

苯并三氮唑和硅酸钠对铜的协同缓蚀作用

陈文江¹, 何强², 叶艳君¹, 金炯¹, 王智祥¹

(1. 江西理工大学材料科学与工程学院, 江西赣州 341000;

2. 江西铜业技术研究院, 江西南昌 330096)

摘要:通过静态失重实验、电化学测试和扫描电镜等方法研究了苯并三氮唑(BTA)和硅酸钠单独和复配使用对铜在5%氯化钠溶液中的腐蚀抑制作用。结果表明:单独使用BTA,缓蚀效率随BTA浓度增加而提高;单独使用硅酸钠,质量浓度低于50 mg/L会加速铜的腐蚀,高质量浓度硅酸钠则对铜在5%氯化钠溶液中的腐蚀具有缓蚀作用;BTA和硅酸钠组成复合缓蚀剂,在总质量浓度为20 mg/L条件下按不同比例复配,以16 mg/L BTA和4 mg/L硅酸钠复配使用能够降低腐蚀电流密度,产生协同缓蚀作用,属于混合抑制型缓蚀剂。

关键词:缓蚀剂;铜;协同作用;苯并三氮唑;硅酸钠

中图分类号: TG174.42

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)03-0117-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.03.029

Synergistic corrosion inhibition effect of benzotriazole and sodium silicate on copper

CHEN Wen-jiang¹, HE Qiang², YE Yan-jun¹, JIN Shan¹, WANG Zhi-xiang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. Jiangxi Copper Institute of Technology, Nanchang 330096, China)

Abstract: The inhibition behaviors of benzotriazole(BTA), sodium silicate and their mixture on copper corrosion in 5% NaCl solution are investigated by means of static weight-loss test, electrochemical test and SEM. The results show that the inhibition efficiency increases with the increase of the content of BTA. Sodium silicate will promote the corrosion of copper when its concentration is lower than 50 mg/L. However, high amount of sodium silicate exhibits corrosion inhibition effect in 5% NaCl solution. When BTA is used together with sodium silicate with the optimal ratio of 4:1, good synergistic corrosion inhibition effect can be observed at a total concentration of 20 mg/L. The compound corrosion inhibitor is a mixed inhibitory anti-corrosive agent.

Key words: corrosion inhibitor; copper; synergistic effect; benzotriazole; sodium silicate

铜凭借优异的导热性能在循环冷却水系统中得到广泛的应用。铜在长期使用过程中会发生腐蚀,造成设备损坏和环境污染。向介质中添加缓蚀剂是抑制金属腐蚀的常见方法,操作简便且经济有效。铜缓蚀剂种类繁多,按类型可分为有机缓蚀剂和无机缓蚀剂。BTA作为铜的特效有机缓蚀剂已有多年历史且具有很大的发展空间,与无机缓蚀剂钨酸钠、钼酸钠和磷酸钠等进行复配使用能够产生协同缓蚀作用^[1-4]。硅酸钠无毒且价格低廉,可以抑制铝合金在氯化钠溶液中的腐蚀^[5]。关于BTA和硅酸钠复配对铜的缓蚀作用鲜有报道,笔者采用失重法、电化学法和扫描电镜等研究了BTA和硅酸钠单独和复配使用对铜在5%氯化钠溶液中的缓蚀作用,并对缓蚀机理进行分析。

1 实验部分

1.1 静态失重实验

将纯铜(质量分数>99.9%)加工成20 mm×40 mm×2 mm的挂片,用600~1500#砂纸除去表面

氧化物,经丙酮、蒸馏水、乙醇超声清洗,室温浸泡7 d,计算腐蚀速率和缓蚀效率。

腐蚀速率(v)用单位时间、单位面积上金属腐蚀后的质量损失来表示:

$$v = (M_0 - M) / (S \times t)$$

式中: M_0 为腐蚀前的质量(mg); M 为腐蚀后的质量(mg); S 为试样表面积(m^2); t 为时间(h)。

缓蚀效率(η)计算公式为:

$$\eta = [(v_0 - v_i) / v_0] \times 100\%$$

式中: v_0 、 v_i 分别为铜在不含和含有缓蚀剂的5%氯化钠溶液中的腐蚀速率。

1.2 电化学测试

自制工作电极,工作面积为1 cm^2 ,其余部分用环氧树脂封装。实验采用三电极体系,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。极化曲线测量的电位范围为-0.5~+0.5 V,扫描速率为2 mV/s。

