

# 苯并三氮唑缓蚀剂在铜表面覆盖行为的研究

张胜涛<sup>1</sup>, 薛茗月<sup>1\*</sup>, 王艳波<sup>1</sup>, 侯保荣<sup>2</sup>

1. 重庆大学 化学化工学院, 400044; 2. 中国科学院青岛海洋研究所, 青岛 266071

**摘要:**应用交流阻抗方法研究了高浓度氯离子条件下的铜表面苯并三氮唑(BTA)覆盖层随溶液中 BTA 浓度的变化规律. BTA 浓度在  $0 \text{ mol/L} \sim 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  之间时, BTA 覆盖层不能完全覆盖铜表面, 覆盖度随  $\text{CaCl}_2$  溶液中 BTA 含量的增加而增加; BTA 浓度大于  $4.20 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  即可在铜表面形成较为完整的覆盖层, 其覆盖度在  $0.8 \sim 0.9$  之间. BTA 浓度小于  $9.42 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  时, BTA 覆盖层的厚度随浓度的提高也会有所增加; 大于  $9.42 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  后, BTA 在铜表面的覆盖度和覆盖层厚度都达到稳定值.

**关键词:**铜; 苯并三氮唑; 交流阻抗; 氯化钙溶液

**中图分类号:** TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2006)05-0313-04

## STUDY ON COVERING BEHAVIOR OF BTA INHIBITOR ON PURE COPPER SURFACE

ZHANG Sheng-tao<sup>1</sup>, XUE Ming-gue<sup>1</sup>, WANG Yan-bo<sup>1</sup>, HOU Bao-rong<sup>2</sup>

1. College of Chemistry and Chemical Technology, Chongqing University;

2. Institute of Oceanology, Chinese Academy Sciences, Qingdao 266071

**ABSTRACT:** The relationship of BTA covering behavior on a pure copper surface with BTA concentration in high concentrated chloride solutions has been investigated with alternative current (AC) impedance spectroscopy. When BTA concentration was between 0 and  $4.20 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , BTA could not cover the surface of copper entirely, the coverage increased with BTA concentration in  $\text{CaCl}_2$  solution. When BTA concentration was more than  $4.20 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , the covering layer of BTA was much integrated with a coverage between 0.8 and 0.9. When BTA concentration was lower than  $9.42 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , the thickness of BTA covering layer would be increased with BTA concentration. When BTA concentration was more than  $9.42 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , the thickness and coverage of BTA layer became steady.

**KEY WORDS:** copper alloy; benzotriazole; EIS;  $\text{CaCl}_2$  solution

在工业中, 苯并三氮唑(BTA)被用作铜及其合金的缓蚀剂, 已有的研究<sup>[1]</sup>表明, 在氯离子浓度较低的条件苯并三氮唑对铜有很好的缓蚀效果, 但其缓蚀作用的机理到目前为止还没有明确的认识. 氯化钙的水溶液具有较低冰点, 但由于氯离子的腐蚀作用其一直不能作为防冻液使用, 随着汽车发动机冷却循环系统的材料转变为以铝合金、铜为主, 许多人开始探讨以氯化钙水溶液作为防冻液使用的可行性<sup>[2]</sup>. 本文应用交流阻抗法高浓度氯离子条件下 BTA 在铜表面的覆盖行为, 得到了 BTA 覆盖行为随 BTA 浓度变化的关系, 证实了高浓度氯化钙溶液中铜缓蚀的可行性, 为氯化钙水溶液在冷却循环系统的应用提供了理论支持, 也为 BTA 缓蚀作用机理的探讨提供了参考依据.

与液体相接触的粗糙固体表面, 一般用 Canfor 杆模型来进行模拟<sup>[3-5]</sup>. 电化学交流阻抗法被广泛用于表面氧化和表面吸附的研究<sup>[6,7]</sup>. 由于分布电容的存在此类固体电极的等效电路中包含常相角元件, 其等效电路的 Nyquist 图为一压扁的半圆弧, 圆心在实轴下方第四象限.

