

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

徐群杰^{1*}, 周国定¹, 王会峰², 蔡文斌^{1,2}

(1. 上海电力学院能源与环境工程学院, 国家电力公司热力设备腐蚀与防护重点实验室, 上海 200090;

2 复旦大学化学系, 上海 200433)

摘要: 应用交流阻抗法和极化曲线法, 研究了两种环境友好型水处理药剂, 即聚天冬氨酸 (PASP) 和钨酸钠的单一配方及其复配对白铜 (B10) 在 3% NaCl 溶液中的缓蚀效果. 研究表明: 单一聚天冬氨酸或钨酸钠配方对 B10 均具有一定的缓蚀效果, 其中聚天冬氨酸以浓度为 40 mg/L, 钨酸钠以浓度为 60 mg/L 时的缓蚀效果最佳. 总浓度为 40 mg/L 的两者复配具有更加明显的缓蚀效果并显示出协同效应, 其中以聚天冬氨酸与钨酸钠配比为 3:1 的缓蚀效果最佳.

关键词: 聚天冬氨酸; 钨酸钠; 白铜 B10; 缓蚀剂; 交流阻抗

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

研发金属缓蚀剂是以高效绿色环保为主要目标. 钨酸盐因其毒性低, 对环境、人体和作物几乎没有危害, 也不引起微生物滋生, 属环境友好型缓蚀剂, 已引起人们的广泛兴趣^[1-6]. 但单一使用钨酸盐其缓蚀效率还不够高, 而且用量较大, 对此可利用不同缓蚀剂之复配来提高缓蚀效率. 聚天冬氨酸 (PASP) 是新近发现的一种绿色水处理药剂^[7-8], 具有优异的阻垢分散性能和良好的可生物降解性, 以其作为阻垢剂方面的研究与应用已受到各方面的重视, 但有关它的缓蚀性能研究还不多^[9], 特别是用于白铜 (B10) 缓蚀剂的研究国内外还未见报道. 本文试将钨酸钠和聚天冬氨酸这两种环境友好型水处理药剂相结合, 初步研究其单一及复合的配方对白铜 (B10) 在 3% NaCl 溶液中的缓蚀作用, 并优化其最佳的缓蚀剂配方.

1 实验

交流阻抗和极化曲线测试: PARC M283 恒电位仪, PARC 1025 频谱分析仪, 配套软件为 PARC M398, PARC M352, 阻抗测试频率范围 0.05 Hz ~

100 kHz, 激励信号峰值 5 mV. 极化曲线测试扫描速率 1 mV/s

电极制备: B10 电极用环氧树脂密封, 面积 1 cm², 测量前电极表面经金相砂纸逐级打磨抛光, 无水乙醇除油, 去离子水冲洗干净后放入电解池. 三电极体系, 工作电极为 B10 电极; 铂电极作辅助电极; 参比电极是双液接饱和甘汞电极.

试剂: 实验药品均为分析纯, 溶液用去离子水配制.

交流阻抗和极化曲线实验均是先将 B10 电极浸入含一定浓度缓蚀剂的 3% NaCl 溶液中, 经浸泡 1h 后再于开路电位下测其阻抗谱图或在给定电位范围内测定极化曲线.

2 结果与讨论

2.1 单一 PASP 和 Na₂WO₄ 对 B10 的缓蚀效果

图 1 为 B10 电极分别浸入含有不同浓度 PASP 的 3% NaCl 溶液中经 1h 后测得的 Bode 图谱. 鉴于该体系的阻抗谱图均属同一类型, 故可根据低频

收稿日期: 2005-09-12, 修订日期: 2005-10-04 * 通讯作者: (86-21) 65700719, E-mail: xuqunjie@shiep.edu.cn

国家自然科学基金 (20446009), 上海市青年科技启明星 (02QF14022), 上海市曙光计划 (04SG55), 上海市重点学科建设项目 (P1304), 上海市教委重点培育学科资助