1.3 扫描电镜观察表面形貌

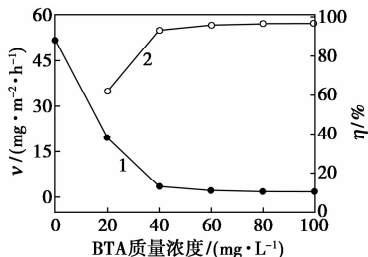
铜片置于不含及含有缓蚀剂的5%氯化钠溶液中浸泡24 h,采用TM3000型扫描电镜对腐蚀后的

铜片表面进行观察,加速电压为 5 kV。

2 结果与讨论

2.1 BTA 的缓蚀性能

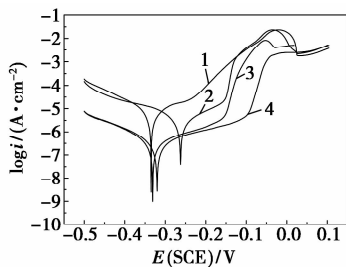
铜在含有不同质量浓度 BTA 的 5% 氯化钠溶液中的腐蚀速率如图 1 所示。由图 1 可以看出,加入 BTA 后,铜的腐蚀速率明显下降,说明 BTA 对铜在 5% 氯化钠溶液中的腐蚀具有缓蚀作用。随着 BTA 质量浓度增加,腐蚀速率下降,缓蚀效率提高。



1—腐蚀速率(v);2—缓蚀效率(η)

图 1 铜在含有不同浓度 BTA 的 5% 氯化钠溶液中的腐蚀速率

铜在含有不同质量浓度 BTA 的 5% 氯化钠溶液中的动电位极化曲线如图 2 所示。铜在 NaCl 溶液中发生电化学腐蚀,阴极反应主要为吸氧腐蚀 $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$, 阳极过程为 $Cu \rightarrow Cu^+ + e$ 或 $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$ 。刚发生腐蚀电化学反应时,



1—不含 BTA;2—BTA 质量浓度为 20 mg/L;
3—BTA 质量浓度为 60 mg/L;4—BTA 质量浓度为 100 mg/L

图 2 铜在含有不同质量浓度 BTA 的 5% 氯化钠溶液中的极化曲线

铜失去电子变成 Cu^+ , 随着铜不断被氧化, 溶液中 Cu^+ 浓度增加, 电流密度升高。溶液中的 Cu^+ 在 Cl^- 的作用下, 开始生成不溶性腐蚀产物层 $CuCl$ 。腐蚀产物沉淀在铜的表面, 阻碍反应的进行, 电流密度开始降低。由于 $CuCl$ 稳定性不高, 随着反应的进行, $CuCl$ 会与溶液中其他的 Cl^- 发生反应, 生成可溶于水的复合离子 $CuCl_2^-$, $CuCl_2^-$ 不断地从金属表面向溶液中扩散, Cu^+ 逐渐被氧化成 Cu^{2+} , 由此反应不断进行, 铜也不断被腐蚀。此外, 由于腐蚀过程在敞开体系中进行, 溶液中存在氧, 铜在氯化钠溶液中的腐蚀产物更加复杂, 铜与含氧的水反应生成 Cu_2O , $CuCl$ 也可以转换成 Cu_2O , 在此基础上 Cu_2O 可以进一步氧化成 CuO 、 $Cu(OH)_2$ 、碱式氯化铜、碱

(上接第 116 页)

1 000 次循环的比电容保持率为 95%, 具有优良的循环性能。阻抗曲线为典型的电化学特征曲线, 也表明了复合材料较小的等效串联内阻, 这一点明显强于传统的粘结剂制备的电极材料^[13]。循环伏安测试得到了近似矩形的曲线, 表明具有较好的可逆性和对称性, 是一种优良的电极材料。

参考文献

[1] Li S H, Liu Q H, Qi L, *et al.* Progress in research on manganese dioxide electrode materials for electrochemical capacitors [J]. China Journal of Analytic Chemistry, 2012, 40(3): 339 - 346.

[2] Winter M, Brodd R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors [J]. Chem Rev, 2004, 104(10): 4245 - 4269.

[3] Yuan Bo, Zheng Xiao-yu, Zhang Chen, *et al.* Assembly of $Ni(OH)_2$ -graphene hybrids with a high electrochemical performance by a one-pot hydrothermal method [J]. New Carbon Materials, 2013, 29(6): 426 - 431.

[4] Ni Y H, Ge X W, Zhang Z C, *et al.* Fabrication and characterization of the plate-shaped γ - Fe_2O_3 nanocrystals [J]. Chem Mater,

2002, 14(3): 1048 - 1052.

