

2006-02-28

Effects of Sulfide Ions on the Inhibiting Efficiency of EDA as a Copper Corrosion Inhibitor in Dilute HCl Solution

Wen-juan QU

Rong-gui DU

Recommended Citation

Wen-juan QU, Rong-gui DU. Effects of Sulfide Ions on the Inhibiting Efficiency of EDA as a Copper Corrosion Inhibitor in Dilute HCl Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(1): 50-54.

DOI: 10.61558/2993-074X.1697

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss1/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

EDA 对铜在稀盐酸中的缓蚀效果及硫离子的影响

曲文娟, 杜荣归*, 林昌健

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 福建厦门 361005)

摘要: 应用极化曲线塔菲尔区外推法考察了以乙二胺 (EDA) 作酸性溶液铜缓蚀剂的缓蚀行为以及硫离子对其缓蚀效果的影响。结果表明, 在含有 EDA 的酸性溶液中加入 Na_2S 使铜的腐蚀电位正移, 腐蚀速率降低, 缓蚀效率提高。溶液中 HS^- 的存在能对 EDA 的缓蚀作用产生协同效应, 这主要是由于 HS^- 在铜表面的强化学吸附, 从而更有利于 EDA 在铜表面形成 CuHSED 吸附保护层, 抑制铜的腐蚀。

关键词: 铜; 缓蚀剂; EDA; Na_2S

中图分类号: TG 174.4

文献标识码: A

铜是一种具有优异导电性、导热性和高强度等特点的金属, 广泛应用于建筑、造船、电气、石油化工等重要的工业以及军事、民用领域。铜在空气、水或不含氧化剂的酸性或碱性溶液中具有高的耐蚀性。但如溶液中存在氧化剂或向溶液通入氧气时, 则会显著加速铜的腐蚀。因此, 如何抑制铜及其合金在各种腐蚀介质中的腐蚀, 特别是开发铜用缓蚀剂, 是人们长期以来研究课题。

工业上的铜设备或其部件, 经使用一段时间后, 其表面就可能产生铜锈或沉积污垢, 导致设备的原有性能 (如换热器的传热效率) 发生变化而影响正常运作。为此, 生产中的铜设备必须经常清洗, 以保持其良好状态。盐酸是应用最广的清洗剂之一。虽然稀盐酸对铜的腐蚀作用较弱, 但在较高的温度或体系含氧的情况下, 稀盐酸对铜的腐蚀作用则显著加剧。因此, 清洗过程需另外添加缓蚀剂以保护设备免受破坏^[1]。

酸性介质中铜用缓蚀剂的研究和开发已有上百年的历史, 而在种类繁多的铜用缓蚀剂中, 苯并三唑 (BTA) 及其衍生物在工业上的应用最为广泛, 往往是优先选择的缓蚀剂。然而, BTA 不仅毒性大^[2], 而且其对铜起缓蚀作用的最佳 pH 值为 6~11, 于 pH < 6 的酸性介质中, 它的缓蚀作用会急剧下降^[3]。因此, 发展新的高效和环保型的酸洗缓蚀

剂, 仍然是今后的重要课题。胺类物质是铜的另一类缓蚀剂。早在 1936 年, 在 Sau-Kailis 发表的铜系金属盐酸酸洗缓蚀剂专利中就介绍了胺、醛及其反应产物可以用作盐酸酸洗铜的缓蚀剂。Stupnisek-Lisac 研究了二胺和三胺有机物对铜在酸性介质中的缓蚀效率。结果表明, 二胺的缓蚀效率比三胺的大^[4]。

工业上, 常用酸化的海水清洗传热设备, 而海水里腐烂的植物会产生硫离子。此外, 工业废液也常含有一定量的硫化物, 这些都可能影响缓蚀剂的效果。Ashour 等^[5]研究了 S^{2-} 对 BTA 在中性溶液中对铜缓蚀作用的影响。结果表明, S^{2-} 的存在会破坏 Cu 与 BTA 形成的 $\text{Cu}(\text{I})\text{BTA}$ 保护膜, 促使铜的溶解。另一方面 Dirk 等^[6]也研究了铜在 0.1 mol/L Na_2SO_4 溶液中, I^- 对苯并三唑、甲基苯并三唑 (TIA) 和羧基苯并三唑 (CBT) 缓蚀铜效果的影响。指出 I^- 会与缓蚀剂产生协同作用, 提高缓蚀效率。这是由于在 Cu 表面形成了具有更好保护作用的 $\text{Cu}(\text{I})$ 有机物膜。

