Vol. 33 No. 11 Nov. 2010

文章编号:1000-582X(2010)11-089-07

# 酸介质中三氮唑-苯胺化合物 在 Q235 钢表面的吸附及其缓蚀作用

陶志华1,张胜涛1,李伟华2,侯保荣2

(1. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044; 2. 中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071)

摘 要:采用动电位极化、交流阻抗、失重测试等方法研究了一种新合成的三氮唑-苯胺化合物 (DOT)在 1 mol/L HCl 中对 Q235 钢的缓蚀性能,其腐蚀形貌用电子显微镜进行观察,结合吸附热力学和动力学,讨论其缓蚀机理。结果表明,在酸溶液中,DOT 能同时抑制碳钢腐蚀的阴、阳极反应过程,是一种优异的混合型缓蚀剂,其浓度为 0.001 mol/L 时缓蚀效率可达 96%以上。吸附热力学表明 DOT 在碳钢表面上的吸附过程为放热过程,其在碳钢表面的吸附服从 Langmuir 等温式,属于物理和化学吸附。

关键词:腐蚀;吸附;电化学阻抗谱;盐酸;失重实验

中图分类号:TG174.42

文献标志码:A

# Adsorption and corrosion inhibition behavior of mild steel by one derivative of triazole-phenylamide in acid solution

TAO Zhi-hua<sup>1</sup>, ZHANG Sheng-tao<sup>1</sup>, LI Wei-hua<sup>2</sup>, HOU Bao-rong<sup>2</sup>

- (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China;
- 2. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong 266071, P. R. China)

Abstract: A new triazole-phenylamide derivative (DOT) is synthesized and its inhibiting action on the corrosion of mild steel in 1 mol/L HCl solution is investigated by means of potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and weight loss measurements. Thermodynamic and kinetic parameters are calculated and discussed. Then the surface morphology is studied by scanning electron microscopy (SEM). Results show that DOT strongly inhibits the corrosion of Q235. The inhibition efficiency of 0.001 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup> DOT is more than 96%. Polarization curves indicate that the DOT acts as a mixed-type inhibitor, the cathodic and anodic processes of corrosion are suppressed. Thermodynamic and kinetic parameters are obtained from weight loss of the different experimental temperatures, which suggests that at different temperatures (298  $\sim$  333 K) the adsorption of DOT on metal surface obey Langmuir adsorption isotherm model. The adsorption processes are exothermic reaction and belong to chemisorption and physisorption.

**Key words:** corrosion; adsorption; electrochemical impedance spectroscopy; hydrochloric acid; weight loss experiments

收稿日期:2010-06-05

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2008AA09Z31); 重庆市工程技术研究中心建设资助项目(STC2009CB5014)

作者简介:陶志华(1978-),男,重庆大学博士研究生,主要从事电化学腐蚀与防护工程研究。 张胜涛(联系人),男,重庆大学教授,博士生导师,(E-mail) stzhang@cqu. edu. cn。 酸洗缓蚀剂被广泛应用到换热设备、传热设备及冷却设备等水垢清洗和表面处理行业,其对减少清洗过程事故的发生,降低酸对设备的侵蚀程度有实际而重要的意义。三氮唑化合物作为一类高效缓蚀剂,目前国内外研究较多[1-3],尤其是有关含氮杂环化合物的腐蚀抑制作用在文献中已经进行了广泛的报道[4-7]:缓蚀剂有机分子中如果含有电负性较大的原子,如O、N、S、P等原子,不饱和键或者大共轭体系,一般来说都具有较好的缓蚀效果。但是对三氮唑类缓蚀剂的吸附缓蚀机理尚存争议,对此,笔者拟通过吸附热力学和动力学参数的引入,结合电化学测试方法对一种新合成的三氮唑类缓蚀剂吸附作用机理进行深入研究,以期能从吸附热力学上更好地理解该类化合物的作用机制。

