

Estudio de la corrosión del cobre por vapores de ácido acético al 40 y 80 % de humedad relativa

E. CANO, J. SIMANCAS, L. NARVÁEZ, J. M. BASTIDAS

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC).28040 Madrid

En la actualidad hay un gran interés por estudiar la corrosión ocasionada por contaminantes existentes en atmósferas interiores, fundamentalmente ácidos orgánicos. De entre ellos, el más importante es el ácido acético. En este trabajo se ha estudiado la corrosión del cobre por exposición a vapores de ácido acético, a tres concentraciones (10, 100 y 300 ppm), a humedades relativas (HR) del 40 y 80 % y con un tiempo de exposición de 21 días. La velocidad de corrosión se ha cuantificado por métodos gravimétricos, obteniendo velocidades de corrosión de entre 0,08 y 0,17 mg/(dm²-día) (mdd) para el 40 % HR, y entre 0,11 y 6,53 mdd para el 80 % HR. Los productos de corrosión se han caracterizado por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) combinada con decapado por iones Argón. Los principales productos de corrosión encontrados fueron cuprita [Cu₂O], hidróxido de cobre [Cu(OH)₂] y acetato de cobre [Cu(CH₃COO)₂].

Palabras clave: Corrosion en interiores, cobre, ácidos orgánicos, ácido acético.

Study of copper corrosion by acetic acid vapours at 40 and 80% relative humidities.

Recently, there has been an increasing interest in the study of corrosion originated by pollutants in indoor environments, mainly organic acids. Amongst them, the most important is acetic acid. Copper corrosion originated by acetic acid vapours has been studied in this work, at three vapour concentrations (10, 100, and 300 ppm), at 40% and 80% relative humidity (RH) for a period of 21 days. Corrosion rate, obtained using gravimetric methods, was in the range from 0.08 to 0.17 mg/(dm²-day) (mdd) for 40% RH and from 0.11 to 6.53 mdd for 80% RH. Corrosion products have been studied using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and argon-ion sputtering techniques. The main compounds found were cuprite [Cu₂O], copper hydroxide [Cu(OH)₂] and copper acetate [Cu(CH₃COO)₂].

Keywords: Indoor corrosion, copper, organic acids, acetic acid.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad hay un gran interés por estudiar la corrosión ocasionada por contaminantes presentes en atmósferas interiores. Entre éstos, ocupan un lugar preferente los ácidos orgánicos, siendo el más abundante de ellos el ácido acético. Las concentraciones de estos contaminantes en este tipo de ambientes es habitualmente mucho mayor que en atmósferas exteriores, ya que son emitidos por multitud de materiales (maderas, pinturas, plásticos, etc.) presentes en abundancia en el interior de edificios (1-3). Se han documentado numerosos casos en los que estas emisiones de ácidos orgánicos han producido deterioro en cobre y otros materiales metálicos. La corrosión provocada por este tipo de contaminantes puede dar lugar a fallos de componentes electrónicos (4), alteración de objetos de interés histórico y cultural (5), fallos en equipos de aire acondicionado, etc (6).

2. PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo se ha estudiado la corrosión del cobre por exposición a vapores de ácido acético, a tres concentraciones (10, 100 y 300 ppm), a humedades relativas (HR) del 40 y 80 % y con un tiempo de exposición de 21 días, y a una temperatura de 30° C.

El cobre utilizado tenía la siguiente composición química (% en masa): 0,009 Sn; <0,001 As; <0,001 Bi; 0,003 Ni; <0,001 Fe; 0,015 Pb; <0,001 Mn; 0,019 P; <0,0005 Ag; <0,001 S; <0,005 C; <0,002 Sb; <0,001 Al; resto Cu. El cobre utilizado fue desoxidado con fósforo, teniendo un bajo contenido residual de fosforo (tipo Cu-DLP, ISO 1337). Se cortaron muestras de 5 x 5 cm que se pulieron con papel de lija hasta grado 6/0, se lavaron y se desengrasaron ultrasónicamente con etanol.

