяне, не содержала олова. Грекам в этом отношении повезло больше. Они добывали «оловянный камень» для выплавки бронзы иногда там же, где и медную руду.

Искусство выплавки и обработки меди от греков унаследовали римляне. Они вывозили медь из покоренных стран, в первую очередь из Галлии и Испании, продолжали начатую греками добычу медной руды на Крите и Кипре. Кстати, с названием последнего острова связывают латинское название меди - «купрум».

Медь сыграла выдающуюся роль не только в становлении материальной культуры большинства народов, но и в изобразительном искусстве. В этом качестве медь прошла через века; и в наши дни делают барельефы и гравюры из меди.

•***Медь в природе.***

По распространению в земной коре (4,7.10-3 % по массе) медь следует за никелем и занимает всего лишь 26-е место среди других элементов. Медь встречается в природе в виде самородков, порой значительных размеров. Так, в 1957 году в США в районе Великих озер был найден самородок массой 420 тонн. Интересно. Что выступающие части его были отбиты еще каменными топорами. Однако, самородная медь в наше время составляет незначительную часть от общего производства металла.

Подавляющая часть меди присутствует в горных породах в виде соединений. Из сотен минералов меди промышленное значение имеют немногие, в частности, халькоперит -медный колчедан *CuFeS2,* халькозин - медный блеск - *Cu2S*, ковелин - *CuS*, малахит - *СuCO3.Сu(OH)2*, азурит -

*2СuCO3.Сu(OH)2*.

•***Физические и химические свойства.***

Медь - металл красного, в изломе розоватого цвета, в тонких слоях при просвечивании приобретает зеленовато-голубой оттенок. Плотность меди -8,96 г/см3, температура плавления -1083 0С, температура кипения - 2600 0С. Это довольно мягкий, ковкий металл, из него можно прокатывать листы толщиной всего лишь в 2,5 микрона (в 5 раз тоньше папиросной бумаги). Медь хорошо отражает свет, прекрасно проводит электричество и тепло.

Медь, серебро, золото составляют побочную подгруппу первой группы периодической системы Д.И. Менделеева. С щелочными металлами их сближает лишь способность образовывать одновалентные катионы. Для меди и ее аналогов характерно то, что они могут давать соединения с валентностью, превышающей номер своей группы. Кроме того, элементы подгруппы меди, в отличие от щелочных металлов, склонны к комплексообразованию, образуют окрашенные соли, т.е. проявляют свойства, сближающие их с никелем, палладием, платиной.

Такое поведение меди, серебра, золота объясняется конфигурацией внешних электронных оболочек их атомов. У атома меди самая наружная (4-я от ядра) оболочка содержит один *s*-электрон, ему предшествуют десять *d*-электронов (3-й от ядра) оболочки. Атомы меди и ее сплавов могут при образовании соединений терять не только самый внешний *s* -электрон, но один или два электрона предвнешнего *d*-уровня, проявляя более высокую степень окисления. Для меди окислительное число +2 (валентность II) , более характерно, чем +1 (валентность I). Существует также немногочисленное число соединений меди (III).

Медь химически малоактивна и в чистом, сухом воздухе не изменяется. Однако атмосфера, в которой мы живем содержит водяные пары и двуокись углерода. Поэтому не удивительно, что, например, произведения скульптуры, изготовленные из меди и бронзы, со временем покрываются зеленоватым налетом - «патиной». В обычной атмосфере патина состоит из основного карбоната меди (малахита), в атмосфере, содержащей двуокись серы (*SO2*), медные изделия покрываются основным сульфатом *CuSO4 .3Cu(OH)2*, а вблизи моря - основным хлоридом *CuC12 . 3Cu(OH)2*. Интересно, что патина образуется только во влажном воздухе (при влажности выше 75%). Патина придает изделиям из меди и бронзы красивый, как говорится, «старинный» вид. А сплошной налет патины обладает еще и защитными свойствами, предохраняя от дальнейшего разрушения. Но образовавшаяся пленка может быть с дефектами и поэтому недостаточно надежной. Гораздо прочнее такое же покрытие, нанесенное на металл искусственно.

Один из способов искусственного получения патины таков: изделие из меди или бронзы обрабатывают серной кислотой и затем выставляют на воздух. Через некоторое время операцию повторяют. Образующийся сульфат меди гидролизуется и постепенно превращается в устойчивую пленку *CuSO4 .3Cu(OH)2*.

Если быстро погрузить в холодную воду раскаленный докрасна кусок меди. То на его поверхности образуется ярко-красная пленка оксида меди (I). При умеренном же нагревании меди на воздухе поверхность ее покрывается черной окисью *CuO*. Обычно образцы меди содержат сотые доли *Сu2O*. При нагревании такого металла в атмосфере, содержащей водород и некоторые другие газы (*СО*, *СН4*) происходит восстановление *Cu2O*:

*Cu2O + H2 = 2Cu + H2O* (1)

*Cu2O + CO = 2Cu + CO2* (2)

Образовавшиеся пары воды и двуокись углерода выделяются из металла, вызывая появление трещин. А это резко ухудшает механические свойства меди. («водородная болезнь»).

Гидроксид меди (II) выпадает в виде объемистого голубого осадка при действии щелочей на растворы солей двухвалентной меди. Это слабое основание, образующее с кислотами соли. Впрочем, свежеприготовленный *Cu(OH)2* растворяется и в концентрированных растворах щелочей, но его кислотный характер выражен слабо.

Фтор, хлор, бром реагируют с медью, образуя соответствующие галогениды двухвалентной меди, например:

*Cu + C12 = CuC12* (3)

При взаимодействии иода с нагретым порошком меди получается иодид одновалентной меди:

*2Cu + J2 = 2СuJ* (4)

Медь горит в парах серы:

*Cu + S = CuS* (5)

К сере медь проявляет большее сродство, чем к кислороду. На этом свойстве основан пиролитический способ получения меди.

В ряду напряжений металлов медь стоит после водорода. В бескислородных кислотах она не растворяется, но легко окисляется азотной кислотой:

*3Cu + 8HNO3 (р) = 3Cu(NO3)2 + 2NO + 4H2O* (6)

и концентрированной серной кислотой:

*Cu + 2H2SO4 (к) = CuSO4 + SO2 + 2H2O*  (7)

В целом химические свойства меди наглядно иллюстрирует схема 1.

•***Получение и очистка меди.***

Почти все мировые производства металлической меди в настоящее время основываются на переработке сульфидных, оксидных и карбонатных руд. Медные руды, как правило, содержат большое количество пустой породы, так что непосредственное получение из них меди экономически невыгодно. Поэтому руды сначала измельчают, размалывают и обогащают с помощью гравитационных и флотационных методов.

В зависимости от характера руды и содержания в ней меди, для извлечения ее концентраты руд обрабатываются пирометаллургическими и гидрометаллургическими методами.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | Схема 1. [[[2]](#endnote-2)] |
|  |  | - во влажном воздухе → Сu2O |
|  |  | - во влажном воздухе в присутствии СО2, Н2S, SO2 → основные карбонаты и сульфат меди |
|  |  | - с NH4OH → [Cu(NH3)4](OH)2 |
|  |  | - c KCN + O2 + H2O → K[Cu(CN)2] или К3[Cu(CN)4] |
|  |  | - c HNO3 → Cu(NO3)2 . *n* H2O |
|  |  |  |
|  |  | - на воздухе → Cu2O и СuO |
|  |  | - c F2, C12, Br2, J2 → CuF2, CuC12, CuBr2, CuJ2 |
|  |  | - c S, Se, Te → CuS, CuSe, CuTe |
|  |  | - с Н2S → CuS |
|  |  | - P, As, Sb, C, Si → Cu3P, Cu3P2, Cu3As2, Cu3As, Cu5As2, Cu2Sb, Cu3Sb,  карбид и силициды |
|  |  | - с концентрированной НС1 на воздухе СuС12 |
|  |  | - с концентрированно Н2SO4 → CuSO4 . H2O |
|  |  | - c NH3 → Cu3N |
|  |  | - c NO2 или NO → Cu2O |

***Пирометаллургический метод*** используется при переработке руд с большим содержанием меди. Он основан на том, что оставшиеся после обогащения *FeS2* и *FeS* окисляются кислородом легче, чем сульфиды меди *CuS* и *Cu2S*. При сплавлении концентратов полиметаллических сульфидных руд с флюсами в шахтных печах медь с определенной частью железа образует медный пек *Cu2S.FeS*, остальное железо. Цинк и другие металлы переходят в шлак в виде силикатов: мышьяк, сурьма, фосфор и частично сера превращаются в летучие оксиды.