# 1 实验方法

本工作合成了一种新型三氮唑-苯胺类化合物 (DOT): 1-[1-苯胺硫化碳-1-(4-叔丁基甲酰基)甲基]-1,2,4-三唑,浅黄色晶体,产率 83%, m. p.  $153\sim 155$  °C,  $^1$ H NMR (CDCl $_3$ , 600 MHz)  $\delta$ : 1.38 (s, 9H, (CH $_3$ ) $_3$ ),  $6.80\sim 7.70$  (m, 5H, ArH), 7.42 (s, 1H, NH), 8.42 (s, 1H, TrH), 8.13 (s, 1H, TrH), 12.10 (s, 1H, CHTr); IR (KBr)  $\nu$ : 2998 (C=H), 1715 (C=O), 1129 (C=S), 3433 (N=H), 1501 (C=N) cm $^{-1}$ ; MS (ESI) m/z: 135, 108, 91, 77, 51; 168, 85, 57, 41. Anal. Calcd for  $C_{15}$   $H_{18}$   $N_4$  OS:  $C_3$  59. 63,  $H_3$  6. 00,  $C_4$  18. 108 75. 108 76. 108 77. 118 77. 118 78. 118 79. 1

图 1 1-[1-苯胺硫化碳-1-(4-叔丁基甲酰基)甲基]-1,2,4-三唑的分子结构

实验材料为 Q235 钢,其主要成分为:w(C) = 0.330%,w(S) = 0.063%,w(Mn) = 0.530%,w(S) = 0.031%,w(P) = 0.009%,余量为 Fe。失重实验用 Q235 试样尺寸为 30 mm×15 mm×15 mm,腐蚀介质为 1 mol/L HCl 溶液。试片经乙醇、丙酮清洗后,吹干称重,备用。试片全浸于腐蚀介质中 3 h,实验环境温度分别为 298、308、318 和 333 K,试样腐蚀后经清水冲洗,吹干,在测量精度为 1 mg 的分析天平上称重,记录失重数据。

电化学测试在 PARSTAT2273 电化学工作站

上进行,采用传统的三电极体系,工作电极以环氧树脂封装,露出  $1 \text{ cm}^2$ 的有效工作面,辅助电极为Pt 电极,参比电极为饱和甘汞(SCE)电极。试验前工作电极依次用  $100^{\sharp}$ 、 $400^{\sharp}$ 、 $800^{\sharp}$ 、 $1000^{\sharp}$ 、 $1200^{\sharp}$ 水洗砂纸打磨呈镜面光亮并用丙酮清洗。电化学测试环境温度为 298 K。电化学阻抗测量(EIS)采用正弦波激励信号,振幅为 10 mV,扫描频率范围  $0.1 \sim 10 \text{ MHz}$ ,极 化曲 线 扫 描 速率为 0.5 mV/s,扫描范围为 $-250 \sim 250 \text{ mV}$ (相对于开路电位)。

电化学实验结束后取出试样,在 KYKY2800 型扫描电子显微镜(SEM)下观察其微观腐蚀形貌。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 缓蚀作用

#### 2.1.1 极化曲线分析

图 2 为 Q235 在 1 mol/L HCl 介质中不同浓度 DOT 的极化曲线,经 Tafel 极化拟合得到的腐蚀动力学参数( $I_{corr}$ , $\beta_c$ , $\beta_a$ )和相应的缓蚀效率,结果列于表 1,其缓蚀效率(P)的计算式为

$$P = \frac{I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0} \times 100\%. \tag{1}$$

自腐蚀电流密度通过外推法求得<sup>[8]</sup>, $I_{corr}^{o}$ 、 $I_{corr}$ 分别为不加与加入缓蚀剂时的自腐蚀电流密度。从图 2可以看出,随着缓蚀剂 DOT 浓度的增加,腐蚀电流密度  $I_{corr}$ 逐渐减小,缓蚀效率逐渐升高,当缓蚀剂浓度达到  $10^{-3}$  mol/L 时,缓蚀效率达到 97.9%,显示出良好的缓蚀性能。一般认为只有当自腐蚀电位的变化在 85 mV 以上时才可以认为该缓蚀剂为阴极型或者阳极型<sup>[9]</sup>,本实验获得的自腐蚀电位变化小于15.1 mV,因此可以判定该缓蚀剂为混合型缓蚀剂。

