

LUSE TONG HUANSHIJI 

绿色铜缓蚀剂

徐群杰 等著



化学工业出版社

绿色铜缓蚀剂

徐群杰 等著



化学工业出版社

· 北京 ·

《绿色铜缓蚀剂》结合作者二十多年来开展绿色缓蚀剂的研究工作,系统地论述了绿色铜缓蚀剂的特点及发展,并详细介绍了聚天冬氨酸、聚环氧琥珀酸、植酸、3-氨基-1,2,4-三氮唑、羧甲基纤维素钠等几种绿色缓蚀剂对铜和铜合金的缓蚀效果及作用机理,同时也提出了一些新颖的防腐蚀技术如自组装膜技术等应用于铜和铜合金的防腐蚀。

该书可供腐蚀与防护领域的学生、科研工作者和企业技术人员参考,也可供从事精细化工等方面的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

绿色铜缓蚀剂/徐群杰等著. —北京:化学工业出版社, 2016.3

ISBN 978-7-122-25975-2

I. ①绿… II. ①徐… III. ①铜-金属表面保护-缓蚀剂 IV. ①TG174.42

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 000022 号

责任编辑:袁海燕

装帧设计:王晓宇

责任校对:战河红

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张12½ 字数330千字 2016年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:88.00 元

版权所有 违者必究

序言

铜及其合金具有优良的力学性能和导电、导热性能，是人类生产、生活中使用最广泛的金属材料之一。通常条件下，铜合金被认为是具有较好耐蚀性的金属材料，然而，在许多工业环境下它仍然会发生腐蚀甚至是严重的腐蚀。因此，铜合金缓蚀剂也一直是缓蚀剂研究领域的重要课题。

20 世纪 40 年代以来，铜合金缓蚀剂的研究和应用取得了丰硕的成果，以杂环唑系衍生物及其复合物为代表的铜合金缓蚀剂等得到广泛的应用。近 20 年来，缓蚀剂工作者越来越关注绿色缓蚀剂的研究与开发，聚天冬氨酸、聚环氧琥珀酸、植酸等一系列环境友好缓蚀剂对铜合金的缓蚀行为及其作用机理的研究也取得了长足的进展。

《绿色铜缓蚀剂》的作者结合其二十多年的研究工作，介绍了绿色缓蚀剂和铜缓蚀剂的发展概况，讨论了几种绿色缓蚀剂对铜和铜合金的缓蚀效果及作用机理。本书以论文报告的形式，对研究方法、实验过程做了较详尽的阐述，对实验结果进行了深入的讨论。相信本书的出版对该领域的学生、科研工作者和企业技术人员的学习和工作颇有帮助。

中国腐蚀与防护学会缓蚀剂专业委员会主任

郭兴蓬

2016 年 1 月

前言

缓蚀剂作为一种经济适用和高效的防腐蚀产品，在保护资源、减少材料损失方面起着重要的作用，在能源、电力、化工、石油、交通等行业以及工业生产过程中得到了广泛应用，已经成为一种十分重要的材料防腐蚀技术。

一般来说，缓蚀剂是指那些用在金属表面起防护作用的物质，加入微量或少量这类化学物质可使金属材料在该介质中的腐蚀速率明显降低直至为零，同时还能保持金属材料原来的物理、力学性能不变。合理使用缓蚀剂是防止金属及其合金在环境介质中发生腐蚀的有效方法。缓蚀剂技术由于具有良好的效果和较高的经济效益，已成为防腐蚀技术中应用最广泛的方法之一。

铜及铜合金在国民经济中的应用十分广泛，但由于受到各种因素的影响其腐蚀问题十分突出，而采用缓蚀剂技术是一种十分有效的防腐方法。近年来，随着环境保护的要求不断提高，一些传统缓蚀剂的使用开始受到一些限制，迫切需要开发一些新型的绿色铜缓蚀剂。

《绿色铜缓蚀剂》结合作者二十多年来开展绿色缓蚀剂的研究工作，系统地论述了绿色铜缓蚀剂的特点及发展，详细介绍了几种绿色缓蚀剂对铜和铜合金的缓蚀效果及作用机理，同时也提出了一些新颖的防腐蚀技术如自组装膜技术等应用于铜和铜合金的防腐蚀，希望本书的出版能够对该领域的学生、科研工作者和企业技术人员开展工作有所帮助。

本著作的研究工作都是在课题组团队师生的共同努力下完成的，他们分别是，徐群杰（第1、2章）、朱律均（第3章）、丁斯婧（第4章）、万宗跃（第5章）、李春香（第6章）、李美明（第7章），刘伟和陈晓航同学协助进行了书稿整理工作，对他们的辛勤工作表示感谢。此外，作者还参阅了国内外大量的专著、文献资料等，并列于参考文献中，在此一并致以诚挚的谢意！

