

文章编号: 1005—8893 (2002) 04—0036—03

# 氨荒酸盐抑制铜在 NaCl 溶液中腐蚀的电化学研究<sup>\*</sup>

曹梦霞<sup>1,2</sup>, 范洪波<sup>2</sup>, 齐公台<sup>1</sup>, 郑家桢<sup>1</sup>

(1. 华中科技大学 化学系, 中国 武汉 430074; 2. 江苏石油化工学院, 江苏 常州 213016)

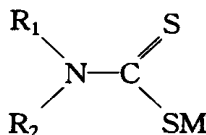
摘要: 通过电化学极化曲线和失重实验, 研究了氨荒酸盐对铜在氯化钠溶液中的缓蚀性能, 并与相应胺的缓蚀性能进行了对比。结果表明: 氨荒酸盐对铜具有较好的缓蚀性能。

关键词: 氨荒酸盐; 铜; 缓蚀剂; NaCl 溶液

中图分类号: TG 17

文献标识码: A

铜及铜合金缓蚀剂自 19 世纪 70 年代从天然植物中提取分离出松脂和薰衣草油作为抑制铜及锌等有色金属在酸溶液中腐蚀的添加剂获得成功以来, 历经一百多年的发展, 相继开发了亚硫酸钠、硫化钠、铬酸钠等无机缓蚀剂及以含 N 化合物为主的氮唑型、胺型和吡啶型(如苯并三唑、六次甲基四胺等)缓蚀剂; 以含 S、N 化合物为主的噻唑型缓蚀剂(如 2-巯基苯并三唑等); 以含 N、O 化合物为主的胺醛缩合物型缓蚀剂等有机缓蚀剂。上述缓蚀剂均有不足之处, 如六次甲基四胺有刺激性气味, 2-巯基苯并三唑溶解性较差, 苯并三唑价格较高等。利用伯胺和仲胺在碱性条件下与 CS<sub>2</sub> 反应生成的氨荒酸盐(英文名称 dithiocarbamate, 简称 DTC)<sup>[1]</sup>就是一类含硫、氮的盐, 近年来在国外被广泛用于处理含油污水, 是一种广谱化学药剂<sup>[2]</sup>。DTC 的结构可表示为:



(M 代表 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> 等金属离子, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 代表各种取代基), 此类化合物的用途很广, 可广泛地应用于分析化学、有机合成、医药、农业上的杀

菌、冶金工业的浮选剂, 橡胶促进剂, 抗氧化剂等方面<sup>[3]</sup>。范洪波等研究了氨荒酸盐对碳钢在酸溶液中的缓蚀性能及作用机理<sup>[4~8]</sup>。M. M. Singh 等<sup>[9]</sup>提出含吡啶环的氨荒酸盐可以作为铜在盐水溶液中的缓蚀剂并进行了有关研究。本文就氨荒酸盐和相应的胺对铜在盐水体系统中的缓蚀作用进行研究。

## 1 实验方法

### 1.1 电极制备

电极由纯铜用环氧树脂封装制成, 电极面积为 1 cm<sup>2</sup>。进行测量前将制得的铜电极用 800 #、1 000 # 的金相砂纸逐级打磨抛光, 然后用无水乙醇、丙酮除油, 再用除盐水冲洗干净后放入电解池中。

### 1.2 试剂

二乙基氨荒酸钠(简称 SDEDTC, 自制), 二乙胺, NaCl, 丙酮, 无水乙醇均为分析纯。

实验介质为 1.5% NaCl 水溶液, 温度为 25 ± 1 °C, 电化学极化测试系统采用华中科技大学研制的 AUTOCORR 测量装置, 电解液未除氧, 不搅

\* 收稿日期: 2002—09—23

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2002012)和高校自然科学基金资助(02KJA610002); 江苏石油化工学院科技基金资助

作者简介: 曹梦霞(1967—), 女, 河南南阳人, 讲师。

动。做失重法的铜片与电极材料一样，加工成 3 cm×2 cm×0.3 cm 的铜片，用不同型号的水砂纸打磨，经丙酮除油后，再用纱布擦干后放入无水乙醇中浸泡 2 min，经干燥称重后，分别在含有不同质量浓度缓蚀剂的 1.5%NaCl 水溶液中进行失重测量（时间 120 h）。

2 结果与讨论

二乙胺及对应的氨基酸钠盐（SDEDTC）在不同的温度下，用失重法、电化学极化法进行测量，结果分别列于表 1、表 2 中。

表 1 二乙胺在不同温度下的缓蚀效率

质量浓度 / (mg/L)	IE, %					
	25 °C		35 °C		45 °C	
	失重	极化	失重	极化	失重	极化
10	82.7	78.0	87.0	80.0	92.1	83.3
15	83.7	78.4	90.0	81.0	94.5	84.6
25	84.6	79.3	91.5	81.5	97.1	85.7
50	86.5	79.7	94.3	83.1	97.5	87.4
75	88.5	80.7	94.9	85.2	97.8	90.6
100	92.3	81.4	94.7	86.0	97.8	90.7
125	92.6	81.5	95.1	87.2	98.1	90.9

