

Corrosión del cobre por ácidos orgánicos volátiles

E. Cano*, J.L. Polo**, D.Y. Kong*, E.M. Mora***, J.A. López-Caballero* y J.M. Bastidas*

Resumen Es frecuente la corrosión del cobre en presencia de ácidos orgánicos volátiles. Así, por ejemplo, se conoce que, en los equipos de aire acondicionado se producen fallos por corrosión en los tubos de cobre, ocasionada por los ácidos orgánicos volátiles desprendidos por los aceites. Otro caso frecuente es la corrosión de objetos de cobre ocasionada por los ácidos que desprenden los materiales utilizados en el embalaje, madera y resinas, entre otros. En esta comunicación se presentan los resultados de corrosión del cobre expuestos al 100% de humedad relativa y a diferentes concentraciones (10-300 ppm) de los ácidos fórmico [HCOOH], acético [CH₃COOH], propiónico [CH₃CH₂COOH] y butírico [CH₃(CH₂)₂COOH] en cortos tiempos de exposición. Se utilizaron las técnicas gravimétricas, microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD).

Palabras clave Cobre. Fórmico. Acético. Propiónico. Butírico.

Copper corrosion originated by volatile organic acid vapours

Abstract The corrosion of copper in the presence of volatile organic acids is frequent. Thus, for example, it is known that failures by corrosion of the copper tubes take place in the air conditioning equipment, caused by volatile organic acids emitted by oils used in their manufacturing. Another frequent case is the corrosion of copper objects caused by the acids emitted by the materials used in packing, wood and resins, amongst others. This communication presents the corrosion results of copper exposed to 100% relative humidity and different concentrations (10-300 ppm) of formic [HCOOH], acetic [CH₃COOH], propionic [CH₃CH₂COOH] and butyric [CH₃(CH₂)₂COOH] acid vapours, for short exposure times. The techniques used were gravimetric analysis, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD).

Keywords Copper. Formic. Acetic. Propionic. Butyric.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, hay un gran interés por estudiar la corrosión ocasionada por contaminantes presentes en atmósferas interiores. Entre estos, ocupan un lugar destacado los ácidos orgánicos, siendo los más abundantes de ellos los ácidos acético y fórmico y, en menor medida, el propiónico y el butírico. 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 y 2]. 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^[3], alteración de objetos de interés histórico y cultural^[4], fallos en equipos de aire acondicionado, etc.^[5 y 6].

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este trabajo se ha estudiado la corrosión del cobre por exposición a vapores de ácido fórmico, acético, propiónico y butírico, a distintas concentraciones entre 10 y 300 ppm, al 100 % de humedad relativa y a una temperatura de 30 °C durante un tiempo de exposición de 21 d.

(*) Trabajo recibido el día 15 de junio de 2003 y aceptado en su forma final el día 16 de diciembre de 2004.

(*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CSIC, Avda. Gregorio de Amo 8, 28040 Madrid.

(**) Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Carlos III s/n, 45071 Toledo.

(***) Escuela Técnica Superior Ingenieros Navales, Universidad Politécnica de Madrid, Avda. Arco de la Victoria s/n, 28040 Madrid.

Para la obtención de los vapores corrosivos se utilizó un recipiente hermético de vidrio de 2,4 l, conteniendo una disolución acuosa del ácido a ensayar, asumiendo que la presión parcial del vapor del ácido en equilibrio con una disolución saturada del mismo es proporcional a la fracción molar del soluto en la disolución (Ley de Raoult). El procedimiento ha sido descrito por los autores previamente^[7 y 8].

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 fósforo (tipo Cu-DLP, ISO 1337). Se cortaron probetas de 5 × 5 cm de una chapa de 1 mm de espesor. Las probetas se pulieron con papel de lija hasta grado 6/0, se lavaron, se desengrasaron ultrasónicamente con etanol y se colocaron en un soporte de plástico inerte sobre la disolución del ácido.

La velocidad de corrosión se cuantificó por métodos gravimétricos, según la norma ASTM G-1, pesando las probetas 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 %.

Para la caracterización de los productos de corrosión se realizaron análisis por difracción de rayos X (DRX) usando un difractómetro Siemens D-500 con radiación monocromática Cu K α . Los difractogramas se obtuvieron en modo de registro por pasos, con un paso de 0,030° (2 θ) y 5 s de tiempo de adquisición. Para el estudio de la morfología de los productos de corrosión se usó microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un microscopio JEOL modelo JXA-840. Se prepararon las muestras conductoras por deposición de oro.

3. RESULTADOS

En la figura 1 se muestra la velocidad de corrosión obtenida gravimétricamente para los cuatro ácidos estudiados. La velocidad de corrosión aumenta con la concentración de vapores ácidos, si bien en el caso de los ácidos acético y fórmico parece existir un umbral, alrededor de los 200 ppm, por encima del cual la velocidad de corrosión se estabiliza.