***Гидрометаллургический метод*** применяется при переработке бедных медных руд и содержащих медь отходов других металлургических производств. С помощью некоторых химических реагентов (*Н2SO4, NH4OH, NaCN, Fe2(SO4)*) плохо растворимые соединения меди переводят в легко растворимые, а затем различными способами (простым выщелачиванием растворов, электролизом или с помощью ионнообменных смол) извлекают их из раствора.

Получение чистого металла из сырого путем удаления примесей является целью металлургических процессов - ***афинажа*** и ***рафинировния****.* Методы афинажа различны у разных металлов, т.к. они могут основываться на окислении и восстановлении примесей, на ***ликвации***(примеси с более высокой температурой плавления остаются нерастворенными), на ***агрегации*** (примеси с более низкой температурой плавления выделяются селективным отверждением), на ***адсорбции***(примеси адсорбируются без участия химической реакции).

Сырая медь, полученная металлургически, содержит 93-98,5% меди и загрязнена кислородом, железом, мышьяком, сурьмой, висмутом, кобальтом, оловом, серой и, возможно, серебром, золотом, платиной. Свинец, сера, селен, теллур, висмут и кислород - примеси, вредные для меди, а мышьяк, фосфор, никель, железо, марганец и кремний улучшают ее механические свойства. Для очистки сырой меди от примесей ее подвергают рафинированию, которое осуществляется двумя способами - ***пирометаллургическим*** и ***элекрохимическим***. При пирометаллургическом окислении сырую медь расплавляют в отражательной печи, в которую вдувают сжатый воздух. В результате происходит частичное окисление таких элементов как сера, железо, никель, цинк, кобальт, олово, свинец, мышьяк, сурьма и связывание диоксида кремния с превращением в шлак. При нагревании расплава оксид серы (IV) полностью улетучивается, частично удаляются *As2O3* и *Sb2O3*, а большая часть сурьмы остается в меди.

Медь, рафинированная пирометаллургически содержит примеси *Cu2O, Bi*, *Sn*, иногда *Ag, Au, Pt* и платиновые металлы. Из такой меди отливают аноды, для дальнейшего получения электролитической меди.

Электролизерами для электролитической очистки меди служат бетонные чаны со стенами, обложенными свинцовыми пластинами. В них наливают электролит - раствор сульфата меди с серной кислотой и добавкой сульфата натрия. В электролизер помещают аноды из пирометаллургически полученной меди и катоды из чистой меди. При пропускании тока на катоде осаждается чистая медь, а аноды растворяются в процессе окисления. Неметаллические примеси и металлы, менее активные, чем медь (*Ag, Au, Pt*, платиновые металлы), находящиеся на анодах выпадают в виде шлама на дно электролизера. При электролизе водного раствора сульфата меди на катоде осаждается чистая медь, а на аноде выделяется кислород.

*CuSO4 → Cu2+ + SO42*- (8)

*H2O ←→ H+ + OH*- (9)

На катоде: *Cu2+ + 2e → Cu0*

На аноде: *2OН- - 2e → 1/2O2 + H2O*

**Коррозионное и электрохимическое**

**поведение меди.**

В атмосферных условиях в отличие от многих других металлов, медь не подвергается коррозии, так как на ее поверхности образуется тонкий ровный слой (пленка) продуктов коррозии, не содержащая никаких агрессивных соединений, способных при каких-либо условиях разрушать металл. Коррозия меди в атмосферных условиях - процесс самопроизвольно затухающий, так как продукты коррозии защищают поверхность металла от внешней среды.

В воде и нейтральных растворах солей медь обладает достаточной устойчивостью, которая заметно снижается при доступе кислорода и окислителей. В морской воде, аэрируемой при малой скорости движения, медь характеризуется небольшим равномерным растворением (порядка 0,05 мм/год). При высоких скоростях течения жидкости, а также ударах струи скорость коррозии меди сильно повышается [[[3]](#endnote-3)].

Имеются данные о влиянии *pH* среды на депассивацию меди [[[4]](#endnote-4)] в хлоридсодержащих боратных буферных растворах. Установлено, что всем исследованном интервале *рН* при анодной поляризации медь переходит в пассивное состояние. При увеличении *рН* боратного буфера стационарный потенциал, потенциал пассивации и плотность тока пассивации уменьшается, т.к. изменяется структура, толщина и состав оксидной пленки на меди. В среде, близкой к нейтральной пассивирующая пленка состоит из оксидов *Cu* (I) и *Cu* (II), а в щелочной среде - в основном из оксида меди (I) и очень тонкой пленки оксида меди (II). В последнем случае толщина пленки меньше, а пористость больше. При увеличении *рН* в хлоридсодержащих боратных буферах потенциал питтиногообразования снижается (разблагораживается), что связано как с изменением происходящими в оксидной пленке, так и с тем, что начальные стадии депассивации меди протекают через образование смешанных гидроксокомплексов. При постоянном значении *рН* потенциал питтингообразования не зависит от концентрации *NaC1*. Предложена схема механизма начальных стадий инициирования питтингообразования меди в хлоридсодержащих боратных растворах, согласно которой лимитирующей стадией является диссоциация гидроксида *Cu(ОН)2*, а нуклеофильное замещение пассивирующего лиганда в поверхностном комплексе анионом-активатором протекает по диссоциативному механизму.

В [[[5]](#endnote-5)] приведены данные по коррозионному поведению меди *М1* в 3% растворе хлорида натрия в сравнении с естественной морской водой, совокупность которых позволила авторам сделать вывод, что основным анодным процессом при коррозии меди в 3 % растворе *NaC1* и морской воде является ее окисление в закись с последующим химическим растворением последней. Контролирующей стадией является отвод ионных форм меди (*Сu+, CuCl2-, CuCl32*-) в электролит.

В хлоридных растворах с *рН*=0,5, содержащих ионы двухвалентной меди, по данным [[[6]](#endnote-6)] при катодной поляризации наблюдается компонента скорости растворения, независимая от потенциала за счет процесса репропорционирования:

*Cu + Cu2+ → 2Cu+* (10)

Медь весьма склонна к комплексообразованию. Например, в нейтральных хлоридных средах эффективный заряд переходящих в раствор ионов (*m*эфф) меди равен 1±0,01 [[[7]](#endnote-7)]. Предложен следующий стадийный механизм растворения меди c двумя возможными маршрутами ионизации :

*а) Сu + nCl-  ® CuCl + е* (11)



*б) Cu ® Cu+ + e* (12)

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

*Cu+ + nCl- ® CuCl*



Широкое применение в различных отраслях химической промышленности нашло химическое и электрохимическое травление меди. В медно-аммиачных травильных растворах, содержащих *NH3* и *NH4C1* [[[8]](#endnote-8)], установлена следующая последовательность формирования пассивирующих слоев с ростом потенциала: *СuC12*, *Cu2O*, *CuO* (при определенных условиях), *CuC12.3Cu(OH)2* и *CuC12 . 2NH4C1.H2O*, либо их смесь. Различными электрохимическими и рентгенографическими методами было показано, что интенсивное вращение электрода удаляет лишь рыхлую часть продуктов реакции, оставляя пассивный слой. В любых условиях растворение идет через пассивную пленку.