[5] Liang Y Y, Li Y G, Wang H L, *et al.* Co_3O_4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for reduction reaction [J]. Nat Mater, 2011, 10(10): 780 - 786.

[6] ZHANG Ying, LIU Kai-Yu, ZHANG Wei, *et al.* 二氧化锰超级电容器的电极电化学性质 [J]. ACTA CHIMICA SINICA (化学学报), 2008, 66(8): 909 - 913.

[7] 唐佳勇, 曹佩琪, 付延鲍, 等. 无模板剂合成用于超级电容器的二氧化锰/石墨烯复合材料 [J]. 物理化学学报, 2014, 30(10): 1876 - 1882.

[8] 戴长松, 王殿龙, 胡信国, 等. 连续泡沫镍制造技术 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(1): 1 - 15.

[9] Stankovich, S, Dikin D A, Domment G H, *et al.* Graphene-based composite materials [J]. Nature, 2006, 442(7100): 282 - 286.

[10] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(2): 797 - 828.

[11] 林永, 江忠远, 赵锟, 等. 水热法制备纳米 MnO_2 及其赝电容性能研究 [J]. 化学研究与应用, 2013, 25(6): 838 - 842.

[12] 黄庆华, 王先友, 汪彤艳, 等. 超级电容器电极材料—— MnO_2 的电化学制备及其性能 [J]. 电源技术, 2005, (7): 470 - 473.

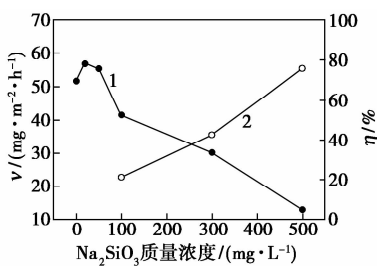
[13] 张治安, 杨邦朝, 邓梅根, 等. 超电电容器纳米氧化锰电极材料的合成与表征 [J]. 化学学报, 2004, 17(62): 1617 - 1620. ■

式碳酸铜等化合物。这些物质部分覆盖在铜的表面,一定程度上阻碍氧向铜表面扩散,有利于保护铜基体不被腐蚀。但随着腐蚀时间延长,腐蚀产物发生脱落和溶解,铜基体重新暴露于腐蚀介质中,腐蚀将继续进行。

溶液中加入 BTA 后,阴、阳极极化曲线均朝电流密度低的方向移动,且 BTA 质量浓度越高,电流密度越小。说明 BTA 能够阻碍铜的腐蚀,同时抑制阳极反应和阴极反应,质量浓度越高,缓蚀效果越好,是一种混合抑制型缓蚀剂。BTA 分子能够通过化学吸附的方式在电极表面形成交错的 Cu-BTA 聚合链式的网状结构保护膜,这主要是因为 BTA 中的 N 原子存在孤对电子,能够直接与铜的空 d 轨道形成配位键,而分子中的苯环等吸电子活性点又能接受 Cu4s 轨道的电子形成反馈键^[6-7]。这层网状结构钝化膜能够将铜和腐蚀介质隔开,同时抑制铜的溶解和氧在电极表面发生还原反应。溶液中 BTA 质量浓度较高时,生成的保护膜较为致密稳定,保护效果较好。溶液中 BTA 质量浓度较低时,溶液中 Cl⁻ 发生竞争吸附,BTA 保护膜致密度下降,一方面 Cl⁻ 可以活化金属表面,促进铜的溶解;另一方面由于 Cl⁻ 体积小,可以穿过保护膜的缺陷处进而加速铜的腐蚀。BTA 的质量浓度为 20 mg/L 和 60 mg/L 时,与不添加缓蚀剂的情况相比,极化曲线形状没有发生改变;而当 BTA 质量浓度增大到 100 mg/L 时,阳极极化曲线上的电流密度随着电位升高而不断升高,没有出现电流密度下降的情况,这是因为溶液中 BTA 质量浓度较高,在铜表面形成一层致密的保护膜,溶液中没有发生 CuCl²⁻ 的溶解。

2.2 硅酸钠的缓蚀性能

铜在含有不同质量浓度硅酸钠的 5% 氯化钠溶液中的腐蚀速率如图 3 所示。由图 3 可以看出,硅酸钠质量浓度低于 50 mg/L,不但没有缓蚀作用,

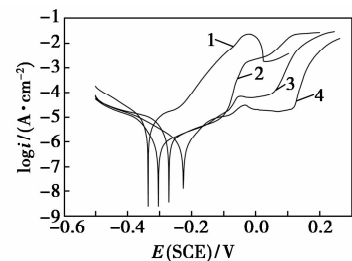


1—腐蚀速率(v);2—缓蚀效率(η)

