

3% NaCl 溶液中咪唑和 苯并三唑对 Cu 缓蚀协同作用的研究

张大全 高立新

(上海电力学院 国家电力公司热力设备腐蚀与防护重点实验室 上海 200090)

摘要 采用失重法考察了 3% NaCl 溶液中咪唑和苯并三唑对 Cu 的缓蚀作用,结果表明 100 mg/L 的咪唑对 Cu 的缓蚀率仅为 47.7%,100 mg/L 的苯并三唑对 Cu 的缓蚀效率为 73.2%,当 70 mg/L 的咪唑和 30 mg/L 的苯并三唑复配使用后,其缓蚀效率提高到 94.3%,电化学极化曲线研究表明苯并三唑对 Cu 电极的阳极过程有抑制作用,咪唑对 Cu 电极的阴极过程有抑制作用,咪唑和苯并三唑的复配使用显著增加了对 Cu 电极阴极和阳极电化学过程的抑制作用。

关键词 苯并三唑 咪唑 协同作用 极化曲线 PPP-SCF 计算

中图分类号 TG174.42 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)03-0136-03

SYNERGISTIC EFFECTS BETWEEN BENZOTRIAZOLE AND IMIDAZOLE IN CORROSION INHIBITION FOR COPPER IN 3% NaCl SOLUTION

ZHANG Daquan, GAO Lixin

(Key Lab. of State Power Corporation for Corrosion and Protection of Thermal Power Equipment,
Shanghai Institute of Electric Power, Shanghai 200090)

ABSTRACT The efficiency of imidazole(IM) and benzotriazole(BTA) as corrosion inhibitors for copper in 3% NaCl solution was investigated by weight-loss method. The inhibition efficiency of 100ppm IM for copper was only 47.7%, while the inhibition efficiency of 100ppm BTA for copper was 73.2%. When 70ppm IM and 30ppm BTA were used as complex corrosion inhibitor, inhibition for copper was increased and reached at value of 94.3%. This was beneficial to reduce the deficiency of BTA for its toxicity. Electrochemical polarization curve shows that IM suppressed the cathodic reaction of copper, BTA had inhibition effect for the anodic reaction and the complex inhibitor of IM and BTA suppressed both cathodic and anodic reactions. The molecular structure parameters of IM and BTA were obtained via MM2 forcefield program and PPP-SCF quantum chemical calculation. The electron transfer between IM and BTA was aid to their adsorption and passivity on copper electrode surface. This resulted in the synergistic effects between IM and BTA, improving their protective ability for copper in 3% NaCl solution.

KEY WORDS benzotriazole, imidazole, synergistic effect, polarization curves, PPP-SCF calculation

苯并三唑(BTA)是工业上广泛采用的 Cu 及其合金缓蚀剂,但它的毒性较大,排到水体中可能造成水体的污染.曾有报道咪唑衍生物在酸性介质中对 Cu 有良好的缓蚀作用并且具有较低的毒性^[1],本工作采用静态挂片法、动电位扫描极化曲线法研究了

咪唑(IM)和苯并三唑在 3% NaCl 溶液中对 Cu 的缓蚀作用,以及咪唑和苯并三唑复配体系对 Cu 的缓蚀协同作用,采用 MM2 分子力学程序和 PPP-SCF 量子化学方法优化计算了咪唑和苯并三唑的分子结构参数,分析讨论了它们之间的缓蚀协同作用机理。

1 实验及计算方法

直径 40 mm、厚 1.5 mm 的纯 Cu 片经金相砂纸逐级打磨、丙酮除油、去离子水冲洗、干燥等处理。腐

上海市教育发展基金资助项目(2000-K-01)

收到初稿:2000-07-10;收到修改稿:2000-10-13

作者简介:张大全,1968年生,男,博士,副教授

蚀介质为 3% NaCl 溶液,温度为 $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$,浸泡时间为 3d,浸泡结束后用软橡皮擦除腐蚀产物,经去离子水、乙醇、丙酮清洗后至恒重,由试样的失重计算腐蚀率和缓蚀率。