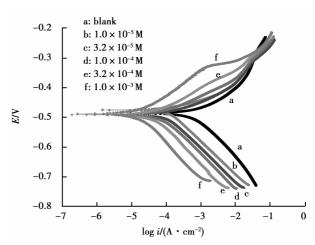


图 2 在 1 mol/L 盐酸中添加不同浓度缓蚀剂的 电化学极化曲线

表 1 碳钢在 1 mol/L 盐酸溶液中的电化学极化曲线参数

缓蚀剂	自腐蚀	$eta_{ ext{c}}$	$eta_{\scriptscriptstyle  m a}$	腐蚀	缓蚀
浓度	电位	$/(mV \cdot$	$/(mV \cdot$	电流	效率
$/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$/\mathrm{mV}$	$dec^{-1}$ )	$dec^{-1}$ )	$/(\mu A \cdot$	/ 1/0
, (11101 12 )	,			$cm^{-2}$ )	
0	-490.2	128.3	78.7	1 012.1	_
$1.0 \times 10^{-5}$	-475.1	123.5	54.1	156.4	84.5
$3.2 \times 10^{-5}$	-491.0	126.7	64.1	145.4	85.6
$1.0 \times 10^{-4}$	-490.9	123.7	62.1	87.6	91.3
$3.2 \times 10^{-4}$	-491.4	129.0	71.4	51.4	94.9
$1.0 \times 10^{-3}$	-487.9	137.3	86.3	21.5	97.9

在缓蚀剂 DOT 浓度为  $10^{-3}$  mol/L 时,阳极腐蚀 电流随电位增加而迅速增大,出现了一个较为平坦的 "腐蚀平台区",可能是由于电位的升高,碳钢溶解的 速度大于缓蚀剂吸附的速度,导致碳钢表面吸附的缓蚀剂分子从活性点脱附,在阳极极化足够大时,被脱附 DOT 所覆盖的金属表面的部分开始溶解,对吸附的缓蚀剂分子从电极表面离开也起到一定的牵动作用,阳极溶解电流密度越大,这种作用越强。

#### 2.1.2 交流阻抗分析(EIS)

碳钢试样在不同浓度 DOT 的 1 mol/L HCl 介质中的 Nyquist 图见图 3。从图中可以看出,添加缓蚀剂后,腐蚀体系的界面阻抗特征发生明显变化,Nyquist 图由高频区代表电荷转移过程的一个大容抗弧,和低频区由 DOT 的吸、脱附过程造成的一个小感抗弧构成。由此采用 2 种等效电路对实验数据进行拟合(图 4),拟合参数列于表 2,其中 R。为参比电极的鲁金毛细管口到被研究的电极之间的溶液电阻, Ret 为转移电阻,其反映了腐蚀电化学反应受到的阻力; Cdl 为界面电容,容抗弧为一个"压抑"的半圆,说明碳钢电极的双电层的阻抗行为与等效电容的阻抗行为并不是完全一致,而有一定的偏离,一般称为"弥散效应"[10],拟合时采用常相位角元件 CPE代替,进一步计算可得 Cdl [11],根据所得的电荷转移电阻计算缓蚀效率其公式为

$$P = \frac{R_{\rm ct} - R_{\rm ct}^{0}}{R_{\rm ct}} \times 100\% \,. \tag{2}$$

从表 2 可以看出,随着缓蚀剂浓度的增加,电荷迁移电阻  $R_{ct}$ 变大,说明 DOT 在 Q235 电极表面的吸附很强,对 Q235 的腐蚀具有明显抑制作用。随着缓蚀剂 DOT 浓度增加,缓蚀效率提高,但 DOT 浓度为  $10^{-3}$  mol/L 时,缓蚀效率达 96.3%;继续增加 DOT 浓度,缓蚀效率无明显变化,这说明  $10^{-3}$  mol/L DOT 可能已使 Q235 表面形成较完整的吸附层,对Q235 起着较好的保护作用。此外,随着缓蚀剂的加入,双电层电容降低,这是因为缓蚀剂在金属表面发生吸附,造成界面层中介电常数很大的水分子被介电常数较小而体积较大的有机缓蚀剂分子取代,因此,双电层电容逐渐减小[12]。