Para la obtención de los vapores corrosivos se ha utilizado un reci-

piente hermético de vidrio, de 2,4 l de capacidad, conteniendo una disolución acuosa de ácido acético, asumiendo que la presión parcial del vapor del ácido acético en equilibrio con una disolución saturada del mismo es proporcional a la fracción molar del soluto en la disolución. Se obtuvo la siguiente relación entre la concentración del ácido en la disolución acuosa y la concentración de vapores del mismo en el aire:

$$G=1,22 \frac{C}{P_0}$$

donde G es el número de gramos de ácido puro por litro de disolución, C es la concentración de vapores ácidos en el aire en ppm, y P₀ es la presión de vapor del ácido puro.

Las humedades relativas se han obtenido por medio de disoluciones saturadas de sales, carbonato potásico (K₂CO₃·2H₂O) para ~ 43% HR y cloruro amónico (NH₄Cl) para ~78% HR, de acuerdo a la norma ASTM E-104. Éste procedimiento ha sido descrito previamente por los autores (7, 8).

La velocidad de corrosión se ha cuantificado por métodos gravimétricos, según la norma ASTM G-1, pesando las probetas de 50 cm² de superficie antes de la exposición a los vapores ácidos y al final del experimento, tras eliminar los productos de corrosión con una disolución desaireada de H₂SO₄ al 10%.

Los productos de corrosión se han caracterizado por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), utilizando un espectrómetro VG Microtech MT 500, con una fuente de rayos X Mg Kα_{1,2} (hν = 1253,6 eV). Se realizaron espectros generales y de alta resolución de las líneas Cu 2p, O 1s, C 1s y Cu (LMM). Para obtener información sobre el estado químico se realizó una deconvolución de los espectros experimentales, usando una función mixta Gaussiana/Lorentziana.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las velocidades de corrosión que se han obtenido (Fig. 1) son de entre 0,08 y 0,17 mg/(dm²·día) (mdd) para el 40 % HR, y entre 0,11 y 6,53 mdd para el 80 % HR. Comparando con las velocidades de corrosión obtenidas en condiciones similares con ácido fórmico (entre 0,12 y 0,55 mdd para el 40% HR, y entre 0,44 y 3,1 mdd para el 80% HR), se observa que el ácido fórmico produce mayor corrosión a las concentraciones y HR más bajas (9). La mayor velocidad de corrosión producida por el ácido fórmico es explicable por las constantes de disociación acuosa, mayor en el fórmico que en el acético ($1,77 \times 10^{-4}$ frente a $1,76 \times 10^{-5}$). A la concentración y HR más alta (80% HR y 300 ppm), sin embargo, el comportamiento es el contrario, lo que puede ser atribuido a un mayor carácter protector de los productos formados por exposición al ácido fórmico, que son menos porosos y más compactos.

Los espectros de XPS del C 1s (Figs. 2 y 3) muestran, además de las componentes típicas de la contaminación de la muestra, la presencia de un importante pico a 288,4 eV atribuible al grupo O=C=O. La intensidad de este pico aumenta con la humedad y con la concentración de vapores ácidos.

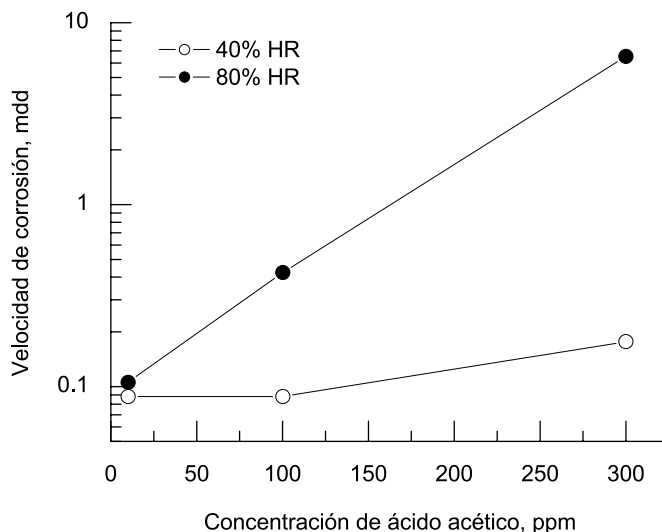


Fig. 1. Velocidad de corrosión en mg/dm²/día (mdd) obtenida gravimétricamente tras 21 días de exposición a vapores de ácido acético