由于著者的能力有限，书中不足、偏颇之处在所难免，敬请广大读者批评与指正。

徐群杰

2016年1月于上海

目录

第 1 章 绿色缓蚀剂研究进展	001
1.1 聚环氧琥珀酸	001
1.2 聚天冬氨酸	002
1.3 植酸	003
1.4 结束语	004
参考文献	004
第 2 章 铜及其合金缓蚀剂综述	006
2.1 铜缓蚀剂	006
2.1.1 无机盐类缓蚀剂	006
2.1.2 有机化合物类缓蚀剂	007
2.1.3 天然高分子缓蚀剂	008
2.2 缓蚀剂的协同效应	008
2.3 结束语	008
参考文献	008
第 3 章 聚天冬氨酸与钨酸钠	010
3.1 绿色水处理缓蚀剂聚天冬氨酸的研究进展	010
3.1.1 引言	010
3.1.2 聚天冬氨酸对碳钢的缓蚀作用研究	010
3.1.3 聚天冬氨酸对铜的缓蚀作用研究	011
3.1.4 聚天冬氨酸对铜合金的缓蚀作用研究	011
3.1.5 结束语	012
参考文献	012
3.2 聚天冬氨酸的吸附行为与缓蚀性能研究	013
3.2.1 引言	013
3.2.2 实验方法	013
3.2.3 实验结果与讨论	015
3.2.4 小结	019
参考文献	020
3.3 复配聚天冬氨酸与钨酸钠缓蚀性能研究	022
3.3.1 引言	022
3.3.2 实验方法	022
3.3.3 实验结果与讨论	022
3.3.4 小结	034
参考文献	034
3.4 光电化学法研究聚天冬氨酸与钨酸钠的缓蚀作用	035

3.4.1	引言	035
3.4.2	实验方法	036
3.4.3	结果与讨论	037
3.4.4	小结	044
	参考文献	045
3.5	光电化学研究腐蚀离子对铜的腐蚀共同作用	045
3.5.1	引言	045
3.5.2	实验方法	045
3.5.3	腐蚀离子对铜腐蚀作用的研究	046
3.5.4	小结	055
	参考文献	055
3.6	SERS 对铜缓蚀剂作用及机理的研究	056
3.6.1	引言	056
3.6.2	实验方法	056
3.6.3	实验结果与讨论	057
3.6.4	小结	060
	参考文献	061
第4章	聚环氧琥珀酸	063
4.1	绿色水处理药剂聚环氧琥珀酸的研究进展	063
4.1.1	引言	063
4.1.2	聚环氧琥珀酸的合成研究	063
4.1.3	PESA 阻垢性能	064
4.1.4	PESA 缓蚀性能	065
4.1.5	结束语	065
	参考文献	065
4.2	聚环氧琥珀酸的吸附行为与缓蚀性能研究	067
4.2.1	引言	067
4.2.2	实验方法	067
4.2.3	实验结果与讨论	068
4.2.4	小结	070
	参考文献	071
4.3	复配聚环氧琥珀酸对模拟冷却水中铜及其铜合金的缓蚀作用	071
4.3.1	引言	071
4.3.2	实验方法	072
4.3.3	实验结果与讨论	072
4.3.4	小结	078
	参考文献	079
4.4	复配聚环氧琥珀酸对 3% NaCl 溶液中铜及其铜合金的缓蚀作用	079
4.4.1	引言	079
4.4.2	实验部分	079
4.4.3	实验结果与讨论	080
4.4.4	小结	087

4.5 光电化学法研究聚环氧琥珀酸与钨酸钠的缓蚀作用	087
4.5.1 引言	087
4.5.2 实验方法	089
4.5.3 实验结果与讨论	090
4.5.4 小结	096
参考文献	097
第5章 植酸	098
5.1 新型绿色缓蚀剂植酸的研究进展	098
5.1.1 植酸的介绍	098
5.1.2 植酸对钢铁的缓蚀作用	098
5.1.3 植酸对铜和铜合金的缓蚀作用	099
5.1.4 植酸对镁合金的缓蚀作用	099
5.1.5 结束语	100
参考文献	100
5.2 实验部分	101
5.2.1 实验材料及设备	101
5.2.2 实验方法	101
5.3 实验结果讨论	101
5.3.1 植酸自组装膜对白铜缓蚀作用的研究	101
5.3.2 植酸自组装膜对白铜缓蚀作用的光电化学研究	104
5.3.3 植酸自组装膜对黄铜缓蚀作用的研究	107
参考文献	112
5.4 小结	113
第6章 3-氨基-1,2,4-三氮唑	114
6.1 3-氨基-1,2,4-三氮唑对铜的缓蚀性能研究	114
6.1.1 引言	114
6.1.2 实验部分	115
6.1.3 实验结果与讨论	115
6.1.4 小结	128
参考文献	129
6.2 3-氨基-1,2,4-三氮唑对白铜的缓蚀性能研究	130
6.2.1 引言	130
6.2.2 实验方法	131
6.2.3 实验结果与讨论	131
6.2.4 小结	140
参考文献	141
6.3 3-氨基-1,2,4-三氮唑对黄铜的缓蚀性能研究	142
6.3.1 引言	142
6.3.2 实验方法	142
6.3.3 实验结果与讨论	142
6.3.4 小结	150

参考文献	151
6.4 3-氨基-1,2,4-三氮唑自组装膜对铜合金缓蚀作用的研究	151
6.4.1 引言	151
6.4.2 实验方法	151
6.4.3 实验结果与讨论	152
参考文献	165
6.5 总结	166
6.6 展望	167
第7章 羧甲基纤维素钠	168
7.1 羧甲基纤维素钠对纯铜的缓蚀性能研究	168
7.1.1 引言	168
7.1.2 实验部分	169
7.1.3 实验结果与讨论	169
7.1.4 小结	177
参考文献	178
7.2 羧甲基纤维素钠对铜合金的缓蚀性能研究	180
7.2.1 引言	180
7.2.2 实验部分	180
7.2.3 实验结果与讨论	181
7.2.4 小结	186
参考文献	187
7.3 羧甲基纤维素的阻垢性能研究	188
7.3.1 引言	188
7.3.2 实验方法	188
7.3.3 实验结果与讨论	189
7.3.4 小结	192
参考文献	192