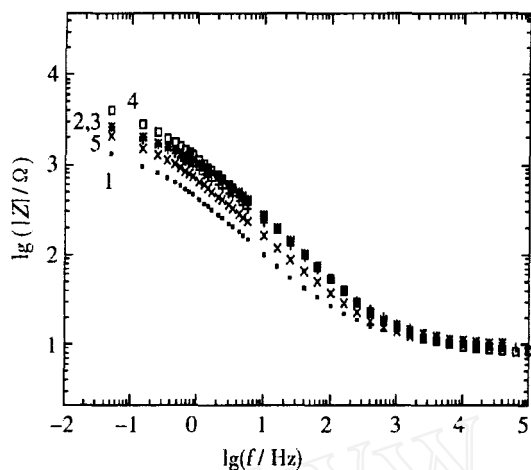


图 1 B10电极分别浸入含有不同浓度 PASP 的 3% NaCl 溶液中经 1 h 后的 Bode 图

Fig 1 Bode plots of the B10 electrodes immersed in 3% NaCl solution with different concentrations of PASP
PASP concentration/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$: 1) B lank, 2) 20, 3) 50, 4) 40, 5) 60

阻抗值的高低来判断缓蚀剂性能,即阻抗值越大说明其对金属的缓蚀效果越好^[10]。图 1 示出其于低频处显示的阻抗因 PASP 浓度的变化而不同,而且含有不同浓度 PASP 的各曲线阻抗均比未添加 PASP (曲线 1) 的阻抗高,可见 PASP 的存在对 B10 起到了一定的缓蚀作用,或者说 B10 的耐蚀性能增加;增加 PASP 的浓度至 40 mg/L 时,其对应的阻抗值也明显上升并达到最大,说明此时缓蚀效果最好, B10 表现出来的耐蚀性能最佳;继续增加 PASP 浓度至 50 或 60 mg/L,阻抗值反而有所下降,即 B10 耐蚀性能降低,这可能是缓蚀剂的浓度极值现象^[11]所引起的。

图 2 为 B10 电极分别浸入含有不同浓度钨酸钠的 3% NaCl 溶液中经 1 h 后测得的 Bode 图谱。如图可见,各曲线的变化规律与图 1 均相似,当 Na_2WO_4 的浓度增至 60 mg/L 时,对应的阻抗值明显增大,表明此时的缓蚀效果,从而也是 B10 的耐蚀性能较好。

2 2 PASP 和钨酸钠复配对 B10 的缓蚀效果

以上表明,虽然与不添加缓蚀剂的空白试验相比,单一聚天冬氨酸或单一钨酸钠对 B10 的缓蚀性能均有提高,但效果还不臻理想。为此本文尝试以 PASP 与 Na_2WO_4 复配 B10 缓蚀剂,并参照浓度

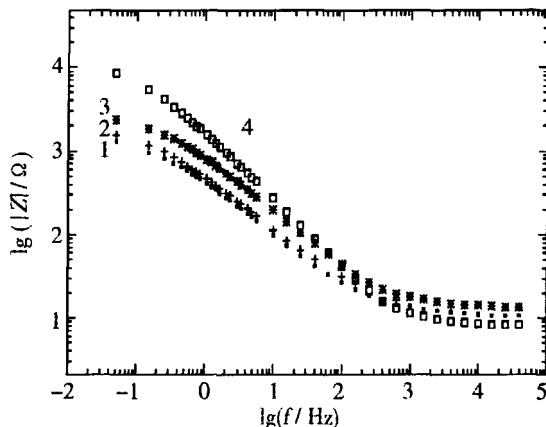


图 2 B10 电极分别浸入在含有不同浓度 Na_2WO_4 的 3% NaCl 溶液中经 1 h 后测定的 Bode 图谱

Fig 2 Bode plots of the B10 electrodes immersed in 3% NaCl solution after 1 h with different concentrations of Na_2WO_4
 Na_2WO_4 concentration/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$: 1) B lank, 2) 20, 3) 40, 4) 60

为 40 mg/L 的单一 PASP 缓蚀效果最好,选择两者总浓度为 40 mg/L 按不同比例进行复配,结果发现,当 $[\text{PASP}]$ $[\text{Na}_2\text{WO}_4]$ 以 3:1 复配时缓蚀效果最佳。图 3 示出,由复配得到的阻抗值比空白及单一配方的都有明显增加,约大 2 个数量级,可见复配对 B10 缓蚀作用显著而且具有缓蚀协同效应。