En la figura 2 se muestran las micrografías de MEB de las muestras de cobre expuesto a 10 ppm de ácidos fórmico (a), acético (b) y butírico (c). En todos los casos aparecen productos de corrosión

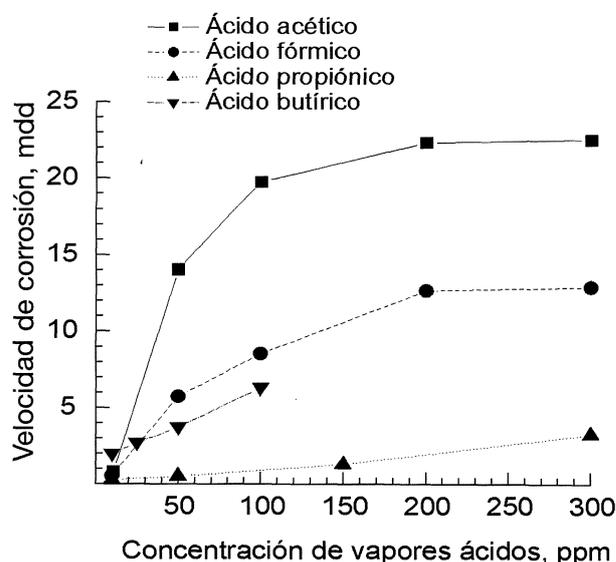


Figura 1. Velocidad de corrosión del cobre (mg/ dm²/ d) obtenida gravimétricamente para los cuatro ácidos estudiados, tras 21 d de exposición.

Figure 1. Copper corrosion rate estimated from gravimetric data (mg/ dm²/ d) for the four acids studied, after 21 d of exposure.

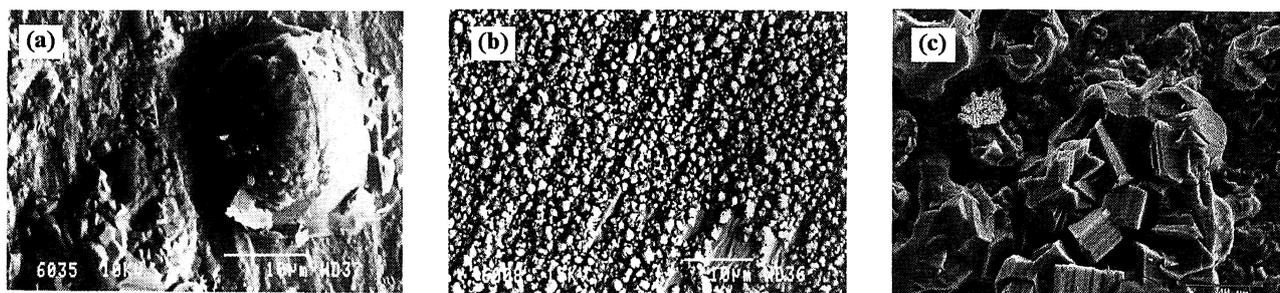


Figura 2. Micrografías de MEB del cobre expuesto a 10 ppm de ácidos fórmico (a), acético (b) y butírico (c).

Figure 2. SEM micrographs of copper exposed to 10 ppm of formic (a), acetic (b) and butyric (c) acid vapours.

cubriendo, casi en su totalidad, la superficie de la muestra. Sin embargo, el aspecto de la capa formada es diferente, siendo más homogénea y compacta en el ácido fórmico que en los otros dos.

En la figura 3 se muestran las micrografías de MEB de las muestras de cobre expuesto a 100 ppm de ácidos fórmico (a), acético (b) y butírico (c). De nuevo, la capa de productos de corrosión formada es más compacta y uniforme en el caso de los ácidos fórmico y propiónico que en el del acético y el butírico, en los que aparecen agregados de cristales de distinta morfología.

En la tabla I se muestran los productos de corrosión formados sobre el cobre en las distintas condiciones estudiadas.

4. DISCUSIÓN

De los ácidos orgánicos estudiados, la mayor velocidad de corrosión la produce el ácido acético, seguido del fórmico, el butírico y el propiónico. Considerando las constantes de disociación a 25

°C de los ácidos estudiados ($1,77 \times 10^{-4}$ para el ácido fórmico; $1,76 \times 10^{-5}$ para el acético; $1,34 \times 10^{-5}$ para el propiónico; y $1,54 \times 10^{-5}$ para el butírico) se observa que, cuanto mayor es el valor de esta constante mayor es la velocidad de corrosión producida, como era de esperar, excepto en el caso del ácido fórmico. La explicación para esta velocidad de corrosión menor del ácido fórmico se encontraría en la naturaleza de los productos de corrosión formados (Figs. 2 y 3), que en el caso del ácido fórmico forman una capa compacta y adherente que dificulta el desarrollo del proceso de corrosión.