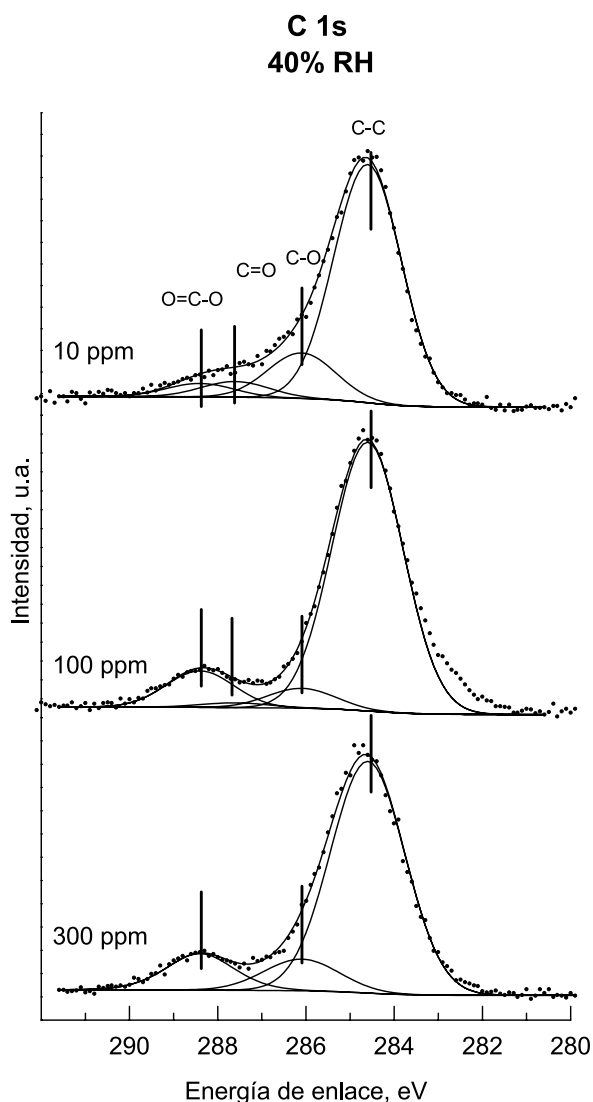


Fig. 2. Espectro XPS del C 1s del cobre expuesto a 10, 100 y 300 ppm de vapores de ácido acético, a 40% HR durante 21 días.

