

三种铜缓蚀剂抗H₂S腐蚀性能研究

万红敬, 黄红军, 胡建伟, 王晓梅, 李志广

(军械工程学院基础部, 石家庄 050003)

摘要: 研究了BTA, MBI, MBT等3种铜缓蚀剂在H₂S环境中的缓蚀性能, 采用量子化学研究方法对实验结果进行了分析, 研究了苯三唑在铜表面所形成的配合物保护膜稳定性。结果表明, MBT抗H₂S腐蚀性能较差, BTA是铜及其合金在H₂S环境中理想的接触缓蚀剂和气相缓蚀剂。

关键词: 缓蚀剂; 铜; H₂S; 量子化学

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2013.05.010

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)05-0047-05

Anti-H₂S Corrosion Properties of Three Copper Corrosion Inhibitors

WAN Hong-jing, HUANG Hong-jun, HU Jian-wei, WANG Xiao-mei, LI Zhi-guang

(Department of Basic Courses, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: The existence of H₂S in environment is one of the factors causing discoloration of Cu. The inhibition of BTA, MBI, MBT, and the stability of BTA - Cu protection layer in H₂S atmosphere were investigated. The experimental results were analyzed by quantum chemistry calculation method. Results indicated that BTA is a perfect corrosion inhibitor for Cu in H₂S environment while the performance of MBT is discontented.

Key words: corrosion inhibitor; copper; H₂S; quantum chemistry

大气中的H₂S是导致金属腐蚀的重要因素之一^[1], 关于铜在H₂S环境中引起的腐蚀现象及其所造成的损失屡见不鲜^[2-5]。铜及铜合金广泛应用于电子设备以及结构材料中, 在我军的武器装备中含铜元件非常多, 在环境污染越来越严重的情况下, 发生H₂S腐蚀的几率也越来越大, 因此研究铜缓蚀剂在H₂S环境中的缓蚀行为具有重要意义。

苯并三氮唑(BTA)及巯基取代的杂环化合物,

如2-巯基苯并咪唑(MBI)和2-巯基苯并噻唑(MBT), 都是铜金属优良的缓蚀剂。研究者们对上述3种铜缓蚀剂在不同液相介质中的缓蚀行为进行了深入研究^[6-9], 但对于上述3种缓蚀剂在H₂S气体腐蚀介质中的缓蚀性能则鲜有报道。文中以BTA, MBI和MBT为研究对象, 测试了上述3种铜缓蚀剂在H₂S环境中的接触缓蚀性能和气相缓蚀性能, 采用量子化学研究方法对实验结果进行了分析, 研究了苯三唑在

收稿日期: 2013-05-13

基金项目: 军械工程学院科研基金

作者简介: 万红敬(1973—), 女, 河北涿州人, 硕士, 讲师, 主要从事功能材料研究。

铜表面所形成的配合物保护膜稳定性。

1 实验

1.1 试剂

苯并三氮唑(BTA), 2-巯基苯并咪唑(MBI), 2-巯基苯并噻唑(MBT), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 均为C.R.级化学试剂。

1.2 方法

金属试片的准备:将铜片(30 mm × 60 mm)用240#, 600#, 800#砂纸逐级打磨,然后用无水乙醇清洁表面并干燥。

H_2S 氛围的产生:配制 $0.0020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 和 $0.0025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 的溶液,各取一定体积的溶液注入到干燥器底部,实验中 H_2S 氛围浓度为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

接触预膜:将铜试片放入质量浓度为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的缓蚀剂溶液中,在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下预膜 5 h,取出晾干后进行

抗 H_2S 性能测试。

气相预膜:将铜试片放入含有 1.0 g 缓蚀剂,体积为 1 L 的密闭空间中,试片与缓蚀剂不接触,在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下预膜 5 h。

抗 H_2S 腐蚀性能测试:将预膜后的铜试片垂直立于干燥器隔板上,向干燥器底部注入 Na_2S 和 KH_2PO_4 溶液后迅速将盖子盖上,防止 H_2S 泄漏。观察金属试片在 H_2S 环境中随时间的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 接触预膜抗 H_2S 腐蚀性能