图3 铜在含有不同质量浓度硅酸钠的 5% 氯化钠溶液中的腐蚀速率

反而加速铜的腐蚀;硅酸钠质量浓度高于 100 mg/L 时,随着质量浓度增加,缓蚀效率提高。

铜在含不同质量浓度硅酸钠条件下的极化曲线如图 4 所示。由图 4 可知,溶液中添加硅酸钠之后,阴、阳极极化电流均受到不同程度的抑制,并且阳极部分电流密度下降更加明显,说明硅酸钠是一种以阳极抑制为主的混合型缓蚀剂。硅酸钠质量浓度为 300 mg/L 和 500 mg/L 时,极化曲线阳极部分出现明显的钝化区域。这是因为铜电极浸泡在氯化钠溶液中,随着极化的进行,阳极不断溶解,溶液中 Cu⁺ 浓度增加,电流密度上升。进一步极化时,溶液中 Cu⁺ 与 SiO₃²⁻ 形成不溶性 CuSiO₃ 沉淀在铜表面,同时部分 CuSiO₃ 在水中会发生水解生成原硅酸和 Cu(OH)₂,而 Cu(OH)₂ 也吸附于电极表面,阻碍铜的继续溶解,电流密度出现平台区。较低质量浓度的硅酸钠会加速铜的腐蚀则是由于溶液中 SiO₃²⁻ 浓度较小,产生的沉淀层不致密,大量 Cl⁻ 仍然可以与铜的表面发生接触,进而腐蚀铜基体。同时由于溶液中 Cl⁻ 对不致密的沉淀层不断冲刷,使沉淀层脱落后露出新的铜基体,两者共同作用加速了铜在氯化钠溶液中的腐蚀。



1—不含 NaSiO₃;2—NaSiO₃ 质量浓度为 100 mg/L;3—NaSiO₃ 质量浓度为 300 mg/L;4—NaSiO₃ 质量浓度为 500 mg/L

图4 铜在含有不同质量浓度硅酸钠的 5% 氯化钠溶液中的极化曲线

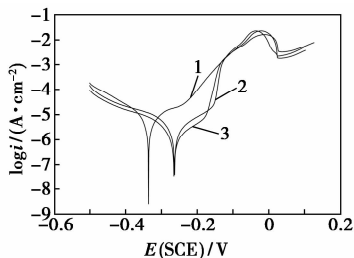
2.3 BTA 与硅酸钠的协同缓蚀作用

控制缓蚀剂总质量浓度为 20 mg/L,按质量比 1:4、2:3、1:1、3:2、4:1 对 BTA 和硅酸钠进行复配,静态失重法的实验结果如表 1 所示。BTA 和硅酸钠按质量比 1:4 和 2:3 复配,复合缓蚀剂没有产生缓蚀效果。按质量比 1:1、3:2 和 4:1 复配,腐蚀速率较不添加缓蚀剂时有所下降,且复配质量比为 4:1 时的腐蚀速率最小,对应的缓蚀效率最高。因此,缓蚀剂总质量浓度为 20 mg/L 条件下,BTA 与硅酸钠最佳复配质量比为 4:1。

表 1 铜在含有不同质量比复合缓蚀剂的 5% 氯化钠溶液中的腐蚀速率

| 缓蚀剂质量浓度/(mg·L ⁻¹) | | 腐蚀速率/ [mg·(m ² ·h) ⁻¹] | 缓蚀效率/ % |
|-------------------------------|-----|--|------------|
| BTA | 硅酸钠 | | |
| 0 | 0 | 51.612 | — |
| 20 | 0 | 19.531 | 62.16 |
| 0 | 20 | 56.845 | — |
| 4 | 16 | 51.920 | — |
| 8 | 12 | 52.747 | — |
| 10 | 10 | 16.162 | 68.69 |
| 12 | 8 | 28.128 | 45.50 |
| 16 | 4 | 12.315 | 76.14 |

铜在含有不同缓蚀剂的 5% 氯化钠溶液中的极化曲线如图 5 所示。由图 5 可知,溶液中添加复合缓蚀剂后,极化曲线下移,说明 BTA 和硅酸钠复配能够抑制铜电极在 NaCl 溶液中的阳极反应和阴极反应,属于混合抑制型缓蚀剂。缓蚀剂总质量浓度为 20 mg/L,复配质量比为 4:1 条件下测得的极化曲线比单独使用 20 mg/L BTA 条件下的极化曲线位置更低,即电流密度更小,缓蚀效果更好,与重量法的测试结果一致。