Изучение травления в растворах *FeC12* показало, что химическое растворение меди протекает наряду с электрохимическим, основными продуктами которых являются *CuC1* и *Сu2О*. Общая скорость ионизации металла определяется пассивированием поверхности меди малорастворимыми продуктами. Пассивирование для железо-хлоридных растворов тем глубже, чем позже оно наступает. Причиной является уплотнение слоя *СuС1* в результате уменьшения количества дефектов в структуре, а также тот факт, что по сравнению с *CuC12* в железо-хлоридных растворах той же концентрации количество свободных *С1*- ионов, не входящих в комплексы, больше, и, следовательно, лучше условия для пассивирования. Установлено, что образующийся при травлении меди пассивирующий слой *CuС1* обладает полупроводниковыми свойствами и оказывает существенное влияние на протекание анодного растворения металла. При малых концентрациях *FeC13* главную роль играет толщина поверхностного слоя, а при высоких концентрациях *FeC13* - диффузия ионов *Fe3+* в твердую фазу.

Уменьшение экранирования поверхности электрода происходит при интенсивном перемешивании, снижение концентрации *Fe3+* - ионов и повышение концентрации *С1*- -ионов, которые, по-видимому, облегчают растворение осадка *CuC1тв*, переводя в комплексные соединения типа *CuC1, CuC1, Cu2C1.*



В средах на основе *CuC12* и *FeC13* растворение происходит по реакциям:

*Cu + CuC12 → 2CuC1* (13)

*Cu + FeC13 → CuC1 + FeC12* (14),

протекающим по электрохимическому механизму, т.е., например, как совокупность реакций:

*Сu + C1- →CuC1 + e*  (15)

*CuC12 + →C1- + CuC1* (16)

Первично образующаяся пленка *СuС1*, наблюдаемая визуально на поверхности меди, при ее травлении растворяется с образованием комплексных ионов *CuC1, CuC1,* которые в свою очередь могут окисляться кислородом воздуха до меди *(II).*



Электрохимическое поведение меди комплексов *Сu* (I*)* в расплаве эквимолярной смеси *NaF-KC1* [[[9]](#endnote-9)]. Установлено, что процесс разряда комплексов *Сu* (I) до металла протекает обратимо. Определены коэффициенты диффузии *Сu* (I) и условные стандартные потенциалы *ϕ Сu+ /Cu* и *ϕ Сu2+/Cu*+. Показано, что при наличии большого избытка анионов фтора к меди (I) в расплаве происходит стабилизация двухвалентного состояния меди, а разряд комплексов *Cu* (II) протекает в одну двухэлектронную реакцию. В отсутствие же большого избытка *F -* образующиеся хлоридно-фторидные комплексы восстанавливаются через две одноэлектронные стадии.

При изучении электролиза растворов трехводного нитрата меди *Сu(NO3)2.3H2O* в диметилсульфоксиде (*ДМСО*) с медными анодами [[[10]](#endnote-10)] было обращено внимание на чрезвычайно высокий анодный выход по току в расчете на ионы меди (II). Влияние плотности тока (*Х1)* и температуры *(Х2)* на анодный выход по току (*ВТА*) изучали методом планирования эксперимента (Бокса-Уильсона). Концентрацию соли в растворе 0,1М сохраняли постоянной. В качестве основного уровня были приняты плотность тока 6 *мА/см2* и температура 55 0С.

На основании проведенных экспериментов получено параметрическое уравнение (17). Отметим прежде всего высокое значение первого коэффициента уравнения регрессии:

*ВТА = 188,58 - 0,32Х1 + 0,80Х2 - 0,33Х1Х2*

Судя по значениям других коэффициентов, большее влияние на исследуемый процесс оказывает температура. Величина выхода по току, рассчитываемая по (17), будет иметь разумные значения, если анодное окисление меди в диметилсульфоксидном растворе описывать уравнением

*Сu - e → Cu+* (18)

Возможно, этому благоприятствует способность молекул *ДМСО* адсорбироваться преимущественно в области положительных зарядов поверхности металла и прочно сольватировать ионы меди (I), взаимодействуя с молекулами воды, вносимой в электролит в составе соли, по реакции:

*Cu+ + H2O → CuOH + H+* (19)*,*

*2Cu+ + H2O → Cu2O + 2H+* (20),

в результате чего образуются в растворе ярко окрашенные взвеси гидроксида желтого цвета и оксида красного цвета, хорошо наблюдаемые в анодном пространстве визуально.

Известны публикации по изучению анодного растворения меди в ацетонитриле [[[11]](#endnote-11)]. Температурно-кинетическим методом и методом вращающегося дискового электрода установлено, что при содержании в растворе 20 объемных процентов воды процесс анодного растворения меди в ацетонитрильных растворах *Сu(NO3)2* лимитируется подводом окислителя в зону реакции. С увеличением концентрации воды процесс переходит в область смешанной кинетики и наблюдается уменьшение скорости травления вследствие изменения лимитирующих стадий сопряженных реакций растворения меди. Это связано с тем, что по сравнению с водными растворами, ионы *Сu+* в ацетонитриле обладают более высокой энергией сольватации, что обусловливает их стабилизацию. Увеличение содержания воды приводит к разрушению сольватов *Cu+* с ацетонитрилом, дестабилизации ионов *Сu+,* в результате чего процесс травления осложняется.

Коррозия меди в метанольном,  *н*-пропанольном и водно-метанольном растворах *Н2SO4*, насыщенных кислородом, исследована в [[[12]](#endnote-12)]. Показано, что растворение протекает по каталитическому механизму так же, как и в водном растворе, при котором кислород восстанавливается в химической реакции ионами *Cu+,* а медь растворяется за счет сопряженных реакций. Опыты проводились с медью, осажденной на платине, при перемешивании раствора, с концентрацией кислоты (*Н2SO4*) 0,5 моль/л при  *t*=25 0C.

Судя по экспериментальным данным, предельный катодный ток по кислороду (*iпред*) превышает ту же величину в воздухе приблизительно в 5 раз, т. е. катодный ток по кислороду практически линейно зависит от концентрации *О2*. Увеличение перемешивания не влияет на *iкорр ,* но увеличивает *iпред* по *О2*, следовательно, тафелевский участок является кинетическим, а участок предельного тока - диффузионный.

Лимитирующей стадией восстановления *О2*, по мнению авторов, является присоединение первого электрона :

*О2 + е ® О2-*  (21),

за которым следует ассоциация

*О2-+ Н+ ® НО2* (22),

Авторами [10] предложен следующий механизм коррозии меди в метанольной сернокислой среде:

*Сu+ + O2 ® Cu2+ + O2-* (23)

*Cu ® Cu+ + e* (24)

*Cu2+ + e ® Cu+* (25)

и далее:

*HO2 + Cu+ ® Cu2+ + HO2-* (26)

*НO2- + H+ ® H2O2* (27)

*Н2О2 + Сu+ ® Сu2+ + ОН- + ОН* (28)

*ОН + Сu+ ® Cu2+ + OH-* (29)

*OH- + H+ ® H2O* (30)

Подтверждением протекания химической реакции наряду с электрохимическим механизмом является тот факт, что измеренная радиометрически эффективная валентность меди, переходящей в раствор, равна 1.

Достаточно подробно изучено электрохимическое и коррозионное поведение меди в кислых спиртовых хлоридных средах, где комплесообразование меди особенно заметно [13-17]. В метанольных растворах хлороводорода исследована [[[13]](#endnote-13)] скорость коррозии определялась на неподвижном и вращающемся дисковом электродах по данным химического анализа коррозионной среды на медь посредством трилонометрического титрования в присутствии мурексида.