第1章

绿色缓蚀剂研究进展

金属腐蚀问题在工业技术快速发展的今天已经成为一个全球性的难题，它涉及国民生产的多个领域^[1]。全球每年因腐蚀而造成的经济损失占当年 GDP 的 3% 左右^[2]，大约 1/3 的钢材因腐蚀造成损耗。因此，各种金属腐蚀防护方法引起业界学者的关注。其中，缓蚀剂作为一种经济适用和高效的防腐蚀产品，在保护资源、减少材料损失方面起着重要的作用，在能源、交通、建筑等行业以及工业生产过程中得到了广泛应用^[3]，已经成为一种重要的腐蚀防护手段。

20 世纪以来，各国的缓蚀剂研究不断发展：首先 20 世纪 60 年代末，开发了全有机、非金属配方——有机膦酸盐与聚合物复配；70 年代初，德国合成专利产品 PBTCA；70 年代后期，聚磷酸羟酸（PCA）得到开发与应用；80 年代后期，控制黑色金属腐蚀的有机膦酸化合物——羟基膦酸乙酸（HPA）的研究取得了重大进展^[4]。国内缓蚀剂研究与应用起步于 20 世纪 50 年代的苯胺-醛类缩聚物，在 70 年代后开始迅速发展。从仿制国外 Rodine、Nbit 产品到形成国产 IMC、SH、FH、川天、7081 等系列化缓蚀剂配方，其技术性能已接近世界先进水平。有些缓蚀剂在水处理和酸化操作方面已达到或超过国外同类产品。大多数缓蚀剂有较好的缓蚀性能，但它们对人类及环境有严重的危害，而且其残留物难以降解，成为这个领域的一个难题^[5]。早期应用较多的缓蚀剂主要有铬酸盐、汞盐、亚硝酸盐以及炔醇类，它们的存在能够对环境及人类造成直接的危害。

21 世纪以来，基于环境保护和可持续发展战略的需要，缓蚀剂的开发和应用也面临着新的挑战，工业缓蚀剂不仅要求具有稳定高效的缓蚀效果和安全方便的管理使用方法，而且在应用开发过程中应适应绿色化学的要求，降低产品的环境负荷^[6~9]。绿色化学基于不使用有毒、有害物质，不产生废物，不处理废物，从源头上阻止污染的理想，运用化学技术减少或消灭那些对生态环境造成危害的原材料、反应试剂、反应产物、副产物而产生和使用。缓蚀剂作为一类广泛使用的防腐蚀化学品，在应用和开发过程中同样要适应绿色化学的要求。因此，基于绿色化学概念，围绕性能和经济目标研究开发对环境不构成破坏作用的高效环境友好型缓蚀剂成为未来缓蚀剂发展的方向。

1.1 聚环氧琥珀酸

目前发展的人工合成型绿色水处理剂主要有聚天冬氨酸（PASP）^[10~14]和聚环氧琥珀酸

(PESA), PASP 和 PESA (图 1-1) 是目前国际公认的具有无磷、可生物降解特性的绿色水处理剂^[15]。1973 年 H. P. Tillmon 开发出一种新的清洗剂: 1-氧杂环丙烷-2,3-二羧酸聚合物, 即目前的聚环氧琥珀酸^[16]。美国 Prector & Gamble 公司和 Betz 公司分别于 20 世纪 80 年代末和 90 年代初将其作为阻垢剂^[17~19]。我国也在 20 世纪 90 年代末开始对 PESA 的合成及性能进行研究^[14]。

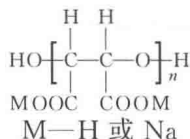


图 1-1 PESA 结构式

从 PESA 的结构可以看出, 它是一种无氮、非磷有机化合物, 不会引起水体的富营养化, 对环境极有利, 且具有很强的抗碱性, 兼具阻垢缓蚀双重功效。在聚合物分子中插入了氧原子而使其阻垢性能大大优于常用有机膦酸类聚合物阻垢剂。同时还具有热稳定性、耐 Fe^{3+} 性、生物降解性等性质^[20]。吕志芳等^[21]对碳钢采用旋转挂片法研究了 PESA 的缓蚀性能, 实验结果表明, 具有一定的缓蚀性能, 其缓蚀能力随药剂量的增加而增强。在加药质量浓度为 10mg/L 时, 缓蚀率达到一稳定值, 再增加 PESA 的用量对缓蚀率的影响已不大。这是因为 PESA 是一种吸附型缓蚀剂, 其分子中的极性基团: $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-$ 中的氧原子具有未共用电子对可以成为吸附中心吸附金属。与金属形成五元或六元环状化合物, 并且吸附于金属表面上, 沿金属表面形成一层致密的保护膜, 从而起到缓蚀作用。