采用 EG&G PARC 283 Potentionstat/Galvanostat 进行极化曲线测量.工作电极纯 Cu 用环氧树脂封装,暴露面积为 0.4 cm^2 ,用金相砂纸打磨;参比电极为饱和甘汞电极;辅助电极为 Pt 电极.数据处理采用 EG&G M352 腐蚀分析软件,扫描范围为 -600 mV 至 $+800 \text{ mV}$,扫描速度为 1 mV/s ,文中所给出的电位均为相对于饱和甘汞电极(SCE)的电位。

量子化学计算先采用 MM2 分子力学程序对缓蚀剂分子构型进行能量优化,取其能量最低的分子构型为计算模型,并得出键长、键角及原子坐标值,然后采用自编的 PPP-SCF 程序进行计算,计算参数取自文献^[2],主要杂原子的 PPP 参数列于表 1, BTA 和 IM 的分子结构如下:

2 结果与讨论

2.1 挂片试验

咪唑和苯并三唑对 3% NaCl 溶液中的 Cu 缓蚀作用见图 1.从图 1 可以看出:低浓度的咪唑对 3% NaCl 溶液中的 Cu 缓蚀作用不明显,当咪唑的使用

浓度为 150 mg/L 时,对 Cu 的缓蚀率可上升到 48.1%,而苯并三唑对 Cu 有较好的缓蚀作用, 100 mg/L 时缓蚀率可达到 73.2%,此后再增加苯并三唑的使用浓度,缓蚀率上升不明显。

咪唑和苯并三唑复配使用的缓蚀效果见表 2:

从表 2 可以看出,当 30 mg/L 的 BTA 和 70 mg/L 的 IM 复配使用后,其缓蚀作用得到了明显增强,缓蚀效率可达 94.3%,表明 BTA 和 IM 存在协同缓蚀作用。

2.2 极化曲线

动电位扫描极化曲线见图 2。

从图 2 可以看出,加入 BTA 和 IM 对 Cu 电极的阴、阳极电化学过程均有抑制作用,相比较而言 BTA 对阳极过程的抑制作用更大一些,而 IM 对电极的阴极过程抑制作用大些. Cu 电极自腐蚀电位从空白的 -315.9 mV 分别正移到有 BTA 时的 -287.6 mV 和有咪唑时的 -310.9 mV . 根据有关

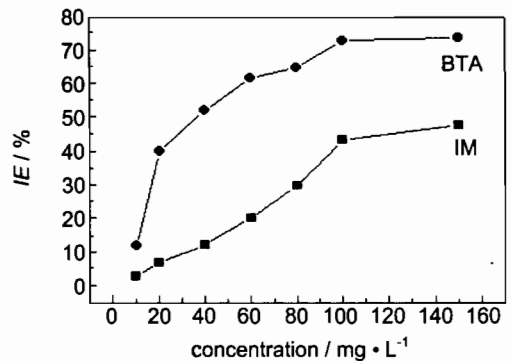


Fig. 1 Variation of inhibition efficiency with inhibitor concentration

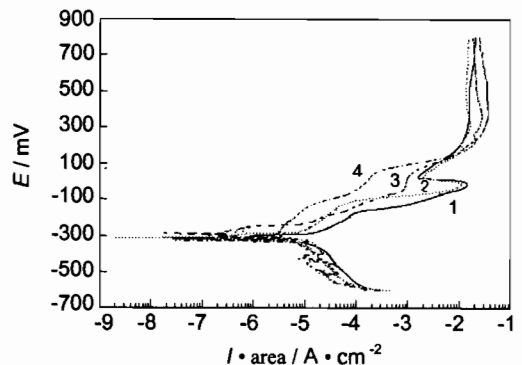


Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves for copper electrode in 3% NaCl solution
1 - blank, 2 - 100 mg/L IM, 3 - 100 mg/L BTA, 4 - 30 mg/L BTA + 70 mg/L IM

Table 1 Main Parameter for PPP-SCF calculation

Group	I_p/eV	A_p/eV	Z_p
(C)-NH ₂	21.00	9.26	1
(C)-N=N	16.96	4.51	3

Note: I_p - first ionization potential for atom p; A_p - electron affinity for atom p; Z_p - PPP bond amendment coefficient

Table 2 Result of weight loss measurements (50°C , 3d)