本文以乙二胺 (EDA) 作铜在酸性介质中的缓蚀剂, 应用电化学方法研究铜在 1×10^{-2} mol/L HCl 溶液的腐蚀行为及其外加 Na_2S 对 EDA 缓蚀效果的影响作用。

1 实验部分

1.1 实验材料及试剂

99.97% 电解铜, 加工后用绝缘材料密封制成工作电极. 其背面一端由导线引出, 工作面积为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$. 电极表面经水磨砂纸逐级打磨至 1500 #, 然后依次用丙酮, 乙醇, 去离子水超声清洗.

实验用缓蚀剂为 AR 级乙二胺, 以去离子水配制溶液, 其它试剂分别为分析纯或化学纯.

1.2 电化学测试

三电极体系, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂片作为辅助电极. 测试系统为 Autolab Potentiostat-Gadvanostat 电化学工作站, 数据处理采用 GPES 腐蚀软件. 由极化曲线塔菲尔区外推法测量腐蚀电流及极化电阻等参数. 考察不同条件下铜在稀盐酸中的腐蚀行为. 室温 (25 ± 2) 下实验, 并待铜电极腐蚀电位基本稳定 (约经 2 h) 后开始测试, 扫描范围为 $E_{\text{corr}} \pm 120\text{ mV}$, 扫速 0.167 mV/s .

2 结果与讨论

2.1 EDA 浓度对缓蚀效率的影响

分别测定铜在含有不同浓度 EDA 的 $1 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ HCl 溶液中经浸泡 2 h 后的腐蚀电流, 计算其缓蚀效率 ε , 结果如图 1 所示.

从图 1 可看出, EDA 的缓蚀效率起先随着其浓度的增加而升高 (也即铜的腐蚀速率下降). 这是由于 EDA 在铜表面吸附量随其浓度的增加而增加并使吸附层变得致密、完整, 从而有效地阻止了腐蚀剂对铜的侵蚀. 但当 EDA 吸附达到饱和后, 继

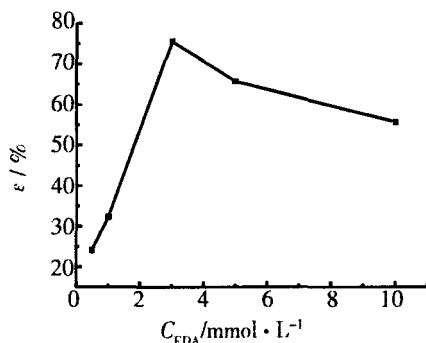


图 1 EDA 对铜在 $1 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ HCl 溶液中的缓蚀效率随浓度变化

Fig 1 Variation of the inhibition efficiency of EDA with its concentrations for copper in $1 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ HCl solution

续增加其浓度反而对铜有不良的影响, 导致缓蚀效率降低. 相关机理将在下面作进一步解释. 图 1 给出 EDA 浓度为 $3 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 时, 其缓蚀效率最高, 达到 75.5%. 据此, 本实验优化选择 EDA 的浓度为 $3 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$.

2.2 浸泡时间对 EDA 缓蚀效率的影响

图 2 是铜在含有 EDA 的 $1 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ HCl 溶液中于不同浸泡时间的极化曲线. 如图可见, 即使浸泡时间从 2 h 延长至 20 h, 各极化曲线的形状及其所处位向都无太大变化. 而由曲线拟合得出的铜的腐蚀电流也没有明显差别, 但腐蚀电位却略有正移. 由此可知, 铜在外加 EDA 的稀盐酸溶液中只需浸泡 2 h, 即可使其自身腐蚀受到较有效的抑制.