1.2 聚天冬氨酸

聚天冬氨酸 (PASP) 由于其制造工艺清洁, 利用后的聚天冬氨酸酯能被微生物或真菌高效、稳定地降解为环境无害的最终产物, 因此被认为是一种较好的绿色可生物降解水处理药剂和水处理剂的更新换代产品, 其生产工艺的研究, 曾获得 1999 年美国“总统绿色化学挑战奖”。

聚天冬氨酸的合成目前主要有两条工艺路线, 一是以天冬氨酸为原料的热缩合法, 二是以马来酸或马来酸酐为原料的合成法, 其结构式一般有两种构型 (见图 1-2), 分子量一般在 3000~10000, 为浅色粉末, 在碱性条件下 ($\text{pH}=10\sim12$) 容易水解得到聚天冬氨酸盐。研究表明, 聚天冬氨酸具有优异的阻垢分散性能和良好的缓蚀性能, 目前国内外已对聚天冬氨酸的合成、结构、阻垢性能及可生物降解性能等方面做了大量工作^[22~37], 但对其有关缓蚀性能方面的研究还刚刚起步。谷宁等^[38]采用电化学极化曲线和交流阻抗法研究了聚天冬氨酸溶液中碳钢的吸附缓蚀性能, 讨论了 PASP 浓度和温度对缓蚀效果的影响, 结果表明: PASP 是一种以抑制阳极为主的缓蚀剂。在实验温度范围内 ($10\sim30^\circ\text{C}$), PASP 在 0.5mol/L 硫酸溶液中对碳钢的缓蚀效率随温度升高而降低, 并以 10°C 时的缓蚀效果最好。在给定温度下, 缓蚀率均随 PASP 浓度的增加而迅速增加, 但当 PASP 质量浓度达到 2.5g/L 时, 缓蚀率的增加趋于平缓, 10°C 下, 缓蚀率的最高值可达 80.33% (PASP 6.0g/L)。PASP 在碳

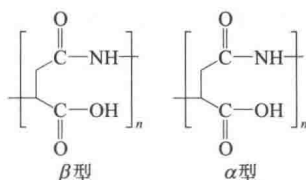


图 1-2 聚天冬氨酸的两种构型

钢表面的吸附基本服从 Freundlich 吸附等温式, PASP 的加入增大了碳钢的腐蚀反应表观活化能。李春梅等^[39]对盐酸中 PASP 对碳钢的缓蚀性能测试表明: 1mol/L 盐酸中 PASP 对碳钢的腐蚀效率可达 80.66%。PASP 与传统缓蚀剂乌洛托品的缓蚀效果相当, 有望成为酸性环境的绿色缓蚀剂。

1.3 植酸

近年来又一种绿色缓蚀剂植酸的研究引起了国内外的兴趣^[40~46], 其相关的研究发展也很快, 应用领域与范围也不断扩大。在此基础上本文综述了有关植酸作为缓蚀剂的研究进展, 并提出了自组装技术和复配技术可作为植酸缓蚀剂发展的重要方向。

本文介绍的缓蚀阻垢剂植酸 (phytic acid) 是从粮食作物中提取的一种天然产物。植酸存在于油类和谷类种子中, 以米糠或麦麸为原料, 经稀酸浸泡后过滤, 用石灰和氢氧化钠中和、沉淀, 再用离子交换树脂进行酸化交换、减压浓缩、脱色和过滤得到一种淡黄色浆状液体。植酸是肌醇六磷酸酯, 由于它独特的分子结构、理化性质以及天然无毒特性, 是一种绿色缓蚀剂, 在食品、医药、化工、冶金、机械和环保等诸多领域得到越来越广泛的应用^[6]。植酸对 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等有着特别强的螯合能力, 自 20 世纪 70 年代末以来, 一直受到人们的青睐, 但作为缓蚀剂的研究并不多。其结构如图 1-3 所示, 分子结构中具有能同金属配合的 24 个氧原子、12 个羟基和 6 个磷酸基, 6 个磷酸基只有一个处在 a 位, 其他 5 个均在 e 位上, 其中有 4 个磷酸基处于同一平面上, 所以植酸易溶于水, 表现较强的酸性。植酸是一种少见的金属多齿螯合剂, 在水溶液中易发生电离产生氢离子, 电离后其带负电荷, 当金属与其接触时, 金属易失去电子, 带正电荷。又由于植酸分子具有 6 个磷酸基, 每个磷酸基中的氧原子都可以作为配位原子和金属离子进行螯合, 故其极易与金属表面呈正电性的金属离子结合, 在金属表面发生化学吸附, 同金属络合形成很稳定的络合物。作为电镀添加剂、水溶性介质中金属缓蚀剂、防腐蚀涂料添加剂、镀锌和镀锡材的钝化剂的应用已有报道, 一般认为植酸可在金属表层形成坚固致密的单分子保护膜, 抑制金属的氧化腐蚀。植酸在金属防护处理中的广泛应用, 能大幅度提高产品质量, 降低生产成本, 减少环境污染, 产生一定的经济效益和社会效益。