BTA, MBI, MBT 等 3 种缓蚀剂在 Na_2S 溶液或盐雾试验中对铜均具有良好的缓蚀效果,但 H_2S 氛围与上述 2 种实验条件相比则更为严酷。为了研究 3 种缓蚀剂在 H_2S 氛围中的缓蚀性能,设计以下实验,结果见表 1。空白对照实验中紫铜金属试片在 H_2S 环境中颜色的变化过程如图 1 所示,12 h 后金属试片的腐蚀形貌如图 2 所示。

表 1 3 种缓蚀剂在 H_2S 氛围中的缓蚀性能(接触预膜)

Table 1 Corrosion inhibition property of BTA, MBI, MBT in H_2S atmosphere

试片	缓蚀剂	试片在 H_2S 环境中变化情况				质量增重率/%
		10 min	20 min	30 min	12 h	
紫铜	BTA	不变色	不变色	不变色	灰色	0.11
	MBI	预膜过程已变色,实验过程中被腐蚀为灰色				0.22
	MBT	预膜过程已变色,实验过程中被腐蚀为灰色				0.37
	空白对照	棕色	紫色	蓝色	灰色	0.18
黄铜	BTA	不变色	不变色	不变色	轻微变色	0.05
	MBI	预膜过程颜色加深,实验过程中颜色未进一步发生变化				0.13
	MBT	预膜过程颜色加深,实验过程中颜色未进一步发生变化				0.16
	空白对照	不变色	不变色	不变色	棕色	0.06

实验中采用 2 种铜金属试片,紫铜为纯铜,黄铜为合金铜。实验表明,黄铜抗 H_2S 腐蚀性能明显好于紫铜。未经缓蚀剂预膜的紫铜金属试片在 H_2S 环境中依次出现了从棕色到紫色到蓝色再到灰色的颜色变化过程,该过程对应着试片表面 CuS 膜由薄到厚的增长过程。实验中发现,金属试片在 MBI 和 MBT 缓蚀剂溶液中预膜过程中已发生变色现象,失去了金属光泽。这是因为试剂中的巯基与试片发生

了化学反应,但被二者预膜过的黄铜试片在 H_2S 环境中颜色未进一步发生变化,说明预膜过程中缓蚀剂分子在金属表面形成了一层稳定的保护层。经 BTA 预膜的黄铜和紫铜金属试片在 H_2S 环境中具有良好的抗变色性能,在严酷的实验条件下(居民区大气中 H_2S 极限含量应 $\leq 0.01 \text{ mg}/\text{m}^3$,该实验 H_2S 氛围浓度为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),黄铜试片产生了轻微变色现象,但未失去金属光泽,紫铜的变色速率明显小于空白