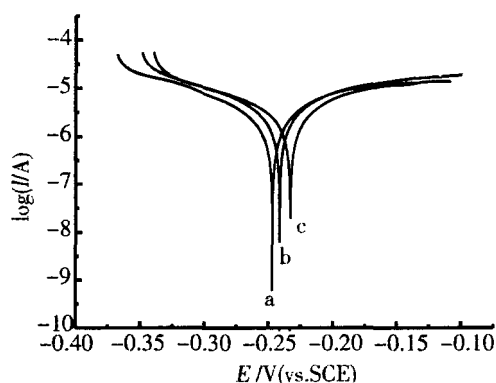


图 2 铜在含 $3 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ EDA 的 $1 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ HCl 中经不同浸泡时间的极化曲线

Fig 2 Polarization curves of the copper electrodes in $1 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ HCl + $3 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ EDA solution with different immerse time/h a) 2, b) 8, c) 20

2.3 Na_2S 对 EDA 缓蚀效果的影响

图 3 是铜在含有 $1.25 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ Na_2S 的 $3 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ EDA + $1 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ HCl 溶液中经不同浸泡时间后的极化曲线. 对比图 2 曲线 a 和图 3 曲线 a 即可看出, Na_2S 的加入使铜的腐蚀电位发生正移, 并且随着浸泡时间的延长, 电位正移愈甚. 浸泡 8 h, 腐蚀电位正移约达到 60 mV, 随后腐蚀电位变化较小. 极化曲线拟合结果也同时表明, 对添加 Na_2S 的溶液, 铜的腐蚀电流随着浸泡时间的延长而降低. 可见, Na_2S 抑制了铜腐蚀的阳极反应, 增大其阳极极化.

图 4 为铜在含 $3 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ EDA 的 $1 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ HCl 溶液中加入不同浓度的 Na_2S 经浸泡 8 h 后的极化曲线. 可以看出, 铜的腐蚀电位正移随

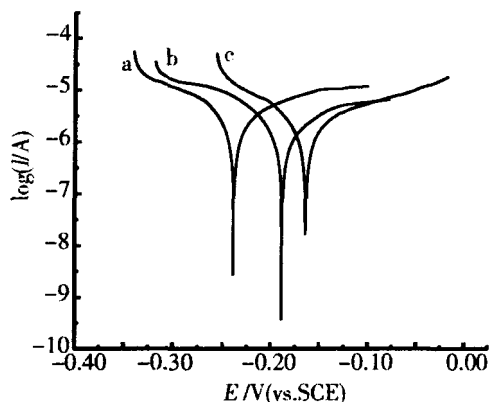


图 3 铜在含 3×10^{-3} mol/L EDA + 1×10^{-2} mol/L HCl 溶液中加入 1.25×10^{-4} mol/L Na_2S 经不同浸泡时间的极化曲线

Fig 3 Polarization curves of the copper electrodes in 1×10^{-2} mol/L HCl solution + 3×10^{-3} mol/L EDA with 1.25×10^{-4} mol/L Na_2S for different immerse time/h a) 2, b) 8, c) 24

Na_2S 浓度的不同而变化。当 Na_2S 浓度为 1.25×10^{-4} mol/L 和 2.5×10^{-4} mol/L 时,铜腐蚀电位正移较大,阳极极化增大,腐蚀电流比不含 Na_2S 时显著降低。但当 Na_2S 浓度增至 5×10^{-4} mol/L 时,腐蚀电位的正移反而较小,腐蚀电流比未加 Na_2S 的仅略有降低。

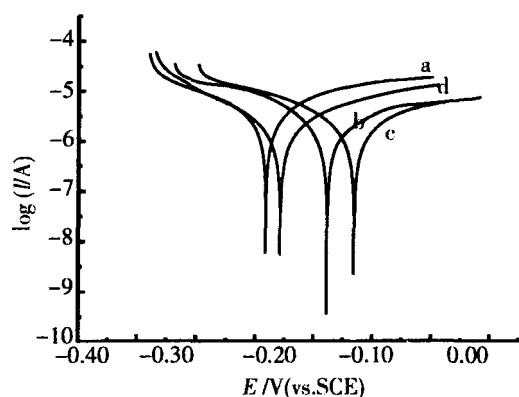


图 4 铜在含 3×10^{-3} mol/L EDA 的 1×10^{-2} mol/L HCl 溶液中加入不同浓度 Na_2S 浸泡 8 h 的极化曲线

Fig 4 Polarization curves of the copper electrodes in 1×10^{-2} mol/L HCl + 3×10^{-3} mol/L EDA solution with different concentrations of Na_2S after immerse for 8 h, Na_2S concentration/mol $\cdot \text{L}^{-1}$