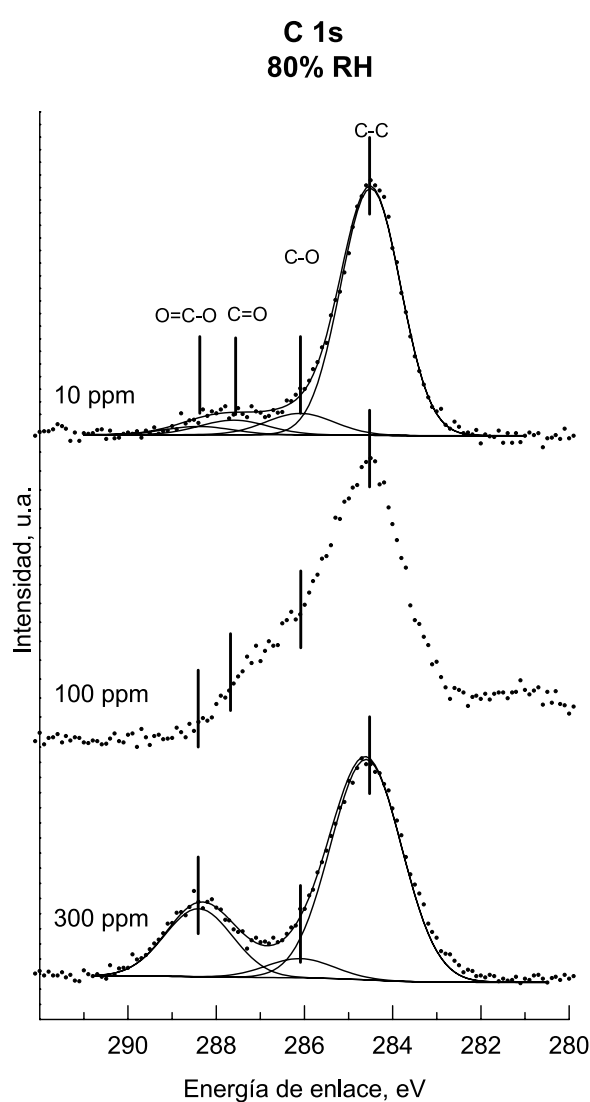


Fig. 3. Espectro XPS del C 1s del cobre expuesto a 10, 100 y 300 ppm de vapores de ácido acético, a 80% HR durante 21 días.

En los espectros del $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (Figs. 4 y 5) se pueden observar tres componentes, atribuibles al Cu_2O (932,4 eV), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (933,7 eV) y acetato de cobre (934,2 eV) (10). Así mismo, aparecen dos satélites a energías de ligadura más altas, característicos del cobre en forma de $\text{Cu}(\text{II})$. El aspecto y posición de estos satélites varía ligeramente según correspondan al hidróxido o al acetato de cobre, siendo en este último caso ambos satélites de un tamaño similar, y ligeramente más separados que en el caso del hidróxido.

En la muestra expuesta a 80% HR y 100 ppm de ácido acético la pátina formada no es uniforme, formándose productos de corrosión voluminosos en zonas localizadas de la superficie, que dan lugar a fenómenos de carga diferencial en los espectros. El origen de este fenómeno está en la presencia de estos productos de corrosión, no conductores y que se cargan positivamente durante el bombardeo con

rayos X, lo que provoca un retardo en la salida de los electrones y por lo tanto un desplazamiento del espectro hacia energías de ligadura más altas. Al no ser uniforme la capa, se produce el solapamiento del espectro de zonas desplazadas y no desplazadas, por lo que no se ha podido realizar la deconvolución de los picos. A pesar de ello, se puede observar que la forma de los espectros es muy similar al resto de las muestras.

A partir de los datos de XPS se puede deducir que la pátina formada esta compuesta por cuprita [Cu_2O], hidróxido de cobre [$\text{Cu}(\text{OH})_2$] y acetato de cobre [$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$]. En las concentraciones de ácido más bajas es predominante la presencia de hidróxido. A medida que aumentan la contaminación y la humedad relativa la cantidad de hidróxido de cobre disminuye, y aumenta proporcionalmente la cantidad de acetato de cobre.