表 2 SDEDTC 在不同温度下的缓蚀效率

质量浓度 / (mg/L)	IE, %					
	25 °C		35 °C		45 °C	
	失重	极化	失重	极化	失重	极化
10	91.3	82.9	92.8	84.0	94.9	85.8
15	92.3	84.5	93.6	86.0	95.5	87.4
25	94.2	86.8	94.3	88.0	97.9	89.9
50	96.1	87.6	97.2	89.0	98.5	91.2
75	100.0	89.9	100.0	90.0	100.0	92.5
100	100.0	90.8	100.0	91.8	100.0	92.7

表 1、表 2 的数据表明，二乙胺及对应氨基酸钠盐的缓蚀效率均随着质量浓度的增大而增加。同时，在相同的质量浓度时，随着温度的升高，二乙胺及 SDEDTC 的缓蚀效率反而得到提高。这可能是由于大的缓蚀剂分子相对于水分子的扩散要缓慢一些。这样在更高的温度时，缓蚀剂分子可能占据更多的金属表面，使其缓蚀效率得到提高。

图 1，图 2 是铜在分别含有 80 mg/L、120 mg/L、160 mg/L 和 200 mg/L SDEDTC 及二乙胺的阳极极化曲线，从图中可以看出不同质量浓度缓蚀剂加入到 NaCl 溶液中，阳极极化曲线的特征并没有发生明显的变化。把两图的阳极极化曲线分成 3 个不同的区域，1 个是在电位较低的 Tafel 区（E<20 mV），第 2 个区域是电流随着电位的

增加而线性降低，第 3 个区域是电流随着电位的增加而增加。虽然二乙胺和 SDEDTC 缓蚀剂加入到 NaCl 溶液中，阳极极化曲线的特征没有发生明显的变化，但是它们之间还是有一些差别：①同一质量浓度时，SDEDTC 比二乙胺更早进入第 2 个区域。②质量浓度不同时，SDEDTC 比二乙胺影响 Tafel 区域的程度更大一些。

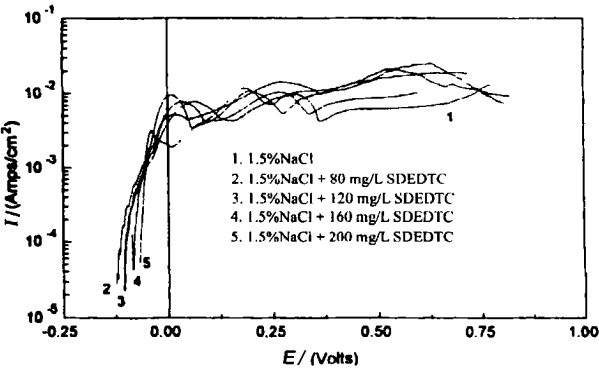


图 1 铜在不同质量浓度 SDEDTC 的 1.5%NaCl 水溶液中的阳极极化曲线（25 °C）

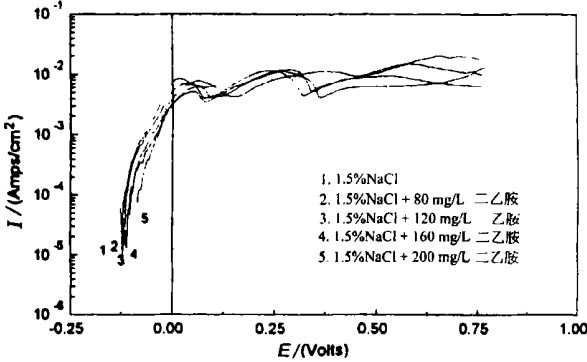


图 2 铜在不同质量浓度二乙胺的 1.5%NaCl 水溶液中的阳极极化曲线（25 °C）

图 3、图 4 是铜在分别含有 80 mg/L、120 mg/L、160 mg/L、200 mg/L SDEDTC 和二乙胺的阴极极化曲线，从图中可以看出不同质量浓度缓蚀剂加入到 NaCl 溶液中，阴极极化曲线发生明显的变化。说明这 2 个缓蚀剂均是以抑制阴极过程为主的缓蚀剂。其中 SDEDTC 比二乙胺影响阴极过程的程度更大。这与失重法的测试结果相吻合。