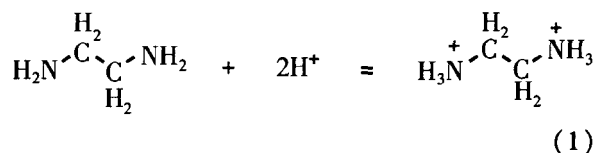
a) 0, b) 1.25×10^{-4} , c) 2.5×10^{-4} , d) 5×10^{-4}

2.4 EDA 作用机理及硫化物协同效应

1) EDA 作用机理

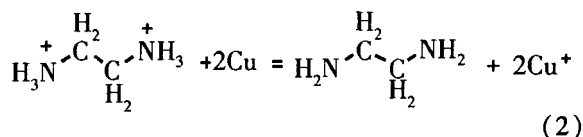
关于铜用缓蚀剂的作用机理,目前大致有两种观点^[7]: () Cotton 提出的分子膜假设:认为缓蚀剂分子膜与表面铜原子结合形成一层致密的保护膜;() 以 Mansfeld 为代表的化学吸附膜观点,认为缓蚀剂分子在基体表面吸附,从而抑制了铜及铜合金的腐蚀。胺类有机缓蚀剂在酸性介质中的缓蚀机理遵从分子膜假设,即胺类分子以其中中心原子 N 的共用电子与酸性溶液中的质子 H^+ 配位,形成带正电的分子膜,依靠分子间作用力吸附在铜基体表面,形成一层致密的保护膜,阻止溶液中的氢离子进一步接近铜基体,大大减缓了铜的腐蚀。该层分子膜吸附具有可逆性,吸附较迅速,但也容易脱落。

就 EDA 而言:在 1×10^{-2} mol/L 盐酸中,它将发生如下的反应:



根据分子膜假设,EDA 与 H^+ 配位形成的分子膜可通过分子间作用力吸附在铜基体表面,形成一层保护膜以阻止 H^+ 接近铜体。这就是 EDA 作为铜酸性介质缓蚀剂的作用机理。

但是,同时酸化的 EDA 会与 Cu 发生如下反应:



当存在 Cl^- 时,该反应会促使在 Cu 表面生成 CuCl 的膜。而生成的 CuCl 还会发生如下反应:



CuCl 的消耗会促使反应 (2) 的进行,从而使 EDA 在铜表面的吸附作用减弱。这说明 EDA 在酸性溶液的铜表面同时起到两种作用,一是吸附在铜表面形成保护膜以阻止 H^+ 接近铜基体,即起到缓蚀作用;另一为酸化的 EDA 会与 Cu 反应生成 CuCl 并进而与 Cl^- 结合形成 CuCl_2^- ,这个作用会加速 Cu 的腐蚀。从实验结果也可看出,在 EDA 浓度较低的情况下,缓蚀效应起主导作用;当浓度达到一定程度后,酸化的 EDA 在表面的吸附达到饱和,过量酸

化的 EDA 会与 Cu 反应,从而加速铜的腐蚀。

2) EDA 与硫化物的协同效应

少量的硫化物在稀酸溶液中主要以 HS^- 形式存在。当向缓蚀剂溶液中加入 Na_2S 后,生成的 HS^- 因在电极上发生共吸附导致零电荷电位正移^[8],从而提高缓蚀剂阳离子在铜表面的吸附。根据图 4 铜的极化曲线,当溶液中加入 Na_2S ,且 Na_2S 浓度为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,正移达到最大。这是因为随着 Na_2S 的加入及其浓度的增加,铜与 HS^- 形成了一层强的吸附分子膜,并逐渐扩展到整个表面,该分子膜属于强化学吸附分子膜。吸附分子是 HS^- 中 S 原子的孤对电子与铜原子的空轨道形成配位键,并在铜表面形成了络合物,该层膜形成后使质子化的 EDA 在铜表面的吸附更加容易,并同时阻止了 Cu^+ 脱离 Cu 表面。因而缓蚀膜就由原来的 Cu -EDA 膜变为更加稳定的 CuHSEDA 络合物。这与前面提到的铜在含苯并三唑和 I^- 溶液中形成 CuBTA 有机物膜相类似。加入的 Na_2S 达到一定量后,当形成的 CuHSEDA 膜覆盖了整个铜的表面,就能起到更好的缓蚀效果。因此,稀盐酸溶液中 HS^- 的存在与 EDA 缓蚀剂具有协同效应。但是当外加 Na_2S 过量时,EDA 的缓蚀效率并没有明显提高。这可能是当 Na_2S 的加入量满足了生成覆盖整个铜表面的分子膜后,多余的 HS^- 会与质子化的 EDA 相互作用,从而影响 CuHSEDA 的形成。