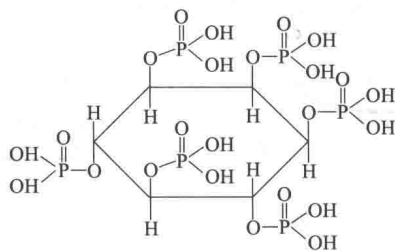


图 1-3 植酸的结构示意

王强等^[44]采用失重法和极化曲线法研究了植酸盐对 16 锰钢的缓蚀作用。结果表明, 在原油与 3.5% NaCl 溶液组成的混合介质中, 当加入 100mg/L 植酸盐时, 植酸盐对 16 锰钢有较强的缓蚀作用, 缓蚀率达 85.8%; 当植酸盐与十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 及聚乙二醇辛基苯基醚 (POPE) 复配后, 缓蚀效果更佳; 植酸盐、SDBS 及 POPE 的最佳复配浓度为 100mg/L, 25mg/L, 25mg/L, 缓蚀率达 96.1%。植酸在循环冷却水系统中不但具有缓蚀性能还具有阻垢性能。郝丽娟等^[46]研究发现通过鼓泡法和旋转腐蚀挂片失重法对其阻垢性能和缓蚀性能进行了评价。结果表明植酸具有一定的缓蚀性能和阻垢性能, 其阻垢性能虽比

常用的药剂 PBTCA、HEDP、HPMA 稍差,但可通过同其他的药剂复配生成低磷或无磷的阻垢剂,是较有发展前景的绿色缓蚀阻垢产品。

1.4 结束语

21 世纪以来,世界化学和化工学科的发展方向发生了重大的革命性变革,其标志就是“绿色化学”概念的提出^[47]。可持续发展战略已成为世界各国的共识,同时环境保护的要求也越来越高,缓蚀剂除了要求具有高效稳定的缓蚀效果之外,在其研究开发和应用过程中也应能够适应绿色化学的要求。科研工作者已经对绿色缓蚀剂进行了大量的研究,绿色缓蚀剂在现代材料防腐方面也带来了巨大的经济效益,实现了资源的优化,今后的研究方向将是高效、经济、易降解、无公害为目的,研究开发更加符合绿色化学理念的绿色缓蚀剂,并逐渐扩大其应用范围。

参考文献

- [1] 肖纪美. 腐蚀总论——材料的腐蚀剂及其控制方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 245.
- [2] 陆柱. 可持续发展战略与腐蚀防护技术 [J]. 腐蚀与防护, 1997, 18 (2): 3-5.
- [3] 蒋伟, 龚敏, 赵金平. 天然植物绿色缓蚀剂的研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19 (4): 278-281.
- [4] 冯杏仪. 21 世纪植物型绿色缓蚀剂的研究进展与展望 [J]. 环境, 2009, 28 (3): 16.
- [5] 程鹏, 付朝阳. 生物型缓蚀剂研究现状与展望 [J]. 全面腐蚀控制, 2011, 25 (9): 11-15.
- [6] 曾涵, 刘广飞, 杜军刚等. 绿色缓蚀剂的研究应用及发展趋势 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21 (B5): 286-291.
- [7] Raja P B, Sethuraman M G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media-A review [J]. Materials Letters, 2008, 62 (1): 113-116.
- [8] 王慧龙, 郑家桑. 环境友好缓蚀剂的研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14 (5): 275.
- [9] 付娇, 陈四燕, 周亚玲. 环境友好型金属缓蚀剂的研究进展 [J]. 化学工程师, 2012 (11): 45-47.
- [10] Xu Qun-Jie, Zhou Guo-Ding. Electrochemical studies of polyaspartic acid and sodium tungstate as corrosion inhibitors for brass and Cu30Ni alloy in simulated cooled water solution [J]. Anti-corrosion Materials and Methods, 2006, 53 (4): 207-211.
- [11] 徐群杰, 周国定, 王会峰等. 聚天冬氨酸和钨酸钠复配对 3% NaCl 溶液中白铜 B10 的缓蚀作用 [J]. 电化学, 2006, 12 (1): 64-68.
- [12] 徐群杰, 朱律均, 万宗跃等. 绿色铜缓蚀剂聚天冬氨酸的缓蚀性能与吸附行为研究 [J]. 物理化学学报, 2008, 24 (9): 1724-1728.
- [13] 徐群杰, 黄诗俊. 绿色水处理缓蚀剂聚天冬氨酸的研究进展 [J]. 上海电力学院学报, 2006, 22 (1): 71-74.
- [14] 朱律均, 徐群杰, 曹为民等. 聚天冬氨酸与钨酸钠复配对白铜 B10 的缓蚀作用 [J]. 物理化学学报, 2008, 24 (5): 805-809.
- [15] 徐晓东. 绿色水处理剂的研究及应用进展 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2001, 18 (3): 47-50.
- [16] Tillmon H P. Detergent formulations [P]. US 3776850, 1973-12-04.
- [17] Bush R D, Heinzman S W. Ether hydroxypolycarboxylate detergencybuilders [P]. US 4654159. 1987-03-03.
- [18] Brown J M, McDowell J F, Chang K T. Methods of controlling scale formation in aqueous systems [P]. US 5062962. 1991-11-15.
- [19] McGiffney G J. Method of controlling scale formation in brine concentration and evaporation system [P]. US 5866011. 1999-02-02.
- [20] 由庆, 赵福麟. 环境友好型阻垢剂聚环氧琥珀酸的研究进展 [J]. 现代化工, 2007, 27 (2): 89-92.
- [21] 吕志芳, 董伟, 夏明珠. 聚环氧琥珀酸的阻垢缓蚀性能研究 [J]. 工业水处理, 2001, 21 (3):