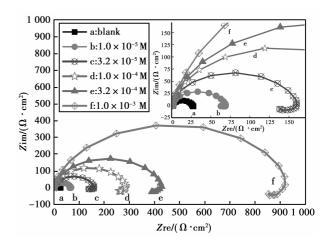


图 3 在 1 mol/L 盐酸溶液中添加不同浓度 缓蚀剂的 Nyquist 图

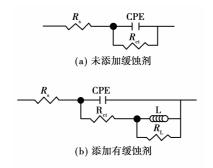


图 4 拟合 EIS 的电化学等效电路图

表 2 不同浓度缓蚀剂存在下的电化学阻抗参数

缓蚀剂浓度 /(mol·L <sup>-1</sup> )	$R_{\rm s}$	$C_{ m dl}$	n	$R_{\rm ct}$	$R_{\rm L}$	L /(H • cm <sup>2</sup> )	缓蚀效率
/ (moi • L -)	/(11 • cm <sup>-</sup> )	$/(\mu F \cdot cm^{-2})$		/(Ω • cm <sup>2</sup> )	$/(\Omega \cdot cm^2)$	/(H • cm <sup>-</sup> )	/ 70
0	0.99	208.6	0.92	30.5	_	_	_
$1.0 \times 10^{-5}$	0.70	125.8	0.94	62.7	4.1	39.3	51.4
$3.2 \times 10^{-5}$	0.79	42.4	0.96	135.3	19.7	74.6	77.5
$1.0 \times 10^{-4}$	0.86	32.6	0.95	246.1	179.7	31.6	87.6
$3.2 \times 10^{-4}$	0.81	31.4	0.93	376.4	144.6	41.2	91. 9
$1.0 \times 10^{-3}$	0.73	33.4	0.91	835.6	277.8	77.5	96. 3

#### 2.1.3 失重及腐蚀形貌分析

在不同温度条件下,不同浓度的缓蚀剂 DOT 在 1 mol/L HCl 溶液中对 Q235 钢的缓蚀效率见图 5。 缓蚀效率计算式为

$$P = \frac{W^{0} - W}{W^{0}} \times 100\%, \qquad (3)$$

其中 W、W° 分别为 Q235 钢在有缓蚀剂和空白溶液中浸泡 3 h 的腐蚀速率,在实验温度范围内,随着溶液中 DOT 浓度的增加,缓蚀效率提高,而温度升高缓蚀效率减少,DOT 浓度为  $10^{-3}$  mol/L 时,缓蚀效率高达 94.1%,这表明 DOT 是一种优异的酸缓蚀剂。通过交流阻抗谱,极化曲线分析及失重实验 3 种测试方法,所得的结果具有较好的一致性。

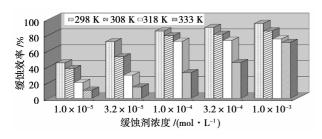


图 5 碳钢在不同浓度缓蚀剂存在下的不同温度中 盐酸腐蚀 3 h 的失重实验数据

图 6 为 298 K 条件下,Q235 钢在 1 mol/L HCl 和在 1 mol/L HCl 加入 10<sup>-3</sup> mol/L DOT 缓蚀剂溶液浸泡中 3 h 后的 SEM 图。可见,在不加缓蚀剂的空白溶液中,试样表面腐蚀严重(图 6(a)),而添加缓蚀剂的试样表面较平整、均匀(图 6(b)),说明缓蚀剂的有机分子吸附在碳钢表面形成了一层致密的保护膜,从而很好地抑制了 Q235 钢在酸性介质中的腐蚀。

#### 2.2 缓蚀作用机理分析

## 2.2.1 吸附模型与热力学参数

在盐酸介质中,碳钢表面极易发生腐蚀,腐蚀 (溶解)的电化学阳、阴极反应机理如下[12]。

阳极反应:

$$Fe + Cl^- \rightleftharpoons (FeCl^-)_{ads},$$
 (4)

$$(\text{FeCl}^-)_{\text{ads}} \rightleftharpoons (\text{FeCl})_{\text{ads}} + e^-,$$
 (5)

$$(\text{FeCl})_{\text{ads}} \rightarrow (\text{FeCl}^+) + e^-,$$
 (6)

$$(\text{FeCl}^+) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- \, . \tag{7}$$