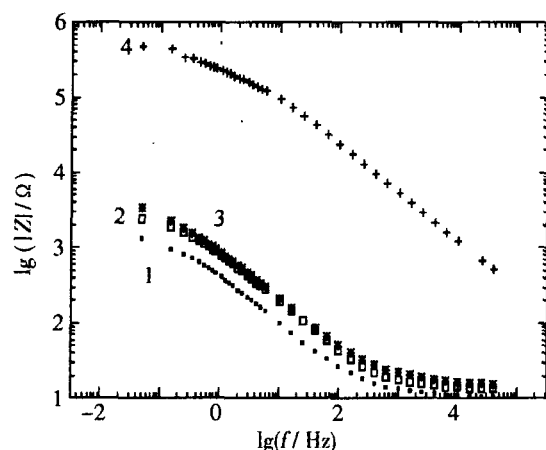


图 3 B10 电极浸入在含不同缓蚀剂的 3% NaCl 中经 1 h 后的 Bode 图

Fig 3 Bode plots of the B10 electrodes immersed in 3% NaCl solution after 1 h with various inhibitors
1) B lank, 2) 40 mg/L Na_2WO_4 ,
3) 40 mg/L PASP,
4) 30 mg/L PASP + 10 mg/L Na_2WO_4

2 3 极化曲线法对 B10 缓蚀性能的研究

图 4 给出白铜 (B10) 电极在含有不同缓蚀剂的 3 % NaCl 溶液中经浸泡 1 h 后测得的极化曲线. 表 1 列出各试验体系的腐蚀电位和腐蚀电流密度. 如表, 与空白试验比较, 尽管白铜 (B10) 在 3 % NaCl 溶液中的腐蚀电流于加入 40 mg/L 的 Na_2WO_4 或 40 mg/L PASP 后均有不同程度的降低, 但比起由 30 mg/L PASP + 10 mg/L Na_2WO_4 复配的缓蚀剂, 后者的腐蚀电流更是大幅度明显降低 (仅为 $0.08 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), 可见复配对 3 % NaCl 溶液中的白铜 (B10) 具有明显的缓蚀效果, 而且表现出缓蚀协同效应. 这一结果和应用交流阻抗法得出的结论相一致. 另从图 4 极化曲线也可看出, 聚天冬氨酸及钨酸钠复配后其阴极极化和阳极极化均受到抑

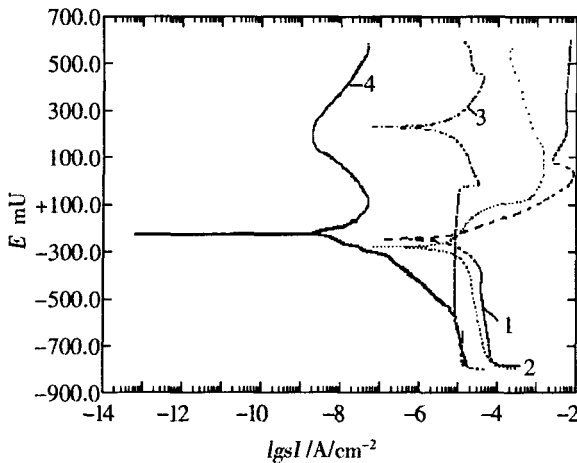


图 4 B10 电极浸入在含不同缓蚀剂的 3 % NaCl 中经 1 h 后的极化曲线

Fig 4 Potentiodynamic polarization curves of the B10 electrodes immersed in 3% NaCl solution after 1h with various inhibitors 1) blank, 2) 40 mg/L Na_2WO_4 , 3) 40 mg/L PASP, 4) 30 mg/L PASP + 10 mg/L Na_2WO_4

表 1 白铜 (B10) 在含不同缓蚀剂的 3 % NaCl 中浸泡 1 h 后的腐蚀电位和腐蚀电流

Tab 1 Electrochemical parameters of the B10 electrodes immersed in 3% NaCl solution after 1 h with various inhibitors

inhibitors	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
Blank	-239.8	24.7
$[\text{Na}_2\text{WO}_4] = 40 \text{ mg/L}$	-291.8	15.1
$[\text{PASP}] = 40 \text{ mg/L}$	273.4	0.8
$30 \text{ mg/L PASP} + 10 \text{ mg/L Na}_2\text{WO}_4$	-213.6	0.1

制, 说明复配缓蚀剂对 B10 的作用机理是混合型缓蚀剂. 其中, 钨酸钠为阴极型缓蚀剂, 聚天冬氨酸为阳极型缓蚀剂.

4 结 论

1) 单一聚天冬氨酸和单一钨酸钠对白铜 (B10) 均具有一定的缓蚀效果, 其中聚天冬氨酸在浓度为 40 mg/L 时, 钨酸钠在浓度为 60 mg/L 时缓蚀效果最佳.