- 23-25.
- [22] Robert J. Roos. Polyaspartate Scale Inhibitors by Biodegradable Alternatives to Polyacrylates [J]. Material Performance, 1997, 36 (4): 52-57.
- [23] 霍宇凝, 赵岩, 陆柱. 聚天冬氨酸与氧化淀粉复配物的阻垢性能研究 [J]. 华东理工大学学报, 2001, 27 (4): 385-387.
- [24] 霍宇凝, 刘珊, 陆柱. 新型水处理剂聚天冬氨酸的研究 [J]. 华东理工大学学报, 2000, 26 (3): 298-300.
- [25] 霍宇凝, 刘珊, 陆柱. 聚天冬氨酸对碳酸钙阻垢性能的研究 [J]. 水处理技术, 2001, 27 (1): 26-28.
- [26] 熊蓉春, 董雪玲, 魏刚. 绿色无机高分子聚天冬氨酸的合成及其阻垢性能研究 [J]. 工业水处理, 2001, 21 (1): 17-20.
- [27] 韶晖, 冷一欣. 聚天冬氨酸阻垢性能的研究 [J]. 油田化学, 2001, 18 (2): 181-183.
- [28] 徐耀军, 杨文志, 唐永明. 聚天冬氨酸阻垢缓蚀性能 [J]. 南京工业大学学报, 2002, 24 (2): 87-89.
- [29] 雷武, 王风云. 聚天冬氨酸的合成 [J]. 应用化学, 2003, 20 (4): 397-399.
- [30] Koskan L P, Low KC. Polyaspartic manufacture [P]. US 5391764, 1995.
- [31] 张冰如, 李凤亭. 生物可降解性聚天冬氨酸阻垢性能的研究 [J]. 工业水处理, 2004, 24 (2): 46-48.
- [32] 杨士林, 黄君礼, 张玉玲等. 聚天冬氨酸液相催化合成及其阻垢性能研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36 (10): 1361-1364.
- [33] 杨士林, 黄君礼, 陶虎春等. 影响聚天冬氨酸相对分子质量的因素分析 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36 (2): 234-237.
- [34] 陶虎春, 黄君礼, 杨士林等. 水溶液中聚天冬氨酸的生物降解性研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36 (12): 1659-1662.
- [35] Louis L, Gary J. Continunous process for polyaspartic acid synthesis [P]. US 5 610 264, 1997.
- [36] Takeshi Nakato, Masakoyo Yoshitake. Relationship between structure and properties of polyaspartic acid [J]. Macro-molecules, 1998, 31 (11): 2107-2113.
- [37] Silerman D C. Effect of pH on corrosion inhibition of steel by polyaspartic acid [J]. Corrosion, 1995 (11): 818-822.
- [38] 崔荣静, 谷宁, 李春梅. 硫酸溶液中聚天冬氨酸对碳钢的吸附缓蚀性能 [J]. 电化学, 2005, 11 (3): 294-297.
- [39] 李春梅, 谷宁, 崔荣静等. 聚天冬氨酸在盐酸中对碳钢的缓蚀作用研究 [J]. 河北师范大学学报 (自然科学报), 2004, 28 (6): 602-605.
- [40] 张洪生, 无毒植酸在金属防护中的应用 [J]. 电镀与精饰, 2000, 22 (1): 1-4.
- [41] 张洪生, 杨晓蕾, 陈熹. 植酸在金属防护中的应用 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14 (7): 238-239.
- [42] 赵地顺, 刘会茹, 徐智策等. 植酸盐缓蚀剂及其机理研究 [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26 (2): 334-336.
- [43] Hai-feng Yang, Jie Feng etc. Electrochemical and Surface Enhanced Raman Scattering Spectroelectrochemical Study of Phytic Acid on the Silver Electrode [J]. J. PHys. Chem. B, 2004, (108): 17412-17417.
- [44] 王强, 时维振, 李晓光. 植酸盐对16锰钢缓蚀性能影响的研究 [J]. 材料保护, 2007, 40 (2): 20-22.
- [45] 齐勇. 植酸与亚硝酸二环己胺气相缓蚀性能的比较 [J]. 材料保护, 2002, 35 (8): 44-45.
- [46] 郝丽娟, 张瑛洁. 植酸的缓蚀阻垢性能的研究 [J]. 工业水处理, 2005, 25 (12): 27-28.
- [47] 徐春菊, 王慧龙, 辛剑. 绿色水处理剂聚环氧琥珀酸的研究进展 [J]. 工业水处理, 2006, 26 (9): 1-3.