对于理想光滑表面, Nyquist 图为一半圆, 则  $\theta = 0$ , 随着表面粗糙度的增加, Nyquist 图中的半圆逐渐被压扁,  $\theta$  值逐渐增大, 因此取值范围为  $0 \sim \pi/2$  的  $\theta$  值可以定性的表征被测物体表面粗糙度. 对于 BTA 覆盖层而言, 交流阻抗测得的表面粗糙度可以代表 BTA 覆盖层的孔隙率, 因此可用  $1 - 2\theta/\pi$  定性的表征 BTA 层在铜表面的覆盖度.

## 1 实验方法

实验对象采用三电极体系, 其中参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为大面积铂片, 研究电极为工作面积等于  $1.5 \text{ cm}^2$ 、纯度等于 99.9% 的紫铜, 工作面积以外的部分

收稿日期: 2005-07-10 初稿; 2005-09-07 修改稿

作者简介: 张胜涛(1957-), 男, 博士生导师, 教授, 主要从事腐蚀电化学方面的研究.

\* Tel: 13594054612 E-mail: XMY@163.com

用环氧树脂封装. 研究电极在实验前使用 900 目水砂纸将工作面打磨平整, 用去离子水清洗, 自然干燥后用于实验.

使用上海辰华仪器公司生产的 CHI660B 电化学工作站测试交流阻抗, 在测试前将铜电极在实验溶液中浸泡 3 h~19 h, 实验中交流阻抗的初始电位为其浸泡后的开路电位, 交流信号的振幅为 10 mV, 频率为 0.01 Hz~10<sup>5</sup> Hz. 实验中含氯离子的溶液为由分析纯试剂配制的 3 mol/L CaCl<sub>2</sub> 溶液. 所有实验均在室温条件下进行.

## 2 结果与讨论

反应电阻是指阻滞腐蚀反应进行的阻抗, 主要由腐蚀产物、表面氧化层和表面覆盖层的电阻组成. 对于有钝化膜的金属表面, 其反应电阻可以看作是钝化区域的反应电阻和活化区域的反应电阻并联而成, 由于钝化区域的电阻远大于活化区域, 实验中测得的铜表面反应电阻的变化规律也可以近似的表示铜表面活化区域的反应电阻. 交流阻抗实验中通常以  $\omega \rightarrow 0$  时的  $Z'$  值作为反应电阻 ( $R_0$ ).

双电层电容是指铜表面覆盖层的电容, 由于 BTA 的覆盖使阴阳离子在覆盖层两侧聚集, 形成双电层; 对于没有 BTA 的氯化钙溶液, 铜表面会形成一层水膜, 这也可以造成阴阳离子在膜两侧聚集形成双电层, 由于水膜很薄, 由此形成的双电层电容通常较大. 根据理论计算<sup>[2]</sup>, Nyquist 图中半圆最高点的频率  $\omega$  满足关系式:  $R_0\omega C_d = 1$ . 本文的交流阻抗实验中通过  $R_0$  和  $\omega$  求得双电层电容 ( $C_d$ ).

图 1 所示的交流阻抗实验结果表明, 在不添加 BTA 的 CaCl<sub>2</sub> 溶液中铜电极表面的反应电阻 ( $R_0$ ) 很小, 说明铜表面活化区域腐蚀反应的阻抗较小, 对电化学腐蚀的阻碍作用有限; 当在溶液中加入 BTA 后, 由于 BTA 覆盖于铜表面, 导致反应电阻迅速增大, 因而有效阻止了电化学腐蚀反应的进行; 随着 BTA 浓度的提高, 反应电阻出现波动, 显示 BTA 覆盖层在铜电极表面的附着并不十分稳定.

图 2 为 3 mol/L CaCl<sub>2</sub> 溶液中铜电极表面双电层电容 ( $C_d$ ) 与 BTA 浓度的关系曲线. 当 BTA 浓度小于  $4.20 \times 10^{-3}$  mol/L 时,  $C_d$  随 BTA 浓度的增大而指数衰减, 这是由于 BTA 覆盖层的覆盖度增大使水膜的覆盖度减小造成的, 此时的双电层由 BTA 膜和水膜混合组成, 总的双电层电容为 BTA 膜和水膜各自电容相并联. BTA 浓度大于  $4.20 \times 10^{-3}$  mol/L 后,  $C_d$  值稳定在某一区间内, 说明 BTA 覆盖层在铜电极表面的覆盖度趋于稳定.