Природа катодного процесса при коррозии меди определяется концентрацией кислоты и воды. В условно безводных растворах С*НС1* = 10-2-10-1 моль/л растворение меди протекает с кислородной деполяризацией. На это указывает наличие участка предельного тока по кислороду на катодной поляризационной кривой, величина которого в пределах ошибки эксперимента не зависит от С*НС1*. Повышение содержания *НС1* в 10 раз приводит к появлению водородной деполяризации, чего не наблюдается в водных растворах. Возможность параллельного протекания водородной поляризации в метаноле, по мнению авторов [13] связана со снижением перенапряжения водорода на меди и разблагораживанием металла в спирте (по сравнению с водными растворами).

Введение воды приводит к снижению *iпред*. При содержании 10 мас.% *Н2О* за счет сдвига равновесия вправо

*СН3+ + Н2О → Н3О+ + СН3ОН* (31)

носителями кислотных свойств являются протоны в форме ионов гидроксония. Одновременно повышается перенапряжение водорода и коррозия протекает с кислородной деполяризацией.

По данным кулонометрических измерений медь переходит в раствор с эффективной валентностью (*Zэф*), близкой к 1 независимо от величины ионной силы раствора, скорости вращения диска (*ω*) и потенциала электрода. Это подтверждается и сопоставлением кинетики анодного процесса по поляризационным кривым и химическому анализу раствора. Введение двухзарядных ионов меди в виде *СuC12* снижает *Zэф* до 0,6-0,8. Одновременно существенно возрастает ток саморастворения металла и величина предельного тока. Увеличивается равновесный потенциал, разряд ионов водорода становится невозможным, одновременно появляется дополнительная катодная реакция восстановления *Сu2+* до ионов *Cu+* (12), т.к. однозарядные ионы в хлоридных метанольных растворах, видимо, значительно стабильнее двухзарядных.

Скорость коррозии меди понижается с увеличением содержания воды. Хлороводород оказывает обратное действие. Величины скорости коррозии в 10-20 раз меньше соответствующих предельных токов катодных поляризационных кривых. Следовательно, растворение определяется кинетическими факторами и не связано с транспортными ограничениями подвода деполяризатора.

Скорость коррозии меди значительно возрастает с увеличением концентрации хлорной меди, с порядком близким к 1. Одновременно предельный ток также растет с порядком 0,9. Однако *iкорр > iпред*, т.е в присутствии *Сu2+* скорость коррозии меди больше таковой, рассчитанной при протекании ее на предельном токе. Следовательно, по мнению авторов [13], имеет место параллельная реакция, видимо, неэлектрохимической природы - реакция репропорционорования (10). Последнее удовлетворительно объясняет и меньшую величину эффективной валентности в присутствии *CuC12*.

В 1М условно безводных растворах НС1 скорость коррозии преимущественно определяется кинетикой катодной реакции, на что указывает резкое возрастание скорости саморастворения при введении дополнительного катодного деполяризатора.

Скорость коррозии меди в этиленгликолевых растворах НС1 [[[14]](#endnote-14)] также в значительной мере обусловлена химической реакцией репропорционирования (10). Ионизация меди протекает до однозарядных ионов, а наличие *Cu2+* в растворе связано с окислением ионов *Сu+* растворенным кислородом.

В работе [14] изучена скорость коррозии меди в этиленгликолевых растворах *НС1* как функция концентрации воды (0,4-10 мас.%), хлороводорода (0,1-3,0 моль/л) и хлорной меди (10-2-10-1 моль/л). Исследования проведены в кислородной атмосфере при комнатной температуре на неподвижном электроде из меди марки *М1.* Скорость коррозии после двухчасовых испытаний определялась посредством анализа среды.

Медь корродирует в исследуемых средах с кислородной деполяризацией, что непосредственно следует из характера катодных поляризационных кривых. Величины *iпред* в условно безводных этиленгликолевых растворах (0,1-1,0 моль/л) составляет 20±10 *мкА/см2* и равна 95±5 *мкА/см2* для 1М водных сред. Его изменение при введении 2 и 10 мас.% Н2О находится в пределах ошибки эксперимента.

В 1М водном растворе НС1 скорость коррозии, пересчитанная на электрохимические единицы (*iобщ*) в 3 раза больше предельного тока, а , следовательно, химический процесс репропорционирования играет значительную роль. Однако, наличие добавок ионов *Cu2+* сказывается иначе, чем в спирте. По мере введения *СuС12* разница между *iобщ* и *iпред* уменьшается и, а затем они становятся одинаковыми. Это указывает на то, что растворении меди в 1М водном ратворе в присутствии *Cu2+*>10-2 моль/л практически полностью определяется электрохимической коррозией, катодная реакция которой (12) протекает на предельном токе и лимитирует процесс в целом. Причины этого легко понять, если учесть, что введение 5.10-2 моль/л ионов *Cu2+* повышает величину предельного тока в у.б. этиленгликоле и воде соответственно до 100 и 2500 *мкА/см2*. В воде относительный вклад реакции репропорционирования становится пренебрежительно мал.

Скорость коррозии меди увеличивается с ростом концентрации *НС1*. Опыты показали, что порядок анодной ионизации по ионам водорода и хлора равен 2. Величина *(∂1gK/∂ lgCHC1)Ci*составляет 0,15-0,20, что указывает на отсутствие влияния кинетики анодной реакции на скорость коррозии. Наличие *(∂ lgK/∂ lgCHC1*)Ci > 0 при одновременном *(∂lgiпред/∂lgCHC1)Ci*= 0, видимо, связано, с ускоряющим влиянием НС1 на реакцию репропорционирования (10), что может быть обусловлено, в свою очередь, различной закомплексованностью ионов *Cu2+.* Снижение скорости коррозии меди по мере введения воды также можно объяснить замедлением процесса (10).

В [[[15]](#endnote-15)] отмечается, что скорость анодного растворения меди в присутствии хлорид-ионов зависит от скорости вращения электрода. Однако, если процессу растворения меди в метаноле присущ чисто диффузионный механизм, то в этаноле начинают проявляться одновременно и кинетические затруднения. Тангенс угла наклона прямых *lgi0 - lgCC1*- составляет 2. Эти результаты показывают, что процесс растворения меди в этаноле ограничен в основном диффузией *CuC12* в глубь самого раствора.

При переходе от этанола к пропанолу следует ожидать усиление доли кинетических затруднений; действительно, поляризационные кривые анодного растворения меди показывают, что процесс контролируется как диффузией, так и кинетикой. Так, например, положение кривых плотность тока - потенциал зависит от числа оборотов электрода. Прямолинейные зависимости были получены в координатах *i-1 - ω-1/2*, причем отрезки, отсекаемые от оси ординат, представляют собой значения кинетических плотностей токов. Тафелевский наклон анодной поляризационной кривой составляет 60 мВ.

Полученные результаты могут иметь объяснения, аналогичные предложенным для пентан-2,4-диона: в случае быстрой электрохимической реакции образуется сольватированный *СuC1*, который адсорбируется на электродах. Далее он реагирует с хлорид-ионами с образованием хлорокомплекса. Это превращение можно записать как реакцию замещения:

*[CuC1(ROH)n] + C1- → [CuC12(ROH)n-1] + ROH* (32)

Очевидно, что с увеличением цепи алкильной группы возрастают стерические затруднения протекания этой реакции, так что скорость образования комплекса в ряду *метанол → этанол → пропанол* снижается.

Процесс анодного растворения меди определяется как свойствами анионов фона, так характером растворителя. Оба эти фактора влияют на диффузию ионов меди. Происходит также взаимодействие между молекулами растворителя и анионами.