Inhibitor	Weight loss /g	Corrosion rate / $\text{gm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	Inhibition efficiency /%
Blank	0.0304	0.1681	—
10 mg/L IM + 10 mg/L BTA	0.0151	0.0835	50.3
30 mg/L BTA + 70 mg/L IM	0.0018	0.0100	94.3
100 mg/L IM	0.0172	0.0951	47.7
100 mg/L BTA	0.0081	0.0048	73.2

Table 3 Configuration parameters of IM and BTA calculated by PPP-SCF methods

inhibitor	E_{HOMO} /eV	E_{LUMO} /eV	Density of π electron			E_{e}/eV
			N1	N2	N3	
IM	-12.54435	-2.76027	1.39267	-	1.42232	-94.85632
BTA	-9.89484	-2.55969	1.29137	1.38511	1.37025	-151.2699

文献^[3,4]报道, BTA 能够通过化学吸附作用在 Cu 表面与一价铜离子形成不溶性复合膜而阻滞了 Cu 的腐蚀, BTA 对一价铜氧化膜存在强烈的钝化作用. 当 BTA 和 IM 复配使用后, 显著地增强了对阴、阳极过程的极化作用, 自腐蚀电位为 -321.2 mV , 稍微负移, 表明 TA 和 IM 之间存在明显的协同作用, 复配使用可以增加对 3% NaCl 介质中 Cu 的缓蚀作用.

2.3 PPP 量子化学计算

PPP 量子化学计算结果见表 3. 从表 3 可以看出, 咪唑的最高占有轨道能级低于 BTA, 最低空轨道能级也略低于 BTA 的最低空轨道能级. 咪唑的 N1 和 N3 杂原子上的 π 电子密度高于苯并三唑的 N1 和 N2 杂原子上的 π 电子密度. 人们认为苯并三唑的缓蚀作用是它能在 Cu 表面的一价氧化膜上和一价铜离子作用, 形成 $[\text{Cu}^+ \text{BTA}]$ 聚合膜, 从而抑制 Cu 的腐蚀. COSTA^[5]指出 $\text{Cu}(d) \rightarrow \text{BTA}(\pi^*)$ 的电荷转移存在于 $[\text{Cu}^+ \text{BTA}]$ 聚合膜中, π 反馈键的形成对增强 $[\text{Cu}^+ \text{BTA}]$ 聚合膜的稳定性具有重要的作用. 当咪唑和苯并三唑复配使用时, 由于咪唑的最低空轨道略低于苯并三唑的最低空轨道, 咪唑可以部分承接来自于 Cu(d) 轨道的电子, 从而增加了 $[\text{Cu}^+ \text{BTA}]$ 络合膜的稳定性.

同时由于咪唑分子上杂原子的 π 电子密度大于苯并三唑杂原子上的 π 电子密度, 有利于在电极阴极区的吸附, 增加了对阴极电化学过程的抑制作用,

π 电子总能量大于苯并三唑的 π 电子总能量, 可能存在 π 电子从咪唑向苯并三唑的转移, 这样增加了苯并三唑的 π 电子密度, 促进了苯并三唑在电极表面的吸附.

旷富贵等^[6]采用 SERS 研究咪唑和苯并三唑的共吸附行为发现, 咪唑能促进苯并三唑在电极表面的吸附, 但其本身的吸附能力下降. 可见咪唑和苯并三唑之间的电子转移, 可以促进咪唑和苯并三唑的吸附与成膜, 从而增加了它们对腐蚀电化学过程阴、阳极的抑制作用, 咪唑和苯并三唑之间缓蚀协同作用的基础在于它们之间相互的电子转移.

3 结论

(1) 3% NaCl 溶液中, 苯并三唑对 Cu 的缓蚀效果优于咪唑.

(2) 苯并三唑和咪唑, 对 3% NaCl 溶液中的 Cu 腐蚀具有缓蚀协同效应.

参考文献:

- (1) Stupnisek E, Loncaric A, Cafuk I. Corrosion, 1998, 54(9):713
- (2) Hine J, Jaffe H H. J. Amer. Chem. Soc, 1962, 84:540
- (3) Mansfield F, Smith T, Parry E P. Corrosion, 1971, 27(7):289
- (4) Lewis G. Corrosion, 1978, 34(12):424
- (5) Costa S L, Agostinho S M, Chagas H C, et al. Corrosion, 1987, 43(3):149
- (6) 旷富贵, 张传飞, 姚禄安等. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9(2):126