利用 Canfor 模型<sup>[3]</sup>对铜电极表面 BTA 的覆盖度进行拟合, 结果如图 3 所示. 从图中可以看出, BTA 浓度大于  $4.20 \times 10^{-3}$  mol/L 后铜电极表面覆盖层的覆盖度基本稳定于 0.8~0.9 之间, 说明 BTA 浓度大于  $4.20 \times 10^{-3}$  mol/L 后, 在铜电极表面能够形成完整的缓蚀剂覆盖层.

综合图 2、图 3 的结果可以看出 BTA 浓度大于  $4.20 \times 10^{-3}$  mol/L 后, BTA 覆盖层的电容 ( $C_d$ ) 和覆盖度均趋于稳定, 根据平板电容的公式  $C_d = \epsilon S/d$ , 可以推定 BTA 膜的介电常数与厚度的比值  $\epsilon/d$  趋于恒定, 说明对于 BTA 覆盖层而言, 膜的厚度增大则其介电常数增大, 使电荷转移的阻力加大, 抑制电化学反应的能力增强, 膜的厚度越大抗氯离子腐蚀的效果越好.

图 4 为不同浓度 BTA 条件下 3 mol/L CaCl<sub>2</sub> 溶液中铜电极表面交流阻抗实验的 Bode 图. 从图中可以看出, 随着 BTA 浓度的提高, 体系的交流阻抗增大, 当 BTA 浓度大于  $9.42 \times 10^{-3}$  mol/L 时, 交流阻抗值趋于稳定, 说明 BTA 浓度大于  $9.42 \times 10^{-3}$  mol/L 后, BTA 覆盖层厚度和覆盖度都达到稳定值, 在铜表面形成了稳定的覆盖层, 因此有效减缓了离子的转移速度, 使体系总的阻抗值趋于稳定, 抗腐蚀能力得到提高.

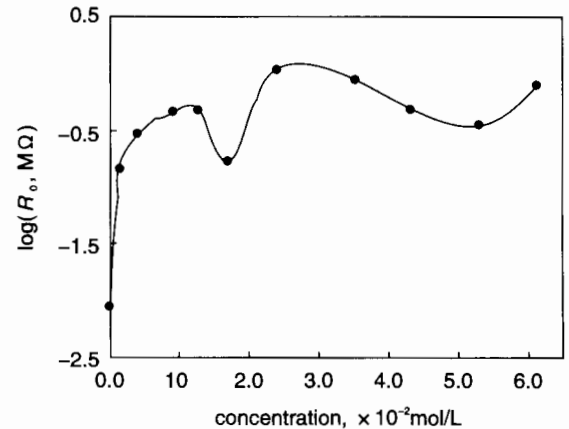


Fig. 1 Relationship between  $R_0$  on Cu and BTA concentration in 3 mol/L CaCl<sub>2</sub> solution

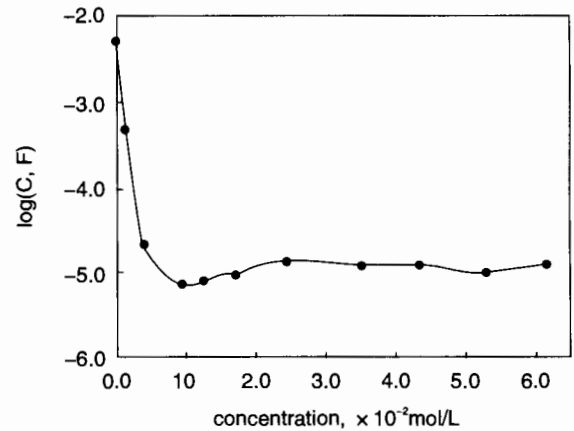


Fig. 2 Relationship between capacitance on Cu and BTA concentration in 3 mol/L CaCl<sub>2</sub> solution