Кинетика анодной ионизациии меди в системе *изо*-С3Н7ОН–Н2О–НС1, как функция природы растворителя (0,2-10 мас.% воды), ионной силы раствора (1-3), потенциала электрода, гидродинамических условий в приэлектродном слое и характера атмосферы изучена в [[[16]](#endnote-16)]. Показано, что предварительное насыщение рабочего раствора кислородом не оказывает влияния на ход анодных поляризационных кривых. С учетом межфазного потенциала определены порядки реакции анодной ионизации меди по ионам водорода и хлора. Тафелевский наклон анодных кривых во всех случаях близок к 60 мВ. В растворе с содержанием Н2О 0,2% *nH*+=1 или 2, а *nС1-* близок к единице (ионная сила 1 и 2) и двум (ионная сила 3). В смешанном водно-спиртовом растворителе во всех случаях *nH*+=0 , *nС1-* =2.

На основе полученных кинетических параметров предложен механизм анодного растворения меди в исследуемых условиях можно представить в виде следующего двухстадийного процесса с последней лимитирующей стадией:

*Сu + mH+C1– ↔ +* *е* (33*а*)



*Сu + mC1– ↔ Cu(C1)-адс  + е* (33*б*)



→ CuC1+ *m*H+ (34*а*)



Cu(C1)-*адс* → CuC1 (34*б*)



Порядок реакции по ионам водорода равен *n,* где0<*n*<*m* и *m* принимает значения 1 или 2 при участии в процессе ионных пар или только 2, когда основную роль в анодной реакции играют ионы *С1–,* т. к. образование частиц *СuC1* в силу малой растворимости хлорида меди (I) должно вести к солевой пассивности меди, но экспериментально этого не наблюдается. Тогда суммарное кинетическое уравнение запишется следующим образом:

(35)



Если ионные ассоциаты не принимают участия в анодном процессе (схема (33б-34б), то *n*=0, если же реакция протекает только с участием ионных асcоциатов, которые представлены в виде ионных двойников, то *n=m.*

В [[[17]](#endnote-17)] указывается на то, что известные для водных сред ингибиторы коррозии меди ( бензотриазол (*БТА*), тиомочевина, никотиновая кислота [[[18]](#endnote-18)]) только не оказывают ингибирующего действия, но даже вызывают увеличение скорости коррозии в 1М изопропанольных растворах *НС1*.

\* \* \*

Подводя итог обзору литературных данных по коррозионному и электрохимическому поведению меди можно отметить следующее. Как в водных, так и в неводных, в частности, хлоридных спиртовых средах медь переходит в раствор в виде однозарядных ионов, образуя комплексные соединения. В органических растворителях дополнительная устойчивость *Cu+* обусловлена высоким значением энергии их сольватации.

В присутствии собственных двухвалентных ионов наблюдается параллельное протекание наряду с электрохимическими процесса коррозии меди и химической реакции репропорционирования на поверхности электрода, доля которой весьма значительна в неводных растворителях и составляет лишь несколько процентов в кислых водных средах.

Природа спирта, в целом, не вносит принципиального изменения в электрохимическое поведение меди. В то же время, не вполне ясно, будут ли наблюдаться те же закономерности и в спиртовых растворах с высоким содержанием хлороводорода, значительно чаще применяющихся в органическом синтезе . Цель настоящей работы состоит в выяснении характера влияния ионов *Cu2+* на коррозия меди в 5М безводных изопропанольных растворах *НС1* а также в выявлении роли воды в смешанном водно-спиртовом растворителе.

**II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.**

Объектом исследования служила медь марки М1 (99,94% Сu). Применялись следующие составы электролитов:

*Изопропиловый спирт + 5М НС1 + х М СuС12.*

*Изопропиловый спирт + 5М НС1 +10% Н2О + х М СuС12*,

где х принимает значения 10-4; 10-3; 10-2; 5.10-2; 10-1.

Содержание воды в исходном изопропиловом спирте квалификации «*х.ч*.» составляет не более 0,2 мас.%. Такой алкоголь далее будем называть условно безводным (у.б). Рабочие растворы готовили насыщением спирта сухим хлороводородом, получаемым с использованием *Н2SO4*и *NaCl* квалификации «*х.ч*.», согласно [[[19]](#endnote-19)], по уравнению:

*NaC1 + H2SO4 ® NaHSO4 + HC1* (36)

Смешанный растворитель с 10 мас.% воды получали путем добавления к исходному спирту рассчитанного количества бидистиллята с последующим насыщением полученного растворителя хлороводородом по указанной выше методике, концентрацию которого определяли титрованием щелочью в присутствии фенолфталеина предварительно разбавленных водой проб.

При использовании комплексных электролитов в полученные титрованные растворы добавляли необходимые массы соли. Хлорид кальция и меди (II) высушивались в воздушном термостате при температуре 100 0C.

Скорость коррозии определялась гравиметрическим методом при комнатной температуре в колбах, снабженных хлоркальцевыми трубками. Время экспозиции -22 часа. Медные образцы цилиндрической формы тщательно зачищали на шлифовальном станке до зеркального блеска и обезжиривали ацетоном. Продукты коррозии снимали трением ластиком. Потери массы образцов определяли путем взвешивания их на аналитических весах 2-го класса модели ВЛР-М с точностью ± 5.10-5 г до и после опыта. Скорость коррозии (*Кмас*) рассчитывали по формуле

*Кмас=*D*m/(St)* (37)*,*

где D*m* - потери массы образцов в граммах,

*t* - время в часах,

*S* - площадь поверхности образца в см2.

Затем *Кмас*  пересчитывали на электрические единицы для сопоставления со скоростью электрохимической коррозии, используя электрохимический эквивалент *k*, равный для меди 2,3881:

*iкор*= *Кмас*/*k* (38)

Электрохимические измерения проводились потенциостатическим методом на неподвижном медном электроде. Использована поляризация медного дискового электрода, армированного во фторопласт (потенциостат *П5827М,*  шаг потенциала 20 мВ). Значения потенциалов измерены относительно водного насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения (вспомогательный электрод - платиновый) и пересчитаны на водную водородную шкалу, а полученные значения силы тока (мкА) - на плотность тока (*i*):

*i = I* [A] */ S* [см2] (39),

где *S* - площадь свободной грани электрода. Поляризационные кривые построены в координатах в полулогарифмических координатах.

Вязкость изученных растворов измерена вискозиметром типа ВПЖ с диаметром капилляра 1,12 мм и константой 0,07749 при 18 0С. Точность оценки истечения времени не хуже 0,2 с. Кинематическая вязкость (*ν*) в сактистоксах (сСт) рассчитывалась по формуле:

*ν = К.. τ*,(40)

где *К -* константа вискозиметра;

*τ* - время истечения в секундах.

Плотность определена пикнометрическим методом по отношению к плотности чистой воды, взятой при 18 0С и рассчитана согласно уравнению:

(41)



*Р* - вес пустого пикнометра;

*Р1* - вес пикнометра с исследуемой жидкостью;

*Р2* - вес пикнометра с дистиллированной водой.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ**

**И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.**

Скорость коррозии меди, определенная гравиметрически, в 5М у.б. изопропанольных растворах *НС1* достаточно велика и составляет 2,1.10-4 г/(см2.час). Согласно литературным данным, введение в коррозионную среду двухвалентных ионов меди существенно увеличивает коррозионные потери, проявляя двоякое действие. Во первых, ионы *Сu2+* влияют на электрохимическую коррозию, выступая наряду с растворенным кислородом дополнительным катодным деполяризатором (12):

*Cu2+ + e → Cu+*

Во вторых, отмечено протекание параллельной с электрохимической коррозией меди неэлектрохимической реакции репропорционирования (10):

*Cu + Cu2+ → 2Cu2+*

Действительно, введение ионов *Cu+* в у.б. изопропанольный раствор *НС1* (в виде безводного *СuC12*) уже в количестве 10-4 моль/л повышает общие коррозионные потери на 10% (таб. 1). Дальнейший рост *ССu2+* в указанной среде закономерно повышает скорость коррозии.

