

2009-05-28

## Complex of 3-Amino-1,2,4-Triazole and Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> as An Inhibitor for Brass Corrosion

Qun-jie XU

Chun-xiang LI

Yu-hong NI

Guo-ding ZHOU

---

### Recommended Citation

Qun-jie XU, Chun-xiang LI, Yu-hong NI, Guo-ding ZHOU. Complex of 3-Amino-1,2,4-Triazole and Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> as An Inhibitor for Brass Corrosion[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(2): 190-193.

DOI: 10.61558/2993-074X.1977

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss2/12>

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.

文章编号: 1006-3471(2009)02-0190-04

# 3-氨基-1, 2, 4-三氮唑和 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 复合缓蚀剂 对黄铜的缓蚀协同作用

徐群杰<sup>1, 2\*</sup>, 李春香<sup>1, 2</sup>, 倪钰宏<sup>2</sup>, 周国定<sup>2</sup>(1 上海大学应用化学系, 上海 200444; 2 上海电力学院环境工程系, 上海高校电力腐蚀控制  
与应用电化学重点实验室, 上海 200090)

**摘要:** 应用交流阻抗和极化曲线测试 3-氨基-1, 2, 4-三氮唑 (ATA) 和钨酸钠复合缓蚀剂对黄铜在 3% NaCl 溶液中的缓蚀作用. 结果表明, ATA 对黄铜有缓蚀作用, 并以  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ATA 的缓蚀效果最好, 缓蚀率为 87.46%, 以  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ATA 和  $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{WO}_4$  配成复合缓蚀剂则对黄铜具有很好缓蚀协同效应, 缓蚀效率达 91.82%, 属阴极型缓蚀剂.

**关键词:** 黄铜; ATA; 缓蚀剂; 交流阻抗

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

黄铜广泛用于循环冷却水的冷凝器和工业水冷却换热设备. 多种因素影响黄铜的物理性能与机械特性, 最终导致结构失效<sup>[1-2]</sup>. 研究表明, BTA 及其衍生物对铜具有优异的缓蚀性能, 但其三唑环上的氢被甲基取代后, 不利于该分子在铜表面形成稳定的保护膜, 降低缓蚀效果, 如于苯环上引入烷基则可增强缓蚀效果<sup>[3]</sup>. 然而, BTA 及其衍生物价格较高、有毒性. 文献已有报道, ATA (3-氨基-1, 2, 4-三氮唑) 在磷酸氢钾与盐酸的混合溶液中对铜腐蚀有一定的缓蚀作用<sup>[4]</sup>, 而 El-Sayed 等<sup>[5]</sup>也指出, ATA 在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 中对铜腐蚀有较好的缓蚀作用. 本课题组此前应用电化学及表面增强拉曼光谱研究 ATA 对铜的缓蚀作用<sup>[6]</sup>, 然而缓蚀效率不尽如人意. 鉴于  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  毒性低不引起微生物滋生, 能在金属表面形成一层致密牢固的络合物钝化膜, 不易水解, 抗氯离子侵蚀性好, 适合较高浓缩倍数的使用. 据此, 本文设想将 ATA 与钨酸钠复配成复合缓蚀剂并研究在 3% NaCl 溶液中对黄铜的缓蚀作用, 扩大 ATA 的使用范围.

## 1 实验

### 1.1 试剂

3-氨基-1, 2, 4-三氮唑、无水乙醇、氯化钠, 均分析纯, 去离子水配制溶液.

### 1.2 电极

黄铜电极用环氧树脂密封, 工作面积 ( $0.24 \text{ cm}^2$ ) 用金相砂纸逐级打磨抛光, 无水乙醇除油, 去离子水冲洗净, 置于电解液中  $-1.10 \text{ V}$  电位阴极极化  $2 \text{ min}$  冲洗后于溶液中浸置  $30 \text{ min}$ .