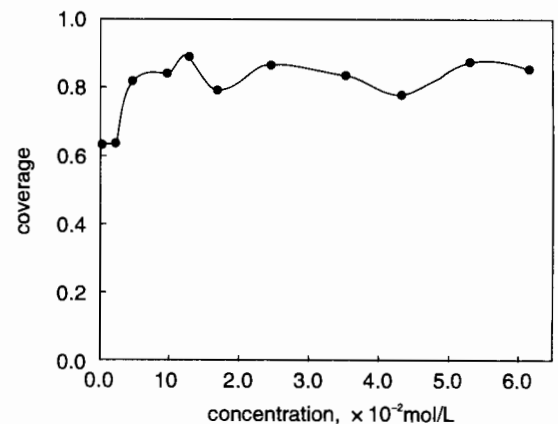


Fig. 3 Relationship between coverage on Cu and BTA concentration in 3 mol/L CaCl<sub>2</sub> solution

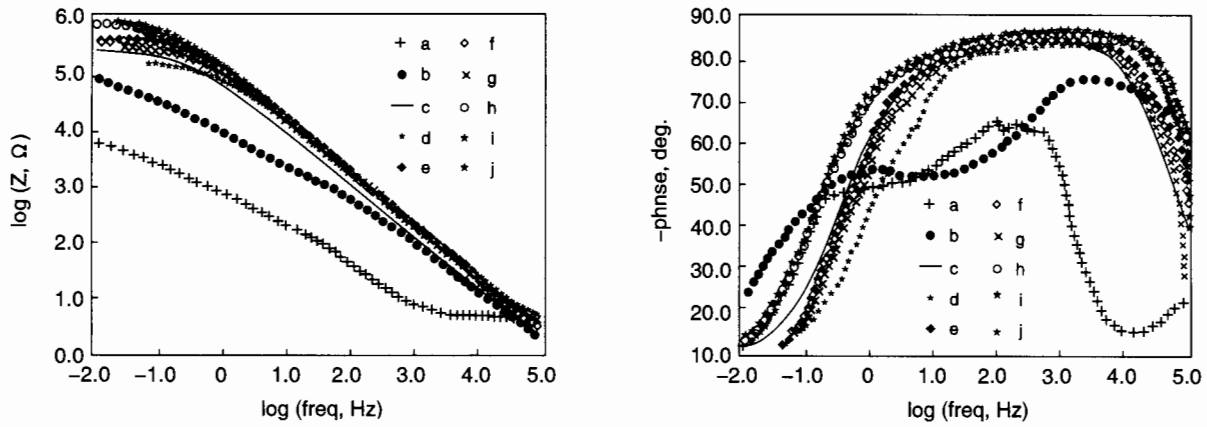


Fig. 4 Bode graph of Cu in 3 mol/L CaCl<sub>2</sub> solution with different concentration of BTA (a)0, (b) $4.20 \times 10^{-3}$  mol/L, (c) $9.42 \times 10^{-3}$  mol/L, (d) $1.26 \times 10^{-2}$  mol/L, (e) $1.68 \times 10^{-2}$  mol/L, (f) $2.43 \times 10^{-2}$  mol/L, (g) $3.53 \times 10^{-2}$  mol/L, (h) $4.34 \times 10^{-2}$  mol/L, (i) $5.32 \times 10^{-2}$  mol/L, (j) $6.16 \times 10^{-2}$  mol/L