Величина скорости электрохимической коррозии, определенная путем экстраполяции начальных участков поляризационных кривых (рис.1) на потенциал коррозии также увеличивается с ростом концентрации хлорида меди (II), оставаясь ниже общих коррозионных потерь в 2-3 раза во всем изученном интервале концентраций *Сu2+* (таб. 1). Таким образом, наряду с электрохимической коррозией меди в растворах, содержащих ионы Cu*2+* наблюдается и некоторая доля неэлектрохимической составляющей коррозии.

**Рис.1.** Поляризационные кривые на меди в растворах состава  *5М НС1 + х М СuС12* в у.б изопропиловом спирте.

Неподвижный электрод. Комнатная температура. Воздух.

*х*: 1-0; 2-10-4; 3-10-3; 4-5.10-2; 5-10-1.

**Рис.2.** Зависимость электрохимической и общей скоростей коррозии, а также предельного катодного тока от концентрации *CuC12* в растворах *5М НС1 + х М СuС12* в у.б изопропиловом спирте. Неподвижный электрод. Комнатная температура.

Воздух. *х*: 10-4;10-3;10-2; 5.10-2; 5-10-1.

1- *iэх*;2- *iкор,общ*; 3 -  *iпред*; 4 - ( *iкор,общ* -  *i0*)

*Таблица 1.*

***Влияние добавки CuС12 на общие коррозионные потери,***

***скорость электрохимической коррозии и предельный ток катодных***

***поляризационных кривых в 5М у.б. изопропанольных растворах НС1.***

*(Воздух. Продолжительность коррозионных испытаний -2 часа.*

*Неподвижный электрод.)*

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр, | Концентрация *CuC12,* моль/л | | | | | |
| А/см2 | 0 | 10-4 | 10-3 | 10-2 | 5.10-2 | 10-1 |
| *iкор,общ* | 8,79.10-5 | 9,63.10-5 | 1,00.10-4 | 1,55.10-4 | 1,60.10-4 | 2,09.10-4 |
| *iэх* | 6,90.10-5 | 3,98.10-5 | 6,31.10-5 | 6,31.10-5 | 8,70.10-5 | 8,70.10-5 |
| *iпред* | 2,50.10-4 | 2,50.10-4 | 3,61.10-4 | 4,20.10-4 | 5,00.10-4 | 1,00.10-3 |

Анализ поляризационных кривых, полученных в 5М у.б. изопропанольных растворах *НС1*, показывает, что с ростом концентрации *CuС12* закономерно снижается стационарный потенциал, уменьшается скорость анодного процесса и увеличивается предельный ток катодных поляризационных кривых (рис. 1). Последний факт подтверждает литературные данные о деполяризующем действии двухвалентных ионов меди. В таком случае предельный катодный ток (*iпред*) должен складываться из двух величин - предельного катодного тока по кислороду () и предельного тока по *Cu2+* (*iпред,Сu2+*):



*iпред* = + *iпред,Сu2+* (42)



На рисунке 2 приведены логарифмические зависимости скорости электрохимической коррозии (*iэх*), предельного тока катодной поляризационной кривой а также общей скорости коррозии, пересчитанной на токовые единицы с помощью электрохимического эквивалента, равного для меди в хлоридных средах 2,3881 (*iкор,общ*) от концентрации *СuС12*. Из рисунка 2 видно, что общая скорость коррозии в 2,5-5 раз ниже *iпред* во всем интервале концентраций *Cu2+*,

*Таблица 2.*

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № п/п | Параметры | условно безводный спирт | | смешанный растворитель | |
|  |  |  | концентрационный интервал *CuC12* |  | концентрационный интервал *CuC12* |
| 1 | *(∂ lgiэх /∂ lgCCu2+)* | 0,12 | 10-4 –10-1 | 0 | 10-4 -10-2 |
|  |  |  |  | 0,80 | 10-2 - 10-1 |
| 2 | *(∂ lgiкор,общ /∂ lgCCu2+)* | 0,12 | 10-4 –10-1 | 0 | 10-4 -10-2 |
|  |  |  |  | 0,90 | 10-2 - 10-1 |
| 3 | *(∂ lgiпред /∂ lgCCu2+)* | 0,20 | 10-4 –10-1 | 0 | 10-4 -10-2 |
|  |  |  |  | 1,20 | 10-2 - 10-1 |
| 4 | *(∂ lg(iкор,общ-i0)/∂ lgCCu2+)* | 0,50 | 10-4 –10-1 | 0 | 10-4 -10-2 |
|  |  |  |  | 2,10 | 10-2 - 10-1 |
| 5 | *(∂ lgia /∂ lgCCu2+)* | -0,46 | 10-4 –10-1 | -1,4 | 10-4 -10-2 |

а, следовательно, коррозия протекает не на предельном токе и не связана с транспортными ограничениями окислителя-деполяризатора к поверхности электрода.

Порядок общей скорости коррозии по *СuС1*2, представляющий собой тангенс угла наклона соответствующей прямой равен 0,12; *iэх* и *iпред* также возрастают с порядками 0,12 и 0,20 соответственно (таб. 2). Поскольку коррозия меди в солянокислых изопропанольных растворах *НС1* с добавками *Cu2+*, с одной стороны, вызвана, кислотностью среды, а с другой - влиянием *CuC12*, то общая скорость коррозии, очевидно, будет представлять собой сумму:

*iкор,общ = i0 + iCu2+*, (43)

где *i0* - скорость коррозии меди, обусловленная кислотностью среды, а *iCu2+* - влиянием ионов *Cu2+* на растворение меди в изопропанольных средах.

В свою очередь, *iCu2+* складывается из плотности тока электрохимической коррозии (*iэх,Cu2+*) и плотности тока неэлектрохимической составляющей (*iх*):

*iCu2+ = iэх,Cu2+* + *iх*. (44)

Порядок скорости коррозии меди, обусловленной введением ионов *CuC12* в раствор *(∂ lg(iкор,общ - i0)/∂ lgCCu2+)* заметно повышается и составляет 0,5 (таб. 2, рис. 2).

Оценим влияние ионов *Cu2+* на анодную реакцию ионизации металла. Добавки хлорной меди в 5М у.б. изопропанольный раствор *НС1* повышает ионную силу раствора (*J*).

*J = 1/2* , (45)



где *Сi* - концентрация иона; *Zi* -заряд иона.

Вели чина *J* в нашем случае представляет собой сумму:

*J = 1/2 (CH+ + CC1- + 4CCu2+),* (46)

где *CH+ = CHC1; СCu2+ = ; СC1- = CHC1 + 2*



**Рис.3.** *а*) Анодные поляризационные кривые на меди в растворах состава  *5М НС1 + х М СuС12* в у.б изопропиловом спирте. Неподвижный электрод. Комнатная температура. Воздух.

*х*: 1-10-4; 2-10-3; 3-5.10-2; 4-10-1.

*б*) Нахождение порядка реакции анодной ионизации по данным рис. 3*а*.

Подставляя концентрации ионов в уравнение (46) получим:

*J = CHC1 + 3.* (47)



Так как ионная сила раствора одно-одновалентных электролитов равна концентрации растворенного вещества, то изменение ее за счет введения соли будет составлять величину *Δ J*:

*Δ J* = *J-J0,* (48)

где *J0* - ионная сила фонового раствора.