阴极反应:

$$Fe + H^+ \rightleftharpoons (FeH^+)_{ads},$$
 (8)

$$(FeH^+)_{ads} + e^- \rightarrow (FeH)_{ads},$$
 (9)

$$(FeH)_{ads} + H^{+} + e^{-} \rightarrow Fe + H_{2}$$
 (10)

碳钢在盐酸中总的反应为:

$$Fe + 2HCl \rightleftharpoons H_2 \uparrow + FeCl_2$$
 (11)

DOT 对金属的缓蚀作用通常认为是由其在金属表面的吸附引起的,根据下列等温模型进行数据拟合。

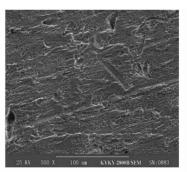
Temkin isotherm  $\exp(f \cdot \theta) = k_{ads} \cdot C$ , (12)

Langmuir isotherm  $\theta/(1-\theta) = k_{ads} \cdot C$ , (13)

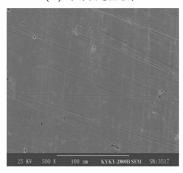
Frumkin isotherm 
$$\theta/(1-\theta) \cdot \exp(-2f \cdot \theta) =$$

$$k_{\text{ads}} \cdot C,$$
 (14)

Freundluich isotherm  $\theta = k_{\text{ads}} \cdot C$ 。 (15) 式中: C 是缓蚀剂的浓度, mol/L;  $\theta$  是表面覆盖度, 其值由 P/100 确定;  $k_{\text{ads}}$ 是吸附平衡常数。



(a) 未添加缓蚀剂



(b) 添加 10-3 mol/L DOT 缓蚀剂

图 6 碳钢在 1 mol/L 盐酸溶液中腐蚀 3 h 后的表面形貌图

拟合果表明 Langmuir 等温式与实验结果吻合 较好,以  $C/\theta$  为纵坐标,以 C 为横坐标作图(图 7)。

线性相关系数均在 0.98 以上,表明在不同的实验温度下 DOT 在碳钢表面的吸附能很好地符合 Langmiur 吸附等温模型,说明缓蚀剂分子是通过吸附在碳钢表面起到缓蚀作用的,其斜率与理论值 1 稍微有偏差,这可能是由于吸附于碳钢表面的缓蚀剂分子之间存在的作用力所致[13]。由拟合线在  $C/\theta$  轴的截距得  $k_{ads}[14]$ ,再根据式(16) 计算吸附过程的吉布斯自由能。

$$\Delta G_{\text{ads}}^{0} = -RT \times \ln(55.5k_{\text{ads}}),$$
 (16)

式中:R 为气体常数, $J/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;T 为绝对温度, K。吸附热  $\Delta H_{\text{ads}}^{0}$  根据 Van't Hoff 方程式<sup>[15]</sup>(式 (17))推导:

$$\ln k_{\rm ads} = -\frac{\Delta H_{\rm ads}^0}{RT} + \text{Constant}, \qquad (17)$$

作  $\ln k_{ads}$ 与 1/T 的关系图(图 8)通过其斜率得到吸附热  $\Delta H_{ads}^{0}$ 。而标准吸附熵由(式 18)得到:

$$\Delta S_{\text{ads}}^{0} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^{0} - \Delta G_{\text{ads}}^{0}}{T}.$$
 (18)

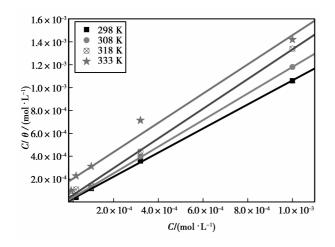


图 7 碳钢在含有不同浓度缓蚀剂和不同温度下 盐酸腐蚀时  $C/\theta$  与 C 线性关系图

 $\Delta G_{\rm ads}^{\rm o}$ 均为负值,说明缓蚀剂在碳钢表面的吸附都是自发过程。一般认为在吸附过程中,吸热过程 ( $\Delta H_{\rm ads}^{\rm o}$ >0)主要是由化学吸附所引起的,而放热过程( $\Delta H_{\rm ads}^{\rm o}$ <0)可能是由于化学吸附或物理吸附或是