### 1.3 电化学测试

交流阻抗和极化曲线测试使用 CHI660B 型电化学工作站, 三电极体系, 工作电极即黄铜电极, 辅助电极为铂片, 参比电极为双液接饱和甘汞电极, 电解液为 3% NaCl 溶液. 交流阻抗的测试频率为  $100.00 \text{ kHz} \sim 50 \text{ mHz}$  电势扰动为  $5 \text{ mV}$ ; 极化曲线法的扫描速率  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 扫描电位  $-0.6 \sim 0 \text{ V}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 ATA 缓蚀剂

图 1 为黄铜电极在含有 ATA 的 3% NaCl 溶液

中 (浸泡 30 min) 的交流阻抗图谱. 从图看出, 该电极阻抗谱线呈现不规则的容抗弧, 表明黄铜腐蚀主要受电荷传递控制. 与不含 ATA 的溶液相比, 添加 ATA 后的黄铜电极电阻  $R_f$  明显增加, 可见 ATA 对黄铜有明显的缓蚀作用. 而且  $R_f$  随 ATA 浓度增加而增大, 缓蚀效果越好, 但当 ATA 浓度超过  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $R_f$  却反呈下降趋势, 据此, 确定 ATA 的最佳浓度为  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

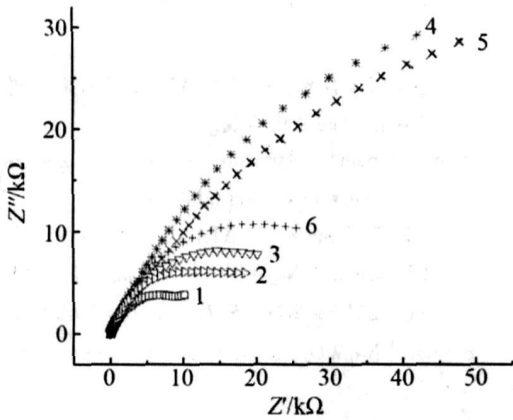


图 1 黄铜电极在含有 ATA 的 3% NaCl 溶液的 Nyquist 图谱

Fig. 1 Nyquist plots of the brass electrode in 3% NaCl solution with different concentrations of ATA ( $c_{\text{ATA}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ ): 1. 0, 2. 2.5, 3. 3.5, 4. 7.5, 5. 10, 6. 12.5

黄铜电极的极化曲线. 表 1 列出由图 2 测得的腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$ 、腐蚀电流密度  $I_{\text{corr}}$  和缓蚀率  $\eta$ . 缓蚀率  $\eta$  按下式计算,  $\eta = (I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}) / I_{\text{corr}}^0$ , 以此衡量该缓蚀剂的缓蚀效果. 式中  $I_{\text{corr}}^0$  和  $I_{\text{corr}}$  分别表示溶液不含和含缓蚀剂 ATA 黄铜电极的腐蚀电流密度.

表 1 黄铜电极在含有 ATA 的 3% NaCl 溶液中的  $E_{\text{corr}}$ 、 $I_{\text{corr}}$  和缓蚀率  $\eta$

Tab 1 Electrochemical parameters of the brass electrode in 3% NaCl solution with different concentrations of ATA

$c_{\text{ATA}} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$I_{\text{corr}} / \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\eta / \%$
0	-246	5.368	
2.5	-271	1.362	74.63
5	-290	1.112	79.28
7.5	-307	0.673	87.46
10	-282	0.986	81.63
12.5	-277	1.529	71.52

黄铜电极在含有 ATA 的 3% NaCl 溶液中  $E_{\text{corr}}$  明显负移, 增大了电极的阴极极化,  $I_{\text{corr}}$  明显降低, 缓蚀效率均在 70% 以上, 其中以浓度为  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时  $I_{\text{corr}}$  最小, 缓蚀效率可达 87.46%, 缓蚀作用最佳.