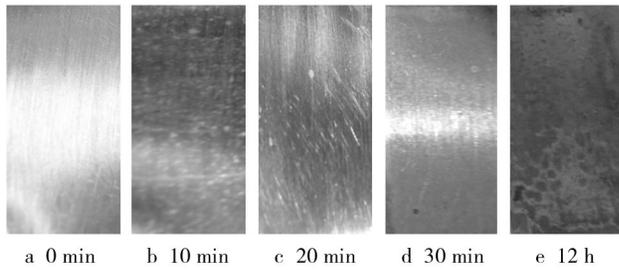


图1 紫铜金属试片在H₂S环境中颜色的变化过程

Fig. 1 The color change process of the red copper sheet in H₂S environment

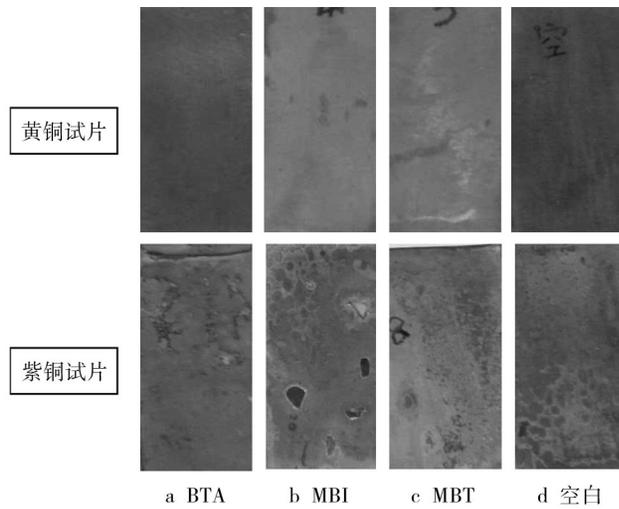


图2 H₂S环境中12 h后金属试片的腐蚀形貌

Fig. 2 Appearance of the copper sheet after 12h in H₂S environment

对照实验。

金属试片的质量增重主要由CuS产生。MBI和MBT实验的质量增重率高于空白对照实验,是因为二者在水中的溶解度较小,除了因为H₂S与铜反应生成CuS附着在金属试片表面导致增重,还有少量未溶解的缓蚀剂分子也附着在金属表面。BTA实验中金属试片的质量增重率小于空白对照实验。实验结果表明,经过接触预膜,BTA,MBI,MBT等3种铜缓蚀剂均可在金属表面形成保护层,有效抵抗H₂S气体的侵蚀,但BTA在金属表面形成的保护层肉眼不可见,未影响金属表面状态,是一种更为理想的缓蚀剂。比较而言,MBT的缓蚀性能较差。

为了进一步增强BTA缓蚀剂抗H₂S腐蚀性能,研究了其在不同pH值条件下的缓蚀行为。通过滴

加HCl或NaOH溶液,调节BTA缓蚀剂溶液的pH值分别为5和9,然后将金属试片置于缓蚀剂中预膜,测试其抗H₂S腐蚀性能。结果表明,经碱性BTA溶液预膜的金属试片抗H₂S腐蚀性能明显优于酸性及中性条件,说明碱性条件有利于BTA-Cu稳定保护膜的形成。

2.2 气相预膜抗H₂S腐蚀性能

为了研究BTA,MBI,MBT作为气相缓蚀剂抗H₂S腐蚀性能,采用气相预膜方式,测试预膜后金属试片在H₂S环境中的变化情况,结果见表2。

表2 3种缓蚀剂在H₂S氛围中的缓蚀性能(气相预膜)

Table 2 Corrosion inhibition property of BTA, MBI, MBT in H₂S atmosphere

试片	缓蚀剂	试片在H ₂ S环境中变化情况			
		10 min	20 min	30 min	12 h
紫铜	BTA	不变色	不变色	不变色	灰色
	MBI	棕色	紫色	蓝色	灰色
	MBT	紫色	蓝罗兰色	蓝色	灰色
	空白对照	棕色	紫色	蓝色	灰色
黄铜	BTA	不变色	不变色	不变色	轻微变色
	MBI	不变色	不变色	不变色	棕色
	MBT	不变色	不变色	不变色	棕色
	空白对照	不变色	不变色	不变色	棕色

与接触预膜相比,在MBI和MBT气相预膜过程中,金属试片未发生颜色变化,但在H₂S环境中,试片的颜色变化与空白对照试验一致,未表现出防护优势,经MBT气相预膜的紫铜试片甚至先于空白试片发生变色。这说明二者不适合作为铜金属抗H₂S腐蚀的气相缓蚀剂,可能是因为二者的饱和蒸汽压较低,难以通过挥发在金属表面形成致密的保护膜。经BTA气相预膜的黄铜和紫铜金属试片在H₂S环境中均具有良好的抗变色性能,说明3种缓蚀剂分子中只有BTA是理想的铜金属抗H₂S腐蚀的气相缓蚀剂。

2.3 金属表面BTA-Cu保护膜的稳定性研究

将经BTA气相预膜后的紫铜试片分别采用在空气中放置、蒸馏水或丙酮洗涤的方式去膜,测试去膜后试片在H₂S环境中变化情况,结果见表3。

实验结果表明:经BTA气相成膜后的铜金属试

表3 BTA-Cu保护膜的稳定性

Table 3 Stability of BTA-Cu protection layer

处理方式	试片在H ₂ S环境中变化情况			
	10 min	20 min	30 min	12 h
空气中放置6 h	不变色	不变色	不变色	灰色
蒸馏水浸泡10 min	不变色	不变色	不变色	灰色
蒸馏水超声180 s	不变色	不变色	棕色	灰色
丙酮浸泡10 min	不变色	部分变色	紫色	灰色
丙酮超声180 s	不变色	棕色	紫色	灰色
空白对照	棕色	紫色	蓝色	灰色

片,在空气中放置6 h依然具有良好的抗H₂S腐蚀性能,说明BTA在金属表面所形成的BTA-Cu配合物保护膜在空气中性能稳定。该保护膜在水中稳定,但易被丙酮溶剂破坏,在丙酮中超声180 s即丧失保护性,因此经BTA防护过的含铜金属材料应避免接触此类溶剂。