1—不含 BTA 和 Na₂SiO₃; 2—BTA 20 mg/L;
3—BTA 16 mg/L + Na₂SiO₃ 4 mg/L

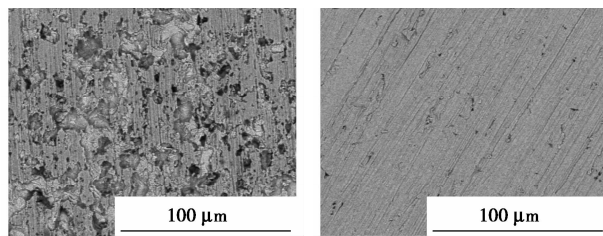
图 5 铜在含有复合缓蚀剂的 5% 氯化钠溶液中的极化曲线

BTA 和硅酸钠复配使用时,Cu-BTA 网状结构保护膜不连续,保护膜本身存在许多小孔和缺陷,而 SiO₃²⁻ 在膜层缺陷处与 Cu⁺ 结合生成的不溶性 CuSiO₃ 沉淀在电极表面,阻碍 Cl⁻ 对铜的腐蚀作用,提高保护膜的致密性和稳定性,产生良好的缓蚀协同作用。

2.4 扫描电镜形貌

铜在含有和不含有缓蚀剂的 5% 氯化钠溶液中腐蚀后的表面形貌如图 6 所示。由图 6 可知,在 5% NaCl 溶液中铜的腐蚀较严重,表面呈现出腐

留下的凹坑和山峰状凸起。局部出现腐蚀坑,说明此时铜表面不仅发生了全面腐蚀,而且伴随着强烈的局部腐蚀现象。在含有缓蚀剂的 5% NaCl 溶液中,铜的表面较为均匀平整,没有出现严重的腐蚀现象,说明此复合缓蚀剂不但有效抑制了铜的全面腐蚀,而且对铜的局部腐蚀也有很好的抑制作用。



(a) 不含缓蚀剂 (b) 16 mg/L BTA + 4 mg/L Na₂SiO₃

图 6 铜在含有和不含有缓蚀剂的 5% 氯化钠溶液中腐蚀后的表面形貌

3 结论

(1) BTA 分子能够在铜表面形成网状结构保护膜,阻碍 Cl⁻ 与铜表面接触,对铜在 5% 氯化钠溶液中的腐蚀具有抑制作用,且 BTA 质量浓度越高,缓蚀效率越大。

(2) 在 5% 氯化钠溶液中,硅酸钠与 Cu⁺ 形成不溶性 CuSiO₃ 沉淀在铜的表面,阻碍铜的溶解和氧在铜表面还原,缓蚀效果与硅酸钠的质量浓度有关。

(3) BTA 和硅酸钠组成复合缓蚀剂对铜在 5% 氯化钠溶液中的腐蚀产生协同缓蚀作用,控制缓蚀剂总质量浓度为 20 mg/L,以质量比为 4:1 复配的缓蚀剂缓蚀效果最佳,是一种混合抑制型缓蚀剂。

参考文献

- [1] 徐群杰,刘小华,刘月丽,等. Na₂WO₄ 和 BTA 复配对铜缓蚀性能的研究[J]. 腐蚀与防护,2001,(10):424-425.
- [2] 胡钢,吕国诚,许淳淳,等. BTA 和钼酸钠对青铜的协同缓蚀作用研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2008,(1):25-28.
- [3] 柳松,钟燕,蒋荣英,等. 苯并三氮唑和磷酸钠对锌的协同缓蚀[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),2011,(1):36-41.
- [4] 裴礼鸿,吴俊升,潘晓铭,等. BTAOH 和钼酸钠对铜的缓蚀作用[J]. 武汉理工大学学报,2013,(12):26-32.
- [5] 王成,江峰,张波,等. 硅酸钠对铝合金的缓蚀作用及对腐蚀疲劳寿命的影响[J]. 腐蚀与防护,2000,(10):435-437.
- [6] Mamas S, Kryak T, Kabasakaloglu M, et al. The effect of benzotriazole on brass corrosion[J]. Materials Chemistry and Physics,2005,93(1):41-47.
- [7] 谢文州,酈和生,李志林,等. 铜缓蚀剂苯并三氮唑缓蚀机理的研究进展[J]. 材料保护,2013,(3):45-48. ■