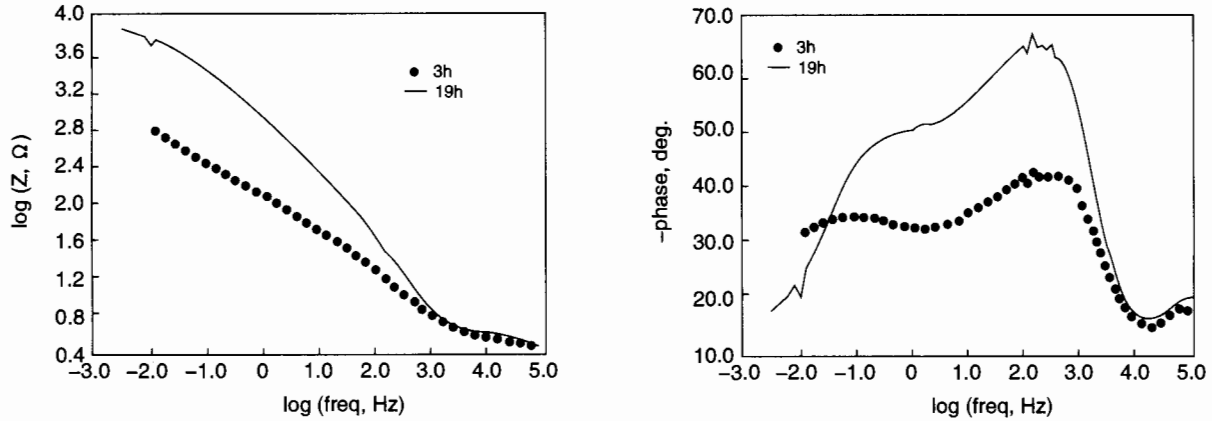


Fig. 5 Bode graph of Cu in 3 mol/L CaCl<sub>2</sub> solution without BTA after different times

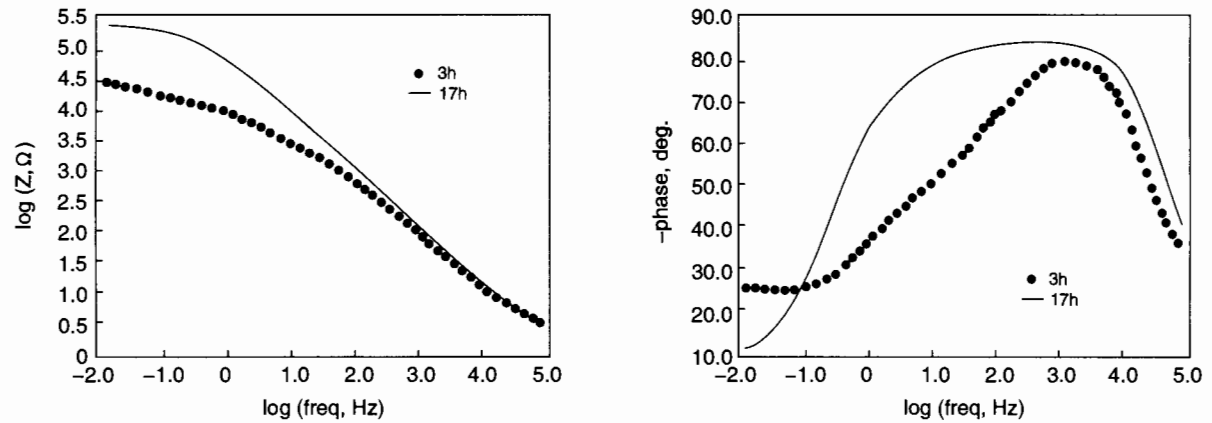


Fig. 6 Bode graph of Cu in 3 mol/L CaCl<sub>2</sub> solution with  $4.20 \times 10^{-3}$  mol/L BTA after different times.