第2章

铜及其合金缓蚀剂综述

铜具有优异的强度、机械加工性能、导热性、导电性、可焊接性及耐腐蚀性等,长期以来,在工业、军事及民用等各个领域均得到了广泛应用^[1]。在电化学顺序中,铜具有比氢更高的正电位 (+0.135V SHE),故铜具有较高的热力学稳定性,不会发生氢的去极化作用。因此,在通常情况下,铜被列为耐腐蚀性较高的金属之一。然而在含氧的氧化性酸及 NH_4^+ 、 CN^- 等溶液中,特别是还有 SO_2 、 H_2S 、 Cl^- 时,会产生较严重的腐蚀,给其生产、使用及二次加工带来不良影响^[2]。铜合金通常表现出比纯铜更高的耐腐蚀性,如:黄铜耐冲击腐蚀性好,铜镍合金具有耐酸耐碱、耐海水以及抗应力腐蚀开裂的特性。为进一步提高铜的抗腐蚀性能,除继续研制新型铜合金材料外,研究和开发铜及铜合金缓蚀剂也具有重大的意义^[3]。缓蚀剂主要是有机化合物(硫脲、醛、胺、苯酸、苯胺)的衍生物及噻唑等杂环化合物,如目前常用的苯并三氮唑及其衍生物。最近几年,国外对铜缓蚀剂的研究重点仍然在有机物的合成和缓蚀剂的复配上,如咪唑、噻唑、呋唑、苯胺、硫脲和三苯甲烷的衍生物以及这些缓蚀剂的复配。另外,无毒环保型缓蚀剂也是近年来研究的一个热点。

2.1 铜缓蚀剂

铜及铜合金的各种缓蚀剂主要应用在冷却水系统以及海水、酸性液体、氨及铵盐类碱性液体等方面。按照使用物质的种类不同,可以将铜的缓蚀剂分为无机盐类缓蚀剂、有机化合物类缓蚀剂、天然高分子缓蚀剂等。

2.1.1 无机盐类缓蚀剂

无机盐类缓蚀剂主要用于铜在中性溶液中的缓蚀。从20世纪20年代起,砷的化合物作为铜系金属缓蚀剂开始使用。后来应用的有亚硫酸钠、硫化钠、铬酸钠等。为了保护铜不受海水和冷却水的腐蚀,也使用过硅酸盐、铬酸盐、六偏磷酸钠、偏磷酸钠和硝酸钠等作为缓蚀剂。随着工业应用和研究的不断深入,相继出现磷酸盐系列、铁盐系列和无机复配系列缓蚀剂。20世纪80年代以来,无机类缓蚀剂的研究主要侧重于生态环境无污染的无机化合物。其中,钼酸盐、钨酸盐及它们的复配是目前应用较好的环保型缓蚀剂^[4]。

2.1.2 有机化合物类缓蚀剂

有机缓蚀剂大多是含有 N、O、S、P 等极性基团或不饱和键的有机化合物,极性基团和不饱和键中的 1/2 键可进入 Cu 的空轨道形成配位键;而非极性基团则亲油疏水,这些有机物在铜基材表面定向吸附。特别是发生二次化学作用后,形成保护性的吸附膜,从而阻止水分和腐蚀性物质接近铜合金表面,起到缓蚀作用。有机缓蚀剂种类较多,按照使用方式和化合物结构可分为咪类缓蚀剂、聚合物膜型缓蚀剂和自组装膜型缓蚀剂三类。

2.1.2.1 唑型缓蚀剂

早在 20 世纪 40 年代, 人们就发现巯基苯并噻唑 (MBT) 对铜系金属具有较好的缓蚀效果。此后不久, 即提出 MBT 与磷酸钠的复合作为铜及黄铜在多元醇冷却液中的缓蚀剂^[5~10]。到了 20 世纪 60 年代, 研究发现, 在冷却水系统中加入 1~2mg/L 的 MBT 即可满足铜缓蚀的要求。然而 MBT 水溶性较差, 尤其是水溶液 pH<6 时, 完全不溶于水, 丧失缓蚀效果, 使其应用受到限制。随后, 开发的苯并三唑 (BTA) 具有较好的缓蚀效果。BTA 在铜表面生成的是多层膜, 其组成为 Cu/Cu₂O/Cu+BTA。BTA 的缓蚀效果在 pH 值为 2~12 时较好, 在 pH 值为 4~10 效果更好; BTA 衍生物对铜具有优异的缓蚀性能, 如果在苯环上引入烷基其缓蚀效果将会大大增加。BabičR 等^[11]合成了一种新的衍生物 DBTO (见图 2-1)。试验表明, 在铜表面形成的薄膜为 Cu/Cu₂O/Cu+DBTO 结构, 缓蚀剂浓度为 0.15mmol/L 时, 缓蚀效率即可达到 95% 以上, 且从 0.15mmol/L 到 5mmol/L 的变化过程中, 缓蚀效率从 95% 逐渐接近 100%。随后, 又开发出几种唑类化合物作为铜及其合金的缓蚀剂, 这些化合物主要是萘并三唑 (NTA) 和三唑 (TA)。经缓蚀性能测评, 发现性能顺序为:



BTA 及其衍生物是缓蚀效果最好的缓蚀剂之一, 但主要缺点是有一定的毒性, 因而后续工作主要致力于研究环保型咪唑类衍生物。研究表明, 咪唑类衍生物对大气和酸性条件下的铜具有优异的缓蚀性能^[12~14]。还有人研制出一种高效的螯合型铜用缓蚀剂二巯基噻二唑 (DMTDA), 对黄铜在中性介质中有优异的缓蚀效果。随着对唑类化合物研究的深入, 肯定会有更多的唑类化合物成为铜及其合金缓蚀剂。