Поскольку концентрация фонового электролита достаточно высока (5 моль/л *НС1*), то введение соли в концентрации 10-4 -10-1 моль/л весьма незначительно повышает величину *J*, а , следовательно этим изменением можно пренебречь (таб. 3). Последнее допущение дает возможность считать постоянными коэфициенты активности, а, следовательно, и активности ионов электролитов согласно первому приближению Дебая-Гюккеля:

*lg f± = - A* (49)



*Таблица 3.*

***Влияние изученных концентраций CuС12 на ионную силу раствора***

***5М НС1 в изопропаноле.***

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ошибка измерения ионной силы раствора | Концентрация *CuC12,* моль/л | | | | | |
|  |  | 10-4 | 10-3 | 10-2 | 5.10-2 | 10-1 |
| Абсолютная  *Δ J* = *J-J0,* |  | 3.10-4 | 3.10-3 | 3.10-2 | 1,5.10-1 | 3.10-1 |
| Относительная  *l = ,* |  | 6.10-3 | 6.10-2 | 0,6 | 2,9 | 5,76 |

Изменение концентрации хлор-иона за счет добавок *CuC12* в 3 раза меньше. Это означает, что на процесс анодной ионизации меди в исследуемых растворах влияют почти исключительно ионы *Cu2+.* Соответствующие полярзационные кривые в 5М у.б. изопопанольных растворах приведены на рис. 3*а*. Тафелевский наклон анодных поляризационных кривых составляет 50 мВ, что находится в соответствии с литературными данными [16] и говорит в пользу ненизменности механизма анодной ионизации в изопропанольных растворах *НС1*.

Экстраполируя начальные участки анодных кривых, соответствующие активному растворению металла на линию постоянного потенциала (0,04 В) находим значения логарифмов *ia*, которые наносим на график зависимости *lgia* от *lgССu2+* (рис. 3*б*). Тангенс угла наклона полученной прямой, представляющий собой порядок реакции анодной ионизации меди по *Cu2+*, составляет -0,46. Отрицательная величина *(∂ lgiа /∂ lgCCu2+)* указывает на ингибирующее действие ионов *Cu2+* в анодной реакции ионозации меди. Таким образом, положительная величина порядка электрохимической скорости коррозии по *CuС12* обусловлена, прежде всего, участием ионов *Cu2+* в катодной реакции (12).

Влияние воды в растворителе в количестве 10 мас.% на скорость коррозии, определенную по потерям массы образцов, неоднозначно. В случае небольших добавок *CuC12* (10-4 - 10-2) вода оказывает слабый ингибирующий эффект, а для более концентрированых растворах по *CuC12* - стимулирует коррозию (рис.4).

В 5М изопропанольных растворах *НС1* с 10 мас.% *Н2О* в растворителе и добавками *CuC12*наблюдаются, в основном, те же закономерности, что и в у.б. растворах: коррозия меди протекает не на предельном токе (*iкор,об* < *iпред*), а скорость электрохимического растворения ниже общих коррозионных потерь приблизительно в 2 раза во всех исследуемых растворах (таб. 4).

*Таблица 4.*

***Влияние добавки CuС12 на общие коррозионные потери,***

***скорость электрохимической коррозии и предельный ток катодных***

***поляризационных кривых в 5М изопропанольных растворах НС1 на основе смешанного растворителя (10 мас% Н2О).***

*(Воздух. Продолжительность коррозионных испытаний -2 часа.*

*Неподвижный электрод.)*

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр, | Концентрация *CuC12,* моль/л | | | | | |
| А/см2 | 0 | 10-4 | 10-3 | 10-2 | 5.10-2 | 10-1 |
| *iкор,общ* | 6,28.10-5 | 7,53.10-5 | 7,95.10-5 | 7,95.10-5 | 3,72.10-4 | 1,09.10-3 |
| *iэх* | 3,63.10-5 | 3,80.10-5 | 3,80.10-5 | 3,80.10-5 | 1,58.10-5 | 2,29.10-5 |
| *iпред* | 1,82.10-4 | 1,99.10-4 | 1,99.10-4 | 1,99.10-4 | 1,99.10-3 | 3,98.10-3 |

Следует отметить, что ток коррозии, скорость электрохимической коррозии и предельный ток катодных поляризационных кривых, значения которых найдены из поляризационых кривых рис.5, в средах с 10 мас.% *Н2О* также имеют концентрационую зависимость от ионов *Cu2+*. Порядки указанных величин, определенные по логарифмическим зависимостям рис. 6 сведены в таблицу 2, из которой видно, что в интервале концентраций хлорида меди (II) 10-4-10-2 моль/л содержание последнего не оказывает практически никакого влияния ни на электрохимическую составляющую коррозии (порядки *iэх* и *iпред* по *CuC12* равны нулю), ни на общие коррозионные потери. С увеличением концентрации добавки *Cu2+* все три параметра - *iэх, iкор,общ,* и *iпред* - резко возрастают с порядком, близким к 1 (0,8; 0,9; 1,2 соответственно). Величина скорости коррозии *iCu2*+, рассчитанная по разности общей скорости коррозии (*iкор,общ*)и скорости растворения, обусловленного кислотностью среды (*i0*) имеют порядок по *CuC12* в интервале концентраций последнего 10-2 - 10-1 моль/л 2,1.

**Рис.4.** Зависимость скорости коррозии меди в 5М изопропанольных растворах *НС1* от содержания *Н2О* в растворителе.

Неподвижный электрод. Комнатная температура. *τ*=2 часа.

**Рис.5.** Поляризационные кривые на меди в растворах состава  *5М НС1 + х М СuС12* + 10 мас.% *Н2О* в изопропиловом спирте.

Неподвижный электрод. Комнатная температура. Воздух.

*х*: 1-0; 2-10-4; 3-10-3; 4-10-2; 5-5.10-2; 6-10-1.

**Рис.6.** Зависимость электрохимической и общей скоростей коррозии, а также предельного катодного тока от концентрации *CuC12* в растворах *5М НС1 + х М СuС12* + 10 мас.% *Н2О* в изопропиловом спирте. Неподвижный электрод. Комнатная температура. Воздух. *х*: 10-4;10-3;10-2; 5.10-2; 5-10-1.

1- *iэх*;2- *iкор,общ*; 3 -  *iпред*; 4 - ( *iкор,общ* -  *i0*)

**Рис.7.** *а*) Анодные поляризационные кривые на меди в растворах состава  *5М НС1 + х М СuС12* + 10 мас.% *Н2О*  в изопропиловом спирте. Неподвижный электрод. Комнатная температура. Воздух. *х*: 1-10-4; 2-10-3; 3-10-2; 4-5.10-2; 5-10-1.

*б*) Нахождение порядка реакции анодной ионизации по данным рис. 7*а*.

На рис. 7*a* приведены анодные поляризационные кривые в системе *5М НС1 + 10% Н2О + х М СuС12*. Порядок реакции анодной ионизации меди по *Сu2+*, определенный описанным выше методом, равен -1,4. Таким образом, и в средах с содержанием воды в растворителе 10 мас %, очевидно, увеличение скорости электрохимической коррозии с ростом *Cu2+* обусловлено влиянием их на катодную реакцию (12).

В [[[20]](#endnote-20)] отмечается, что перемешивание раствора (до 2000 об/мин вращающегося дискового электрода) в 1М изопропанольных растворах *НС1* с 0,1М добавкой *СuC12* повышает общие коррозионные потери почти на порядок. Следовательно, в указанной среде процесс коррозии ограничен либо диффузией реагентов к поверхности электрода, либо скоростью отвода продуктов реакции. Причем диффузионные ограничения довольно легко снимаются путем перемешивания раствора. Облегчение коррозионного процесса меди в 5М растворе *НС1* на основе смешанного растворителя, таким образом, можно связать с повышением скорости диффузии. Коэффициент диффузии (*D*) зависит, прежде всего, от температуры и вязкости среды, в которой происходит перенос вещества [[[21]](#endnote-21)]:

, (50)



где *В* - коэффициент пропорциональности, зависящий от природы растворенного вещества; *T* - абсолютная температура; *η* - динамическая вязкость раствора. Так как все испытания проводились при постоянной температуре, то повышение скорости диффузии, предположительно, может быть обусловлено снижением вязкости электролитных композиций на основе смешанного растворителя по сравнению с безводными растворами. Поэтому во всех исследуемых коррозионных средах была измерена кинематическая вязкость (*ν*), которая связана с динамической соотношением [21]:

*η = ν . d ,* (51)

где *d* - плотность раствора.