2) 将聚天冬氨酸与钨酸钠以 3 : 1 复配, 总浓度为 40 mg/L 时, 对 B10 表现出明显的缓蚀效果且具有缓蚀协同效应.

3) 聚天冬氨酸与钨酸钠复配对 B10 的缓蚀显示为混合型缓蚀剂.

参考文献 (References):

[1] XU Qun-jie (徐群杰). Study of tungstate and benzotriazole derivatives as inhibitors for copper corrosion by photoelectrochemical and SERS methods [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2000.

[2] Li Yan (李燕), LU Zhu (陆柱). Research progress of inhibition mechanism of tungstate [J]. Materials Protection (in Chinese), 2003, 33 (19): 29-31.

[3] Kader J M A E, Warraky A A E, Aziz A M A E. Corrosion inhibition of mild steel by sodium tungstate in neutral solution I Behavior in distilled water [J]. Br Coms J., 1998, 33 (2): 139 ~ 144.

[4] XU Qun-jie (徐群杰) ZHOU Guo-ding (周国定), LU Zhu (陆柱), et al. Study of the complex of tungstate and benzotriazole inhibitor for copper corrosion by photoelectrochemical and SERS methods [J]. Acta Chimica Sinica, 2001, 59 (6), 950 ~ 955.

[5] XU Qun-jie (徐群杰), LU Zhu (陆柱), ZHOU Guo-ding (周国定). Complex of tungstate and BTA as an inhibitor for carbon-steel corrosion [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2003, 29 (5): 493 ~ 495.

[6] XU Qun-jie (徐群杰), LU Xiao-hua (刘小华), LU Yue-li (刘月丽). Inhibition study of complex of Na_2WO_4 and BTA for copper corrosion [J], Corrosion & Protection (in Chinese), 2001, 22 (10): 424 ~ 425.

[7] XU Er-cang (徐二仓), HAN Bai-ping (韩柏平), WU Yong-hua (吴永华). Summary of polyaspartic acid and

- scale and corrosion inhibition behaviors [J]. Jiangsu Chemical Industry, 2003 31 (4): 23 ~ 25 (in Chinese).
- [8] HUO Yu-ning (霍宇凝), ZHAO Yan (赵岩), LU Zhu (陆柱). Research on scale inhibition of combination of polyaspartic acid and oxidized starch [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2001, 27 (4): 385 ~ 389.
- [9] XU Qun-jie (徐群杰), DONG Kong-xiang (董孔祥), ZHOU Guo-ding (周国定). Study of the complex of PASP and tungstate as inhibitor for copper corrosion in simulated cooled water [J]. Corrosion & Protection, 2005, 26 (10): 415 ~ 417 (in Chinese).
- [10] Zhou G D, Ma Z C, Tong R T, et al. Corrosion inhibition of copper with benzotriazole in a 3% NaCl solution [J]. Bulletin of Electrochemistry, 1991, 7 (2): 60 ~ 65.
- [11] Wang Jia (王佳), Cao Chu-nan (曹楚南). Anodic desorption of inhibitors: IV. Inhibitor-concentration-dependent extreme behavior [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection [J]. 1996, 16 (1): 15 ~ 19.

The Complex of PASP and Tungstate as Inhibitors of Cupronickel B10 s Corrosion in 3% NaCl Solution

XU Qun-jie^{*1}, ZHOU Guo-ding¹, WANG Hui-feng², CAI Wen-bin^{1,2}

(1. Key Lab of State Power Corporation of China for Corrosion and Protection of Thermal Power Equipment, School of Thermal Power and Environmental Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China,

2. Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: AC impedance and polarization curve measurements were conducted to study the effects of environment-friendly inhibitors PASP, Na_2WO_4 and their complexes on the corrosion of cupronickel B10 in 3% NaCl solution. The results indicate that PASP or Na_2WO_4 alone does inhibit the corrosion of B10, and most effective concentrations are 40 mg/L and 60 mg/L for PASP and Na_2WO_4 , respectively. With the total concentration of 40 mg/L for the complex inhibitors, the optimum complex ratio of PASP to Na_2WO_4 was 3:1. The complex of such a combination showed a significantly synergetic inhibition effect on the corrosion of B10.

Key words: PASP, Sodium tungstate, B10, Inhibitor, AC impedance