En todos los casos, se han identificado cuprita [Cu_2O] y los ésteres correspondientes a los distintos ácidos: formiato de cobre [$\text{Cu}(\text{HCOO})_2$], acetato de cobre [$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$], propionato de cobre [$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$] y butirato de cobre [$\text{Cu}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO})_2$]. En algunos casos aparecen compuestos intermedios, como el hidróxido de cobre [$\text{Cu}(\text{OH})_2$] o el hidroxiacetato de cobre. Los óxidos e hidróxidos predominan a las concentraciones más bajas, disminuyendo su cantidad y

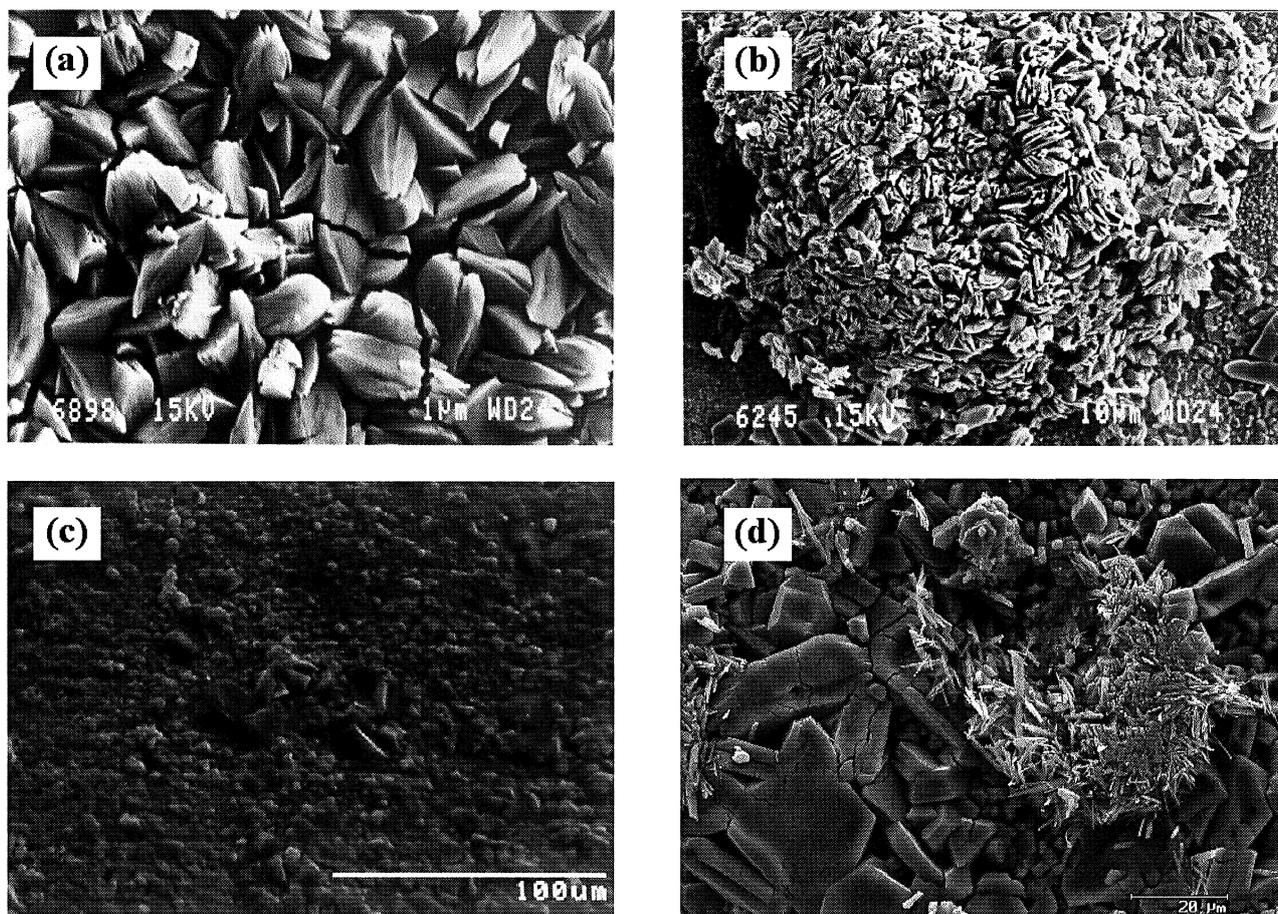


Figura 3. Micrografías de MEB del cobre expuesto a 100 ppm de ácidos fórmico (a), acético (b), propiónico (c) y butírico (d).

Figure 3. SEM micrographs of copper exposed to 100 ppm of formic (a), acetic (b), propionic (c) and butyric (d) acid vapors.