Концетрационная зависимость кинематической и динамической вязкостей от  *СuС12* показана на рис.8. Введение воды в растворитель в количестве 10 мас.% оказывает весьма слабое влияние на значения *ν* и  *η*. Таким образом, изменение вязкости растворов при переходе от у.б. 5М изопопанольных растворов *НС1* с добавками *СuС12* к аналогичным средам на основе смешанного водно-спиртового растворителя в изученном интервале концентраций *CuC12* не может быть ответственным за увеличение скорости коррозии меди в последних.

**Рис.8.** Влияние концентрации *CuC12* и воды в растворителе на кинематическую (1) и динамическую (2) вязкости в 5М изопропанольных растворах НС1. Температура - 18 0С.

*а* - у.б. растворитель; *б* - 10 мас.% *Н2О* в растворителе.

**ВЫВОДЫ:**

Изучено влияние ионов *Cu2+* на коррозию меди в у.б. изопропанольных растворах состава *5М НС1 + х М СuС12* (*х* = 10-4 -10-1). Показано, что добавки *СuC12* вызывают повышение *iкор,общ*, *iэх* и  *iпред* с порядками по *Cu2+* 0,12; 0,12; и 0,20 соответственно. Процесс анодной ионизации меди в указанных средах имеет отрицательный порядок по *Cu2+* (-0.46), что связано с их ингибирующим действием на процесс анодной ионизации меди.

Исследовано влияние ионов *Cu2+* на коррозионное и электрохимическое поведение меди в растворах состава *5М НС1 + х М СuС12*  (*х*=10-4-10-1) в смешанном водно-спиртовом растворителе (*10% Н2О).* Показано, что ионы *Cu2+* в концентрации 10-4-10-1 моль/л практически не оказывают влияния на предельный ток катодных поляризационных кривых, на скорость электрохимической коррозии и на общие коррозионные потери. В интервале CСuC12 10-2-10-1 моль/л все указанные параметры резко возрастают с порядком, близким к 1. Реакция анодной ионизации меди в средах на основе смешанного растворителя имеет порядок по *Cu2+* , равный -1,40.

Коррозия меди в 5М у.б. и обводненных изопропанольных растворах *НС1* с добавками *CuС12*протекает не на предельном токе и не связана с транспортными ограничениями окислителя-деполяризатора; *iкор,общ*> *iэх* во всем исследованном интервале концентраций *CuC12*и воды, что говорит о наличии неэлектрохимической составляющей коррозии.

Ведение 10 мас.% *Н2О* в среды с содержанием *CuC12* в количестве 10-4 - 10-2 моль/л вызывает небольшое снижение скорости коррозии в 5М изопропанольных растворах *НС1*, а в интервале *СCu2+* 10-2-10-1 моль/л заметно стимулирует коррозию меди.

Определены кинематическая и динамическая вязкости всех изученных составов. Показано, что с повышением концентрации *CuC12* вязкость растворов увеличивается; введение 10 мас.% *Н2О* в растворитель практически не сказывается на величинах *ν* и *η*

1. **ЛИТЕРАТУРА**

   . Краткая химическая энциклопедия. М., 1964. Т.3. С.76-82. [↑](#endnote-ref-1)
2. . Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. М., Мир. Т.2. С.681-723. [↑](#endnote-ref-2)
3. . Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М., 1959. [↑](#endnote-ref-3)
4. . Рылкина М.В., Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И. Влияние среды на депассивацию меди. //Защита металлов. 1993. Т.29. №2. С.207-214. [↑](#endnote-ref-4)
5. .Чернов Б.Б., Кузовлева К.Т., Овсянникова А.А. Коррозионное поведение меди в 3%-ном растворе хлорида натрия и морской воде. //Защита металлов. 1985. №1. [↑](#endnote-ref-5)
6. . Астахова Р.К., Красиков В.С. К вопросу о поведении меди в солянокислых растворах. // Журн. прикл. химии. 1971. Т.44. №2. С.363-371. [↑](#endnote-ref-6)
7. . Скорчелетти В.В., Степанов А.И., Куксенко Е.П. Анодное поведение сплавов системы медь-цинк в 0,1М растворе хлористого натрия. //Журн. прикл. химии. 1958. Т.31. №12. С.1823-1831. [↑](#endnote-ref-7)
8. . Кузнецова Л.А., Коварский Н.Я. Электроосаждение и электрорастворение меди на электроде, предварительно модифицированном тиомочевиной. //Электрохимия. 1993. Т.29. №2. С.234-238. [↑](#endnote-ref-8)
9. . Кузнецов С.А. Электрохимическое поведение меди в хлоридных и хлоридно-фторидных растворах. // Электрохимия. 1994. Т.27. №11. С.. [↑](#endnote-ref-9)
10. . Вахидов Р.С., Джемилев У.М., Селимов Ф.А., Хазиева А.Р. Анодное поведение меди в диметилсульфоксиде.// Электрохимия. 1993. Т.29. №8. С.. [↑](#endnote-ref-10)
11. . Атоносянц А.Г., Кучеренко А.В., Шумелов В.И. анодное растворение меди в водно-ацетонитрильных растворах нитрата меди (II). // Электрохимия. 1988. Т.24. №5. С.653. [↑](#endnote-ref-11)
12. . Молодов А.И., Янов Л.А., Лосев В.В. Механизм коррозии меди в метаноле и *н*-пропаноле в присутствии кислорода. // Защита металлов. 1985. Т.21. №6. С.884-889. [↑](#endnote-ref-12)
13. . Шарифулина И.И., Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И. Коррозия меди в метанольных растворах хлористого водорода. //Журн. Прикл. химии. 1977. Т.50. №10. С.2417. [↑](#endnote-ref-13)
14. . Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Шарифулина И. И. Коррозия меди в этиленгликолевых растворах HСl. // Химия и хим. технология. 1977 №8, С.1179. [↑](#endnote-ref-14)
15. . Шефер В., Дубинин А.Г. Анодное поведение меди в различных ратворителях в присутствии хлорид-ионов. //Электрохимия. 1996. Т.32. №3. С.333-338. [↑](#endnote-ref-15)
16. . Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Бердникова Г.Г., Машкова Т.П. Анодная ионизация меди в растворах *изо*-С3Н7ОН–Н2О–НС1. //Электрохимия. 1998.Т.34. №8. С.848-854. [↑](#endnote-ref-16)
17. . Бердникова Г.Г., Машкова Т.П., Ермолова Е.Е., Губанова Н.А., Шувалова С.И., Пашенцев А.В., Цыганкова Л.Е. Коррозия и электрохимическое поведение меди в системе НС1 - пропанол-2 - Н2О. //Вестник ТГУ. 1997. Т.2. Вып.1. С.12-18. [↑](#endnote-ref-17)
18. . Алцыбеева А. И., Левин С. З., Ингибиторы коррозии металлов. Л.: Химия. 1968. [↑](#endnote-ref-18)
19. . Карякин Ю.В., Ангелов М.И. Чистые химические реактивы, М. ; Химия. 1974. С.186. [↑](#endnote-ref-19)
20. . Бердникова Г.Г. Автореферат канд. дис. Тамбов. 1998. 21с. [↑](#endnote-ref-20)
21. . Кухлинг Х. Справочник по физике: Пер. с нем. - М: Мир, 1982. С.128-140. [↑](#endnote-ref-21)