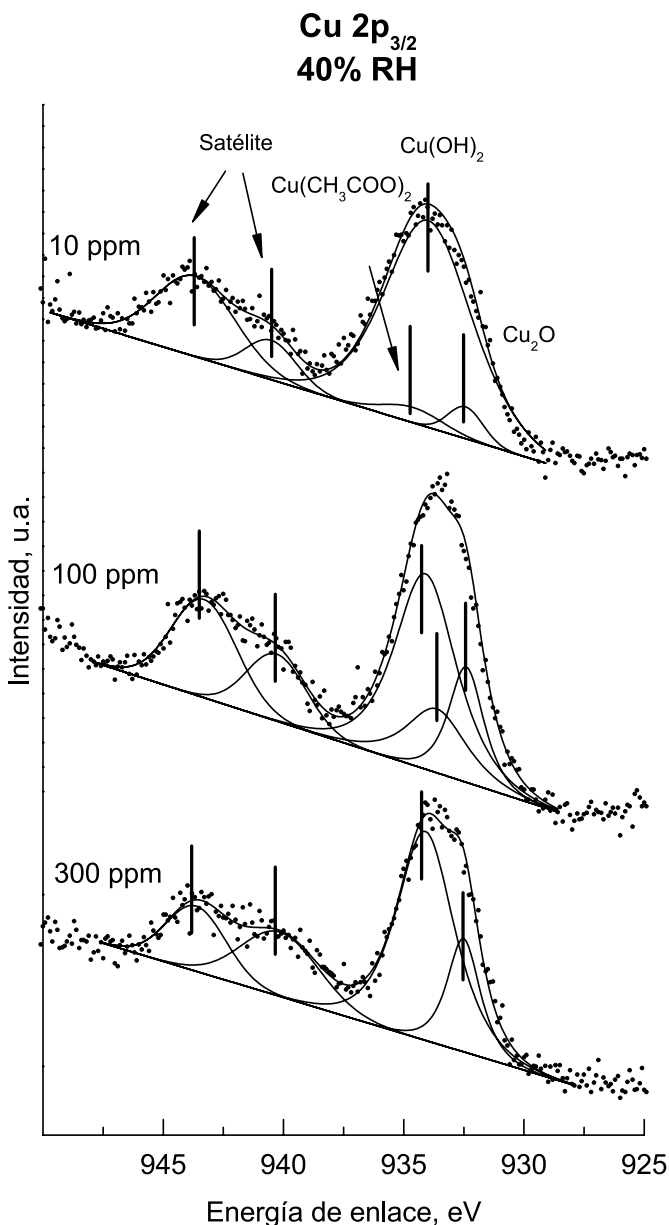


Fig. 4. Espectro XPS del $\text{Cu } 2p_{3/2}$ del cobre expuesto a 10, 100 y 300 ppm de vapores de ácido acético, a 40% HR durante 21 días.

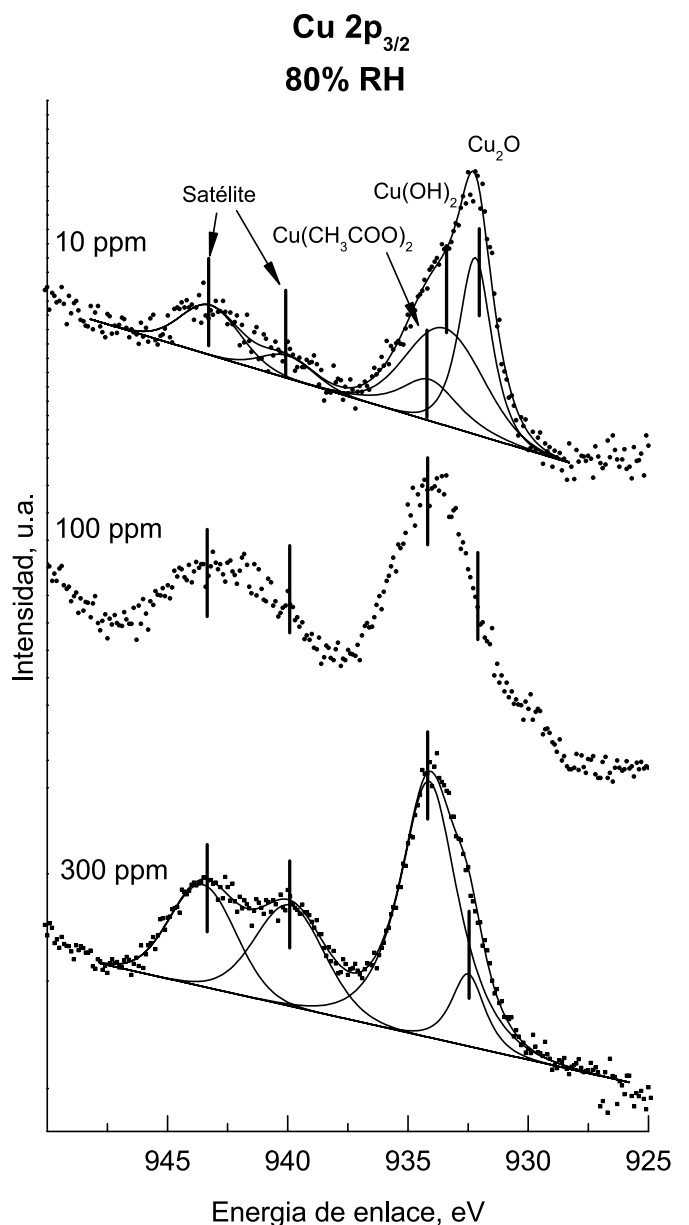
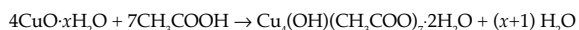


Fig. 5. Espectro XPS del $\text{Cu } 2p_{3/2}$ del cobre expuesto a 10, 100 y 300 ppm de vapores de ácido acético, a 80% HR durante 21 días.