2.4 量子化学研究

上述实验结果表明:经过接触预膜,3种缓蚀剂均可在铜金属表面与铜结合形成保护膜,有效抵抗H₂S气体的腐蚀,比较而言,MBT的抗H₂S腐蚀性能较差。笔者利用Gaussian03程序的DFT/B3LYP方法,在6-311G水平上对BTA, MBI, MBT分子进行了量子化学计算,得到了3个分子的量子化学参数,3种分子的HOMO轨道和LUMO轨道如图3所示,计算得到的 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 列于表4。

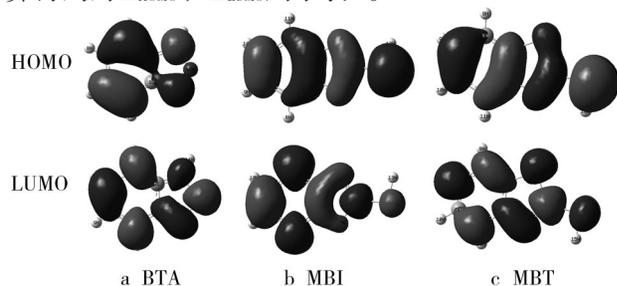


图3 3种缓蚀剂分子前线轨道分布

Fig. 3 Distribution diagram of the frontier molecular orbital of BTA, MBI, and MBT

根据前线分子轨道理论,电子的跃迁是由反应物分子前线轨道之间的相互作用引起的,前线轨道对化学反应起决定性作用。分子的最高占据轨道能量 E_{HOMO} 是分子给电子能力的量度, E_{HOMO} 越高意味着

表4 3种缓蚀剂分子的EHOMO和ELUMO

Table 4 EHOMO and ELUMO of BTA, MBI, and MBT

缓蚀剂	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$
BTA	-6.912	-1.633
MBI	-6.558	-1.225
MBT	-6.639	-1.361

分子供电子到电子受体最低空轨道上的能力越强,分子的最低空轨道能量 E_{LUMO} 越低意味着该分子越容易接受外界电子^[10]。计算结果显示:MBI的 E_{HOMO} 最高,易于供电子到Cu的3d空轨道形成配位键;BTA的 E_{LUMO} 最低,易于接受来自金属表面的电子形成反馈键。二者从不同角度有利于与铜结合形成稳定的保护膜,抗H₂S腐蚀性能要好于MBT。

3 结论

文中研究了BTA, MBI, MBT等3种铜缓蚀剂在H₂S环境中的缓蚀性能,得到以下结论。

1) 作为接触缓蚀剂,3种分子均可在铜金属表面与铜结合形成保护膜,有效抵抗H₂S气体的腐蚀,相对而言MBT性能较差。3种分子中只有BTA可作为气相缓蚀剂有效抵抗H₂S气体的腐蚀,其在金属表面形成BTA-Cu配合物保护膜在空气中性能稳定。

2) 利用量子化学计算方法得到了3种分子的 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 。结果表明,MBI的 E_{HOMO} 最高,易于供电子到Cu的3d空轨道形成配位键,BTA的 E_{LUMO} 最低,易于接受来自金属表面的电子形成反馈键。二者从不同角度有利于与铜结合形成稳定的保护膜,抗H₂S腐蚀性能要好于MBT,与实验结果一致。

参考文献:

- [1] 张际标,苏志欢,张才学,等.景观锚链的近海大气腐蚀调查研究[J].装备环境工程,2007,4(5):30-34.
- [2] 李兴,郭军科.35 kV室内变电站铜材腐蚀的原因分析与对策[J].腐蚀与防护,2004,25(3):13-14.
- [3] 何颖.彩电部品硫化氢试验新方法[J].电子标准化与质量,1999(4):30-33.
- [4] 沈大娟,梁宏刚,孔祥山.中国钱币博物馆部分陈列银币、铜币的腐蚀产物及成因研究[J].文物保护与考古科学,2008,20(1):33-41.
- [5] 张志军,张志远.重度腐蚀环境下智能卡件的防护[J].设

- 备管理与维修,2009(12):36—37.
- [6] 付占达,芮玉兰,周坤.含盐体系中有有机铜缓蚀剂及缓蚀机理研究进展[J].化工生产与技术,2007,14(1):38—42.
- [7] 方景礼,方欣.金属表面配合物保护膜述评—铜及铜合金的防变色配合物膜[J].材料保护,2007,40(11):76—80.
- [8] 何俊,于萍,罗运柏.铜缓蚀剂的研究现状与进展[J].材料保护,2006,39(4):42—47.
- [9] 吕雪飞,甘树坤.化学处理液中的La及BTA对铜合金表面性能的影响[J].表面技术,2012,41(5):70—72.
- [10] 邢红忠,李伟.改性咪唑啉缓蚀剂抗H₂S/CO₂腐蚀性能研究[J].全面腐蚀控制,2012,26(12):40—44.