## 2.2 ATA 与钨酸钠复合缓蚀剂

图 3 为黄铜电极在复合缓蚀剂 ATA 和  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  的 3% NaCl 水溶液中 (浸泡 30 min) 的交流阻抗图谱. 由图 3 可见, 以  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ATA 和较低浓度  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  复配 (曲线 3) 的复合缓释剂, 其缓蚀作用仍比单一 ATA 于最佳浓度时 (曲线 2) 的差, 但比无 ATA 的好, 钨酸盐属阳极型钝化膜型缓蚀剂—“危险性缓蚀剂”, 量较少形成的钝化膜致密度低, 会引起金属的局部腐蚀. 当  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ATA 与  $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{WO}_4$  复配时, 其电极电阻  $R_f$  最大, 其  $R_f$  比在含 ATA 缓蚀剂的明显增加, 显示复合缓蚀剂最佳的协同效应<sup>[7]</sup>.

图 4 为黄铜电极在含复合缓蚀剂 ATA 和  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  3% NaCl 水溶液中的极化曲线. 表 2 列出由图 4 测得的腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$ 、腐蚀电流密度  $I_{\text{corr}}$  和缓蚀率  $\eta$  如表, 加有缓蚀剂的黄铜电极在 3% NaCl 溶液中  $I_{\text{corr}}$  明显降低; 对当添加  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ATA 和  $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{WO}_4$  的 3% NaCl 溶液,  $I_{\text{corr}}$

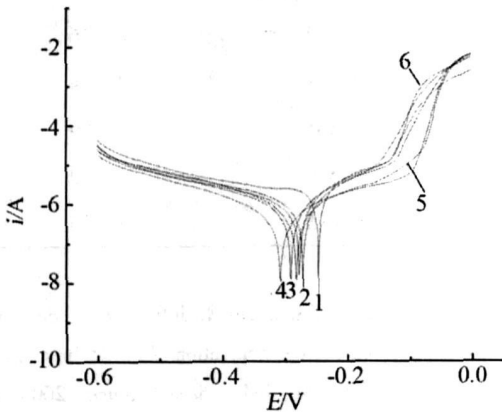


图 2 黄铜电极在含有 ATA 的 3% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves of the brass electrode in 3% NaCl solution with different concentrations of ATA ( $c_{\text{ATA}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ ): 1. 0, 2. 2.5, 3. 3.5, 4. 7.5, 5. 10, 6. 12.5

图 2 在含有不同浓度 ATA 的 3% NaCl 溶液中

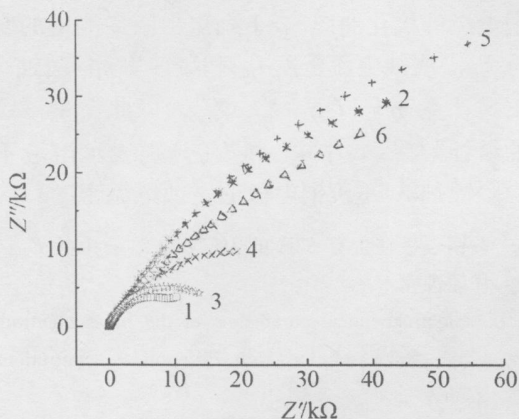


图3 黄铜电极在含复合缓蚀剂 ATA 和  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  的 3%  $\text{NaCl}$  水溶液中的 Nyquist 图谱

Fig. 3 Nyquist plots of the brass electrode in 3%  $\text{NaCl}$  solution without and with various inhibitors

1. 0, 2.  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ATA, 3.  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ATA +  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , 4.  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ATA +  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , 5.  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ATA +  $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , 6.  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ATA +  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{WO}_4$

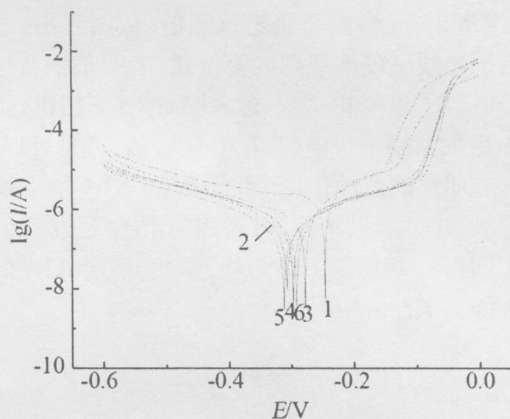


图4 黄铜电极在含有复合缓蚀剂 ATA 和  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  的 3%  $\text{NaCl}$  水溶液中的极化曲线

Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of the brass in 3%  $\text{NaCl}$  solution with various inhibitors

1. 0, 2.  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ATA, 3.  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ATA +  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , 4.  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ATA +  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , 5.  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ATA +  $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , 6.  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ATA +  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{WO}_4$

表 2 黄铜电极在含有复合缓蚀 ATA 和  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  的 3%  $\text{NaCl}$  水溶液中的  $E_{\text{corr}}$ 、 $I_{\text{corr}}$  和  $\eta$

Tab 2 Electrochemical parameters of the brass electrodes in 3%  $\text{NaCl}$  solution with various inhibitors

C / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$I_{\text{corr}} / \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\eta / \%$
ATA	$\text{Na}_2\text{WO}_4$			
0	0	-246	5.368	
7.5	0	-307	0.673	87.46
7.5	0.05	-278	3.181	40.74
7.5	0.1	-297	1.181	77.99
7.5	0.15	-312	0.439	91.82
7.5	0.2	-292	0.685	87.25

最低, 缓蚀效率大大提高, 达 91.82%, 这一结果恰与用交流阻抗法测试的结论一致。

### 3 结 论

ATA 缓蚀剂对黄铜有缓蚀作用, ATA 浓度为  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时缓蚀效果最佳, 而以 ATA ( $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ( $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 组成的复合缓蚀剂, 其对黄铜的缓蚀效率可达 91.82%, 显示明显的缓蚀协同效应属阴极型缓蚀剂。

### 参考文献 (References):

[1] Raichandran R, Rajendran N. Influence of benzotriazole derivatives on the dezincification of 65-35 brass in sodium chloride [J]. Applied Surface Science 2005, 239, 182.

[2] Elmorsi M A, Hassanein A M. Corrosion inhibition of copper by heterocyclic compounds [J]. Corrosion Science 1999, 41, 2337.

[3] Bellakhal N, Dachraoui M. Study of the benzotriazole efficiency as a corrosion inhibitor for copper in humid air plasma [J]. Materials Chemistry and Physics 2004, 85, 366.

- [4] Lalitha A, Ramesh S, Rajeswari S. Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51: 4.
- [5] El-Sayed M, Sherif Erasmus R M, Comins J D. Effects of 3-amino-1, 2, 4-triazole on the inhibition of copper corrosion in acidic chloride solutions[J]. *Colloid and Interface Science*, 2007, 311: 144.
- [6] XU Qun-jie (徐群杰), LI Chun-xiang (李春香), ZHOU Guo-ding (周国定), et al. Copper Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of 3-Amino-1, 2, 4-triazole[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* (in Chinese), 2009, 25(1): 86.
- [7] LI Yan (李燕), ZHANG Guan-yong (张关永), LU Zhu (陆柱). Application of surface analysis technology in study on corrosion inhibition mechanism of tungstate[J]. *Corrosion and Protection* (in Chinese), 2000, 21(10): 447.

## Complex of 3-Amino-1, 2, 4-Triazole and $\text{Na}_2\text{WO}_4$ as An Inhibitor for Brass Corrosion

XU Qun-jie<sup>1, 2\*</sup>, LI Chun-xiang<sup>1, 2</sup>, NI Yu-hong<sup>2</sup>, ZHOU Guo-ding<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. Department of Environment Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

**Abstract:** AC impedance and polarization methods were used to study the inhibition effect of ATA and the complex of ATA and  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  for brass corrosion in 3% NaCl solution. The results indicated that ATA had inhibition effect for brass corrosion. ATA showed the best inhibition effect for brass corrosion at the ATA concentration of  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , and the inhibition efficiency was 87.46%. At the ATA concentration of  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and at the  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  concentration of  $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the complex showed optimum inhibition effect for brass corrosion and also showed synergistic effect and the inhibition efficiency reached 91.82%. The complex of ATA and  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  was cathodic corrosion inhibitor.

**Key words:** brass; ATA; inhibitor; AC impedance