La formación del acetato de cobre a expensas del hidróxido de cobre podría explicarse por el siguiente mecanismo. Sobre el cobre expuesto a la atmósfera se forma inmediatamente una pátina de estructura estratificada, compuesta por Cu_2O en la zona más interna y $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ó $\text{CuO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ en la zona más externa de la misma (11). La presencia de este hidróxido u óxido hidratado sirve de base para la formación del acetato de cobre, a través de un paso intermedio de formación de un acetato básico de cobre (7):



Este acetato básico se transformaría en acetato de cobre en presencia de ácido acético de acuerdo a la siguiente reacción:



siendo los componentes finales de la pátina cuprita y acetato de cobre.

4. CONCLUSIONES

La velocidad de corrosión del cobre expuesto a vapores de ácido acético (10-300 ppm) está en el rango de 0,08-0,17 mdd para el 40% HR y 0,11-6,53 mmd y 80% HR respectivamente.

La pátina formada esta compuesta por cuprita [Cu_2O], hidróxido de cobre [$\text{Cu}(\text{OH})_2$] y acetato de cobre [$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$]. La cantidad de este último aumenta con la humedad relativa y con la concentración de vapores ácidos, y se forma por reacción del ácido acético con el hidróxido de cobre.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. D. Knotova-Cermakova y J. Vlckova, "Corrosive effect of plastic, rubber and wood on metals in confined spaces", *Brit. Corros. J.*, **6**, 17-22 (1971).
2. P. D. Donovan y T. M. Moynehan, "The corrosion of metals by vapours from air-drying paints", *Corros. Sci.*, **5**, 803-814 (1965).
3. P. C. Arni, G. C. Cochrane y J. D. Gray, "The emission of corrosive vapours by wood. II. The analysis of the vapours emitted by certain freshly felled hardwoods and softwoods by gas chromatography and spectrophotometry", *J. Appl. Chem.*, **15**, 463-468 (1965).
4. P. D. Donovan, "Vapour corrosion of engineering metals", pp. 79-110, en "Protection of metals from corrosion in storage and transit" Ellis Horwood, Chichester, Inglaterra (1986).
5. J. Tétreault, J. Sirois, and E. Stamatopoulou, "Studies of lead corrosion in acetic acid environments", *Stud. Conserv.*, **43**, 17-32 (1998).
6. E. Cano, J. Simancas, J. L. Polo, C. L. Torres, J. M. Bastidas y J. Alcolea, "Early corrosion failure of copper tubing used in air-conditioning units", *Mater. Corros.*, **50**, 103-110 (1999).
7. A. López-Delgado, E. Cano, J. M. Bastidas y F. A. López, "A laboratory study of the effect of acetic acid vapor on atmospheric copper corrosion" *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4140-4147 (1998).
8. J. M. Bastidas, A. López-Delgado, E. Cano, J. L. Polo y F. A. López, "Copper corrosion mechanism in the presence of formic acid vapor for shorts exposure times" *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 999-1005 (2000).
9. E. Cano y J. M. Bastidas, "Effect of relative humidity on copper corrosion by acetic and formic acid vapours" *Can. Metall. Quart.*, **41**, 327-336 (2002).
10. E. Cano, J. M. Bastidas, J. L. Polo y N. Mora, "Study of the effect of acetic acid vapor on copper corrosion at 40 and 80% relative humidity", *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B431-B437 (2001).
11. E. Cano, M. F. López, J. Simancas y J. M. Bastidas, "X-ray photoelectron spectroscopy study on the chemical composition of copper tarnish products formed at low humidities" *J. Electrochem. Soc.*, **148**, E26-E30 (2001).

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03