(上接第46页)

加热CFD计算相关资料的基础上,建立了缝隙气动加热计算模型,选用了具有二阶精度的计算格式,所有计算网格均进行了网格无关性验证,固体壁面附近网格最小尺寸达到了0.001 mm,从而最大程度上保证了计算结果的可靠性。尽管如此,问题的复杂性决定了各计算结果的精度仍需进一步探讨与验证,但计算结果基本可以作为定性认识缝隙气动加热规律的依据。通过陶瓷防热瓦间缝隙气动加热数值计算可以得出以下结论。

1) 缝隙内部热流分布基本呈“U”形状态,缝隙迎风侧壁与背风侧壁热流基本对称,缝隙迎风侧壁热流略高于背风侧壁,这主要是由缝隙的狭窄性决定的。

2) 相比缝隙底部,缝隙顶部流动较为剧烈,流速相对较大,因此除缝隙底部流动“滞止”区以导热为主要传热机制外,缝隙中部及顶部流动分离及涡流区以对流换热为主要传热机制。同时,缝隙内部流动速度分布状况也决定了缝隙内部热流分布随缝隙深度增加而减小的规律。

3) 来流马赫数与缝隙内部热流分布呈负相关关系,而来流攻角、倒角半径、缝隙宽度、缝隙台阶与缝隙内部热流分布呈正相关关系。

4) 缝隙气动加热产生的最大热流位置在倒角处,而且随着缝隙宽度的增大,该最大热流位置沿着缝隙侧壁有向缝隙深处转移的趋势。

5) 缝隙内部大部分区域处于低热流区,而且该低热流区随着来流马赫数的增大而增大,随着来流攻角的增大而减小。

参考文献:

- [1] 秦强,蒋军亮.金属TPS蜂窝盖板的热诱导变形计算[J].装备环境工程,2011,8(3):34—37.
- [2] 任青梅,刘一鸣,成竹,等.热防护系统热真空模拟试验技术[J].装备环境工程,2009,6(6):64—68.
- [3] 张鲁明.航天飞机空气动力学分析[M].北京:国防工业出版社,2009.
- [4] JOHNSON C B.Heat Transfer Data to Cavities Between Simulated RSI Tiles at Mach 8,CR-128770[R].NASA,1973.
- [5] FOSTER T F, LOCKMAN W K, GRIFALL W J. Thermal Protection System Gap Heating Rates of the Rockwell International Flat Plate Heat Transfer Model (OH2A/OH2B), CR-134077[R].NASA,1973.
- [6] THROCKMORTON D A. Heat Transfer to surface and Gaps of RSI Tile Arrays in Turbulent Flow at Mach 10.3, TM X-71945[R].NASA,1973.
- [7] CHRISTENSEN H E, KIPP H W. Data Correlation and Analysis of Arc Tunnel and Wind Tunnel Tests of RSI Joins and Gaps Volume I—Technical Report, CR-134345[R].NASA,1974.
- [8] DUNAVANT J C, THROCKMORTON D A. Aerodynamic Heat Transfer to RSI Tile Surfaces and Gap Intersections[J].Spacecraft&Rockets,1974,11(6):437—440.
- [9] THROCKMORTON D A. Pressure Gradient Effects on Heat Transfer to Reusable Surface Insulation Tile-Array Gaps, TND-7939[R].NASA,1975.
- [10] 童秉纲.航天飞机防热瓦缝隙气动加热的讨论[J].气动实验与测量控制,1990,4(4):1—7.
- [11] 唐贵明.狭窄缝隙内的热流分布实验研究[J].流体力学实验与测量,2000,14(4):1—6.
- [12] 唐功跃.缝隙流动分析及其热环境的工程计算[J].中国空间科学技术,1996,(6):1—7.