3 结 论

1) 在 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ HCl 溶液中,一定浓度的 EDA 对铜具有良好的缓蚀作用。过量的 EDA 则使缓蚀效果降低。

2) 在含有 EDA 的稀盐酸溶液中加入一定量的 Na_2S ,可阻碍铜腐蚀的阳极反应,增大阳极极化,从而使腐蚀电位正移,腐蚀电流下降。表明溶液中 HS^- 对 EDA 抑制铜腐蚀具有协同效应。但过量的 HS^- 则会降低其作用。

3) Na_2S 加入后,由于形成 CuHS 强化学吸附膜而有利于 EDA 的吸附,并进一步形成具有保护

性更好的 CuHSEDA 膜。这就是加入 Na_2S 后 EDA 缓蚀效率增大亦即产生协同作用的原因。

参考文献 (References):

- [1] Shi Zhibong (史志龙), Pang Zhengzhi (庞正智). Efficiency of arylsubstituted-benzimidazoles as copper corrosion inhibitors in HCl solution[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2002, 29 (2): 52 ~ 54.
- [2] Helena Omacic, Ema Stupnisek-Disac. Copper corrosion inhibitors in near neutral media[J]. Electrochimica Acta, 2002, 48: 985 ~ 991.
- [3] Zhang Daquan (张大全), Gao Lixin (高立新), Zhou Guoding (周国定) et al. Corrosion inhibition of 2-Mercapto-benzimidazole and 1-Phenyl-5-mercapto-tetrazole for copper in HCl solution[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2002, 28: 429 ~ 431.
- [4] Stupnisek-Lisac E, Kopjar D, Mance A D. The inhibition of copper corrosion in acid media[J]. Bulletin of Electrochemistry, 1998, 14 (1): 10 ~ 15.
- [5] Ashour E A, Hegazy H S, Ateya B G. Effects of sulfide ions on the integrity of the protective film of benzotriazole on α brass in salt water[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147 (5): 1767 ~ 1769.
- [6] Dirk J, Joachim S, Pickering H W. Application of quartz-crystal microbalance to the study of copper corrosion in acid-solution inhibited by triazole-iodide protective films[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142 (7): 2170 ~ 2173.
- [7] Zhou Zhihui (周志辉). Research on corrosion rule of copper in pure water and application of inhibitors[J]. North China Electric Power, 2004, 4: 22.
- [8] Sury P. Similarities in the corrosion behaviour of iron, cobalt and nickel in acid solution. A review with special reference to the sulphide adsorption[J]. Corrosion Science, 1976, 16: 879 ~ 901.

Effects of Sulfide Ions on the Inhibiting Efficiency of EDA as a Copper Corrosion Inhibitor in Dilute HCl Solution

QU Wen-juan, DU Rong-gui^{*}, L N Chang-jian

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface,
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The anticorrosion action of EDA on copper in dilute HCl solution and the effect of sulfide ions on the inhibiting efficiency were studied by the Tafel plot method. The corrosion potential of Cu shifted to more positive value and the corrosion current density decreased after the addition of Na_2S to the solution. The results indicated that sulfide ions could increase the inhibiting efficiency of EDA because of the synergistic inhibition effect between EDA and Na_2S , resulting from the adsorption of HS^- on the surface of Cu, facilitated the adsorption of EDA to form a highly protective adsorbed layer which prevented Cu from corrosion.

Key words: Copper, Corrosion inhibitor, EDA, Na_2S

www.cnki.net