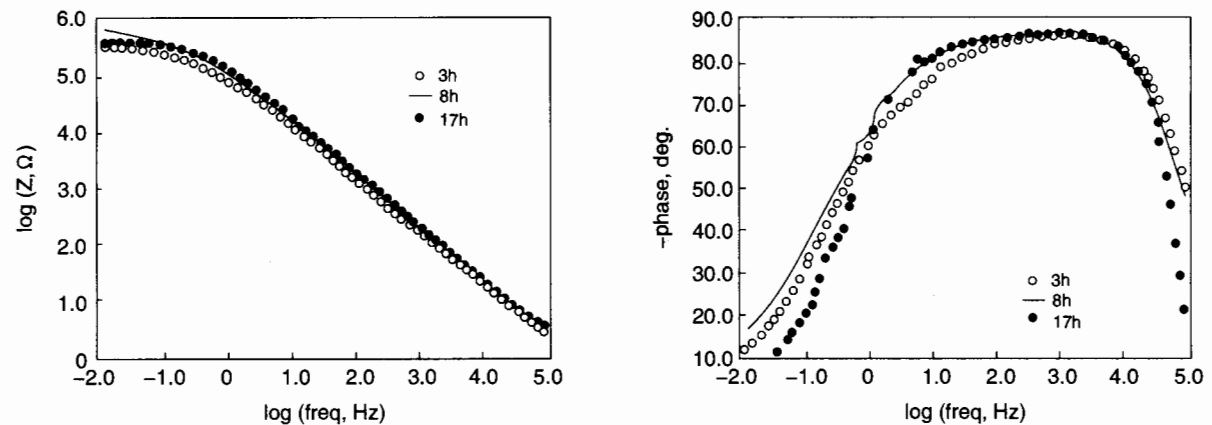


Fig. 7 Bode graph of Cu in 3 mol/L CaCl<sub>2</sub> solution with  $9.42 \times 10^{-3}$  mol/L BTA after different times.

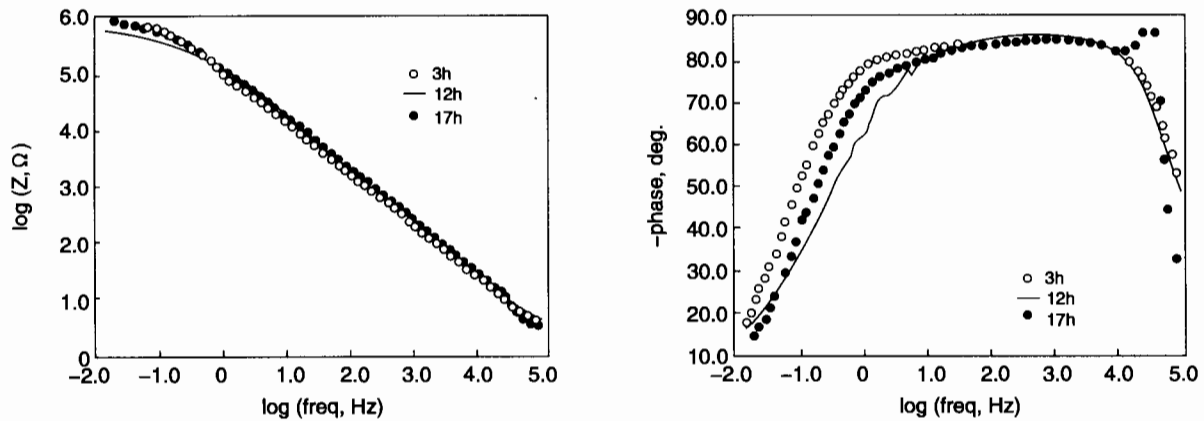


Fig.8 Bode graph of Cu in 3 mol/L  $\text{CaCl}_2$  solution with  $2.43 \times 10^{-2}$  mol/L BTA after different times.