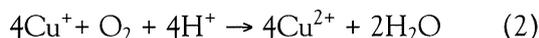
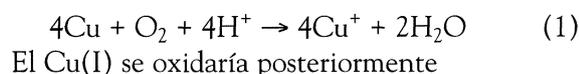
Tabla I. Productos de corrosión identificados por DRX en las muestras de cobre expuestas a distintas concentraciones de los ácidos estudiados

Table I. Corrosion products identified by XRD on copper samples exposed to different concentrations of the acids studied.

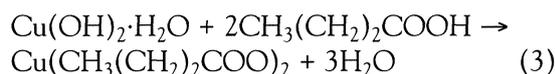
| Ácido | Concentración ppm | Compuestos identificados |
|------------|-------------------|--|
| Fórmico | 10 | Hidróxido cúprico |
| | 100 | Cuprita, hidróxido cúprico, formiato de cobre |
| | 300 | Formiato de cobre, cuprita (minoritario) |
| Acético | 10 | Cuprita |
| | 100 | Hidroxiacetato de cobre, acetato de cobre, cuprita |
| | 300 | Acetato de cobre, cuprita |
| Propiónico | 10 | Cuprita |
| | 150 | Cuprita, propionato de cobre |
| | 300 | Propionato de cobre, cuprita |
| Butírico | 10 | Butirato de cobre, cuprita |
| | 100 | Butirato de cobre, ¿Butirato de cobre hidratado? |

aumentando la de los ésteres al aumentar la concentración de vapores ácidos.

Cuando se expone el cobre al 100 % de HR, se produce la corrosión del cobre en zonas locales de la superficie. Este proceso puede ser catalizado por los vapores ácidos de acuerdo a la siguiente reacción:



formando hidróxido de cobre [Cu(OH)₂·2H₂O], por reacción con los iones hidroxilo producidos en la reacción catódica. Es conocida la estructura dúplex de las pátinas formadas sobre el cobre, con cuprita en la capa interior de la misma y óxidos/hidróxidos cúpricos en la capa más externa^[9]. Los ésteres correspondientes a cada ácido se formarían por reacción de los vapores de los ácidos con estos compuestos cúpricos. En el caso del ácido butírico, la reacción sería



resultando similar el mecanismo en el caso de los otros ácidos. En el caso del ácido acético se ha observado la formación de un acetato básico como compuesto intermedio. Aunque no se ha podido comprobar experimentalmente, la formación de compuestos similares no es descartable en el caso de los otros ácidos.

5. CONCLUSIONES

Por la corrosividad de sus vapores para el cobre, los ácidos estudiados pueden ordenarse de mayor a menor:

Acético > Fórmico > Butírico > Propiónico

Los principales componentes encontrados en las pátinas formadas son cuprita [Cu₂O], hidróxido cúprico [Cu(OH)₂] y los ésteres de cobre correspondientes a cada ácido: formiato de cobre [Cu(HCOO)₂], acetato de cobre [Cu(CH₃COO)₂], propionato de cobre [Cu(CH₃CH₂COO)₂] y butirato de cobre [Cu(CH₃(CH₂)₂COO)₂].

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la CICYT por la financiación del Proyecto N° MAT2001-1732-C02-01, y al CSIC por el Contrato I3P de E. Cano.

REFERENCIAS

- [1] D. KNOTOVA-CERMAKOVA Y J. VLCKOVA, *Brit. Corros. J.* 6 (1971) 17-22.
- [2] P.D. DONOVAN Y T.M. MOYNEHAN, *Corros. Sci.* 5 (1965) 803-814.
- [3] P.D. DONOVAN, *Protection of Metals From Corrosion in Storage and Transit*, Ellis Horwood, Chichester, Inglaterra (1986) pp. 79-110.
- [4] J. TÉTREAU, J. SIROIS Y E. STAMATOPOULOU, *Stud. Conserv.* 43 (1998) 17-32.

- [5] E. CANO, J. SIMANCAS, J.L. POLO, C.L. TORRES, J.M. BASTIDAS Y J. ALCOLEA, *Mater. Corros.* 50 (1999) 103-110.
- [6] E. BOLAÑOS RODRÍGUEZ, S. GIL FUNDORA, W. FRANCISCO MARTÍN Y J. ÁLVAREZ-ÁLVAREZ, *Rev. Metal. Madrid* 38 (2002) 134-139.
- [7] A. LÓPEZ-DELGADO, E. CANO, J.M. BASTIDAS Y F. A. LÓPEZ, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 4.140-4.147.
- [8] J.M. BASTIDAS, A. LÓPEZ-DELGADO, E. CANO, J.L. POLO Y F.A. LÓPEZ, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 999-1.005.
- [9] E. CANO, M.F. LÓPEZ, J. SIMANCAS Y J.M. BASTIDAS, *J. Electrochem. Soc.* 148, E26-E30 (2001).