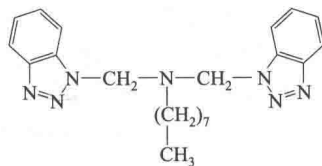


图 2-1 DBTO 的结构示意

2.1.2.2 聚合物膜型缓蚀剂

聚合物膜型缓蚀剂是以高分子聚合物作缓蚀剂或通过缓蚀剂组分在界面反应形成聚合物膜而起到缓蚀效果,如聚乙烯吡啶、聚乙烯胺、聚乙烯哌啶、聚乙炔等。Trachli B 等^[15]对 2-巯基苯并咪唑在铜表面电氧化聚合的动力学及聚合物膜层的缓蚀效果进行了研究。结果表明,2-巯基苯并咪唑首先吸附到铜的表面,进而发生了阳极氧化聚合,然后溶液中更多的单体分子吸附到聚合物膜上参与阳极氧化聚合;电化学阻抗谱研究表明,铜表面形成的聚合物薄膜在 0.15mol/L 的 NaCl 溶液中的缓蚀效率为 99% 以上。聚氨基薄膜具有较好的缓蚀效果,如果与 BTA 复配能进一步增强膜层的缓蚀效果。

2.1.2.3 自组装膜型缓蚀剂 (SAMs)

自组装技术^[16]由 Sagiv 于 1980 年首次报道。自组装单分子膜 (SAMs) 是由自组装技术形成的结构稳定、堆积紧密、对基材适用性强、防腐效果好的单分子膜。SAMs 的厚度为纳米级, 小于光波波长, 不会出现脱裂、老化、变色等不良现象, 所以在抑制铜及其合金的腐蚀变色方面具有较好的应用前景^[17]。自 1983 年 Nuzzo 成功制备烷基硫化物在金表面的自组装单分子膜后, SAMs 的体系得到逐渐发展和成熟, 在铜合金表面形成烷基硫醇的 SAMs 报道也随之增多。1992 年, Libinis 等研究了硫醇的链长、端基、浓度等对铜耐蚀性能^[18]的

影响规律。然而,硫醇类化合物有毒,且在制备过程中挥发出难闻气味,目前很多研究都转向环保型自组装体系,如利用硅烷偶联剂在铜表面制备 SAMs,已成为提高铜耐蚀性能的研究热点。Aramaki 等^[19]用三氯硅烷改进铜表面的烷基硫醇 SAMs,使铜材耐蚀性能大大提高。

2.1.3 天然高分子缓蚀剂

人们很早就利用天然高分子的活性基团在金属上的吸附作用,从天然植物中获得具有缓蚀作用的提取液作为缓蚀剂。世界上第一例缓蚀剂专利是 1860 年英国 Baidwin 的专利,该专利提供的缓蚀剂组成是糖浆与植物油的混合物。1984 年,Salch 发现葫芦巴、羽扇豆和茄子等植物的萃取物,对处在 HCl 或 H₂SO₄ 溶液中的铜有缓蚀作用^[20]。

2.2 缓蚀剂的协同效应

很多研究表明,BTA 与 MBT 的复配比各自单独使用时缓蚀效果更好。原因在于两者不同的缓蚀机理:BTA 是通过与铜表面的 Cu⁺ 形成络合物膜阻止铜的腐蚀,这种膜强度大,致密性好,具有优良的缓蚀性能,但是成膜速度慢,若不完整,会造成局部损失;MBT 则是通过直接吸附在铜表面阻止铜的腐蚀,吸附速度快,一般不会造成局部损失。因此,当两者共存于一个体系时,能相互促进界面作用,形成多元保护膜,从而产生优良的协同效应。

苯并三唑和 8-羟基喹啉对 3% (质量浓度) NaCl 溶液中的铜腐蚀具有缓蚀协同效应^[21]。原因就是 8-羟基喹啉可与腐蚀产生的 Cu²⁺ 发生配位作用,形成 [Cu(O)-OC₉H₆C] 络合膜,可作为 [Cu(Ñ)BTA] 保护膜缺陷处的补添剂,在金属表面形成更为致密的保护膜,增加对金属的保护能力。

在无机缓蚀剂方面,国内外对于溴冷机中使用的缓蚀剂进行了大量研究,并发现 Li₂MoO₄、Li₂CrO₄、Li₂NO₃、C₆H₄N₃HLi₆(Mo₇O₂₄)·12H₂O 和 Na₂B₄O₇ 等复配使用具有较好的缓蚀效果。通过对铜缓蚀剂的复配研究,可以充分发挥各种缓蚀剂的协同作用,对降低缓蚀剂用量,提高缓蚀效率都有重要的意义。

2.3 结束语

近年来,铜及铜合金缓蚀剂的研究取得了很大成就,开发出一系列缓蚀剂,具有很好的缓蚀效果。缓蚀剂的研究应朝着缓蚀效率高、废液易处理、无公害、使用范围广等方向发展,并着眼于以下四个方面。

(1) 在现有缓蚀剂中加入稀土、无机盐类、有机酸等添加剂,进行复配并产生协同效应,以提高其缓蚀效率。

(2) 利用现有缓蚀剂品种,研究缓蚀剂之间的协同缓蚀机理,以提高缓蚀效果和减少使用量。

(3) 进一步认识 SAMs 的成膜机制,寻找在更宽范围内能稳定、牢固的 SAMs,降低“针孔”或“倒塌”缺陷,提高防蚀能力。

(4) 加强缓蚀剂的无毒化研究,以减少对环境和生态造成的不良影响。

参考文献

[1] 张天胜,张浩,高红,缓蚀剂 [M],北京:化学工业出版社,2008.