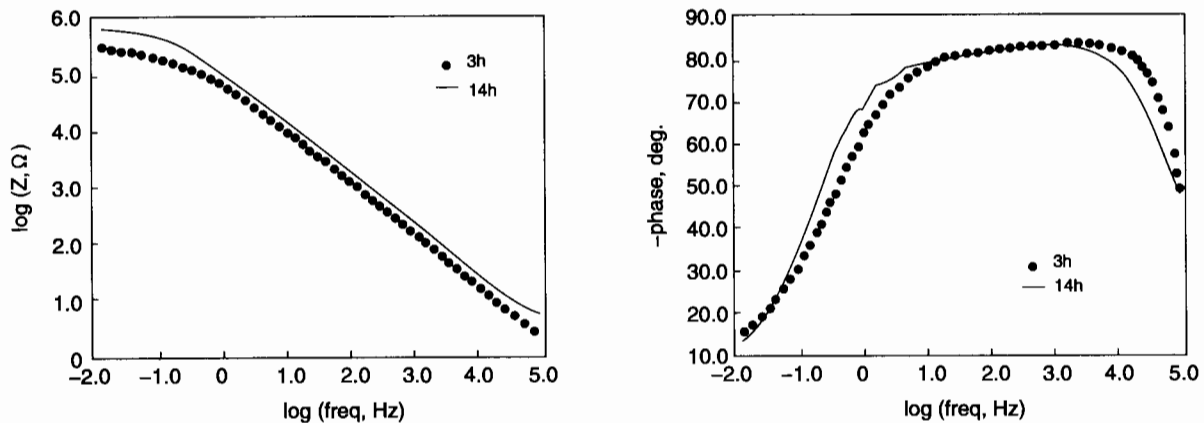


Fig.9 Bode graph of Cu in 3 mol/L  $\text{CaCl}_2$  solution with  $3.53 \times 10^{-2}$  mol/L BTA after different times.

图 5~图 9 为不同浓度 BTA 条件下,铜电极在 3 mol/L  $\text{CaCl}_2$  溶液中不同浸泡时间后的交流阻抗实验的 Bode 图. 不含 BTA 的  $\text{CaCl}_2$  溶液中随着浸泡时间的延长,阻抗图变化明显(图 5),图中 3h 的曲线 Bode 图接近于 RC 串联电路的标准模型,说明此时铜电极表面腐蚀产物很少,随着浸泡时间的延长腐蚀产物逐渐增加,表面阻抗增大,导致铜电极表面总的阻抗值增大;当 BTA 浓度达到  $4.20 \times 10^{-3}$  mol/L 后,阻抗图随浸泡时间的变化明显减小(图 6),说明 BTA 起到了缓蚀作用,腐蚀产物的增长速度减缓;当 BTA 浓度大于  $9.42 \times 10^{-3}$  mol/L 后,阻抗图随浸泡时间的变化更小(图 7~图 9),说明 BTA 完整地覆盖了铜表面的活化区,对电极表面起到了良好的保护作用,腐蚀产物的生成量很小.

### 3 结论

交流阻抗实验表明,随着 3 mol/L  $\text{CaCl}_2$  溶液中 BTA 含量的不同,BTA 覆盖层在铜表面的覆盖行为也不尽相同.

1. BTA 浓度在 0 mol/L~ $4.20 \times 10^{-3}$  mol/L 之间时,表面电容随 BTA 浓度增加指数的减小,BTA 不能完全覆盖铜表面,表面覆盖层由水膜和 BTA 膜混合组成,BTA 对铜表面的覆盖度随  $\text{CaCl}_2$  溶液中 BTA 含量的增加而增加.

2. BTA 浓度大于  $4.20 \times 10^{-3}$  mol/L 即可在铜表面形成较为完整的覆盖层,其覆盖度大于 0.8.

3. BTA 浓度小于  $9.42 \times 10^{-3}$  mol/L 时,铜表面阻抗值随浸泡时间的延长而增大,此时 BTA 覆盖层不能有效阻滞腐蚀过程的进行,覆盖层的厚度也未达到上限.

4. BTA 浓度大于  $9.42 \times 10^{-3}$  mol/L 后,铜表面阻抗值随浸泡时间的延长不再发生明显变化,BTA 覆盖层在铜表面活化区域的覆盖厚度和覆盖度都达到了上限,有效阻滞了离子转移,使腐蚀速率减缓.

### 参考文献:

- [1]张康征. 汽车用冷却液[M]. 北京:人民交通出版社, 1993. 10.
- [2]陶颖. 工业氯化钙防冻液的防腐性能研究[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(3): 113.
- [3]史美伦. 交流阻抗谱原理及应用[M]. 北京:国防工业出版社, 2001. 310.
- [4]Mandelbrot B. The fractal geometry of nature[M]. New York: Freeman, 1983. 215.
- [5]史美伦,李通化,周国定. 表面粗糙度的交流阻抗研究及其在铜电极上的应用[J]. 同济大学学报, 1995, 23(1): 83.
- [6]李伟善,蔡松琦. Fe/硼酸盐缓冲溶液界面性质的交流阻抗研究[J]. 华南师范大学学报, 2003, 8: 80.
- [7]许淳淳,池琳,胡钢,等. 气输送管道钝化行为的交流阻抗谱研究[J]. 材料保护, 2004, 37(8): 45.