3 结 论

- （1）通过极化曲线和失重实验，表明氨基酸盐和相应的胺对铜在盐水中腐蚀均有抑制作用。
- （2）氨基酸盐和相应的胺在不同的电位区域内，其阳极极化曲线的特征有一定的差别。

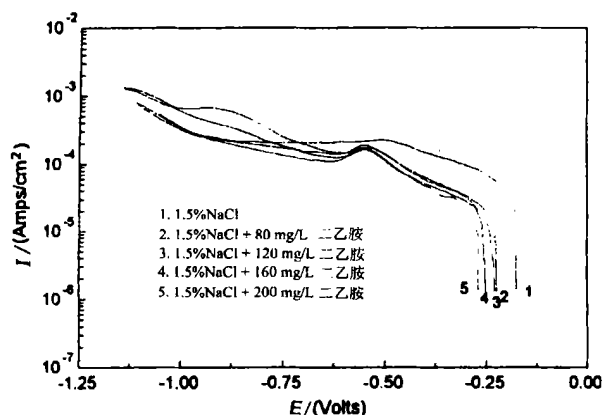


图3 铜在不同质量浓度 SDEDTC 的 1.5%NaCl 水溶液中的阴极极化曲线 (25 °C)

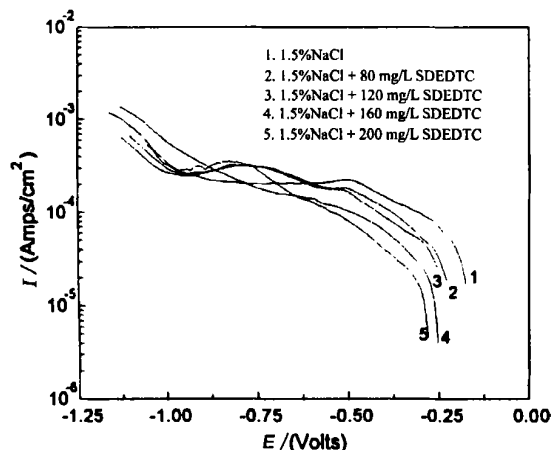


图4 铜在含不同质量浓度二乙胺的 1.5%NaCl 水溶液中的阴极极化曲线 (25 °C)

## 参考文献:

- [1] Thoron G D. The Dithiocarbamates and Related Compounds [M]. New York: American Elsevier Publishing Company, 1962 1-5.
- [2] 葛际江, 宋昭峥. DTC 在石油开采中的应用 [J]. 油田化学, 2000, 17 (1): 90.
- [3] Plyusnin V F. Photochemistry of Fe (III) Fe (IV) Ru (III), Mo (VI), and Ni (IV) Dithiocarbamate Complexes [J]. Coordination Chemistry Reviews, 1997, (159): 121.
- [4] Fan H B, Wang H L, Guo X P, et al. Corrosion Inhibition Mechanism of Carbon Steel by Sodium N, N-diethyl Dithiocarbamate in Hydrochloric Acid Solution [J]. Anti-Corrosion Material and Method, 2002, 49 (4): 270-276.
- [5] Fan H B, Fu C Y, Wang H. L, et al. Inhibition of Corrosion of Mild Steel by Sodium N, N-diethyl Dithiocarbamate in Hydrochloric Acid Solution [J]. British Corrosion Journal, 2002, 37 (2): 122-125.
- [6] 范洪波, 王慧龙, 郭兴蓬, 等. SDEDTC 缓蚀剂合成及性能试验 [J]. 材料保护, 2001, 34 (增刊): 33-34, 37.
- [7] 范洪波, 王慧龙, 郭兴蓬, 等. 盐酸介质中 SDEDTC 缓蚀剂对碳钢缓蚀机理的探讨 [J]. 材料保护, 2001, 34 (增刊): 35-37.
- [8] 范洪波. 氨基羧酸盐类缓蚀剂抑制碳钢在酸中腐蚀的灰关联分析 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2002, 14 (2): 30-32.
- [9] Singh M M, Rastogi R B, Upadhyay B N. Inhibition of Copper Corrosion in Aqueous Sodium Chloride Solution by Various Forms of the Pieridine Moiety [J]. Corrosion Science, 1994, 50 (8): 620-625.

## Investigation of the Protection of Copper in NaCl Solution Using Corrosion Inhibitors of Dithiocarbamate by Electrochemical Techniques

CAO Meng-xia<sup>1,2</sup>, FAN Hong-bo<sup>2</sup>, QI Gong-tai<sup>1</sup>, ZHENG Jia-sheng<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** The corrosion inhibition to copper in NaCl solution was investigated by means of polarization curves and weight loss. Its characteristics were compared with those of amine. It was showed that dithiocarbamate was effective for inhibition to the corrosion of copper in NaCl solution.

**Key words:** dithiocarbamate; copper; corrosion inhibitor; NaCl solution