由化学和物理吸附的共同作用引起的,本实验得到 的热力学参数(表 3)吸附焓  $\Delta H_{ads}^0 = -67.6 \text{ kJ/mol}$ <0,表明吸附过程是放热过程。同时吸附熵  $\Delta S_{
m ads}^0$ <0,表明吸附过程是熵减小的过程,这可能是由于: 在缓蚀剂分子吸附到碳钢表面之前,缓蚀剂分子可 以在酸液里面成无序分布状态,但在吸附过程中,缓 蚀剂分子被有序吸附到碳钢表面成规则的分布,因 此吸附熵減小 $^{[16]}$ 。一般来说, $\Delta G_{ads}^{\circ}$ 的绝对值小于 20 kJ/mol,则可以认为缓蚀剂分子主要以静电相互 作用在碳钢上吸附,属于物理吸附,而  $\Delta G_{ads}^{0}$  的绝对 值大于 40 kJ/mol,则认为缓蚀剂分子与金属原子通 过电荷共享或转移形成共价键,属于化学吸附[17]。 本实验计算得到的  $\Delta G_{ads}^0$  值均在 $-38.4 \sim -35.0$ kJ/mol,表明缓蚀剂 DOT 分子在碳钢上的吸附不 是单一的物理吸附或者化学吸附,而是两种吸附共 同作用的结果。

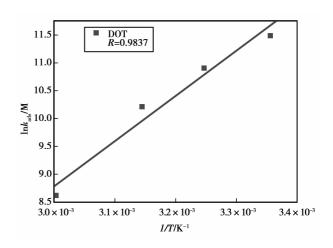


图 8 热力学参数 ln kads 与 1/T 线性关系图

表 3 在不同温度下缓蚀剂在碳钢表面的吸附热力学参数

温度 / K	线性拟合 斜率	线性相关性 r	$k_{ m ads}$	$\Delta G_{ m ads}^0$ $/({ m kJ ullet mol^{-1}})$	$\Delta H_{ m ads}^{ m 0}$ /(kJ • mol $^{-1}$ )	$\Delta S_{ m ads}^{ m 0}$ $/({ m J}ullet { m mol}^{-1})$
298	1.1	0.99 986	97 561.0	-38.4	-67.6	-97.9
308	1.2	0.99 992	54 525.6	-38.2	-67.6	-95.3
318	1.3	0.99 918	27 262.8	-37.6	-67.6	-94.2
333	1.3	0.98 873	5 524.9	-35.0	-67.6	-97.9

#### 2.2.2 动力学分析

为了更深入从化学动力学了解缓蚀机理,引入 Arrhenius 方程(式 19),作  $\ln W = 1/T$  的关系图 (图 9)。

$$W = A \exp(-\frac{E_a}{RT}), \qquad (19)$$

式中: $E_a$  代表表观活化能;A 代表指数前因子;W 代表腐蚀速率。

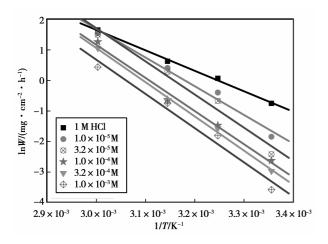


图 9 在含有不同浓度缓蚀剂的盐酸溶液中 lnW 与 1/T 线性关系图

通过其斜率和截距分别求得 Arrhenius 活化能  $E_a$  和指数前因子 A 等动力学参数,从表 4 可以看 出,随着缓蚀剂浓度的增加,指数前因子 A 和表观 活化能 $E_a$ 呈现增大的趋势,指数前因子A增大可 能是由于缓蚀剂浓度的增加,加剧了缓蚀剂分子与 Q235 钢表面的碰撞频率,因此 A 增大;E<sub>a</sub> 的增加可 能是由于碰撞频率的增加使得更多的缓蚀剂分子吸 附在碳钢表面,抑制了碳钢表面活性点起到缓蚀作 用。通常认为 $E_a$ 越大,反应越难进行,这是因为反 应物必须获得大于 Ea 的能量变成活化状态,才能越 过能垒生成腐蚀产物。因此,随着缓蚀剂浓度的增 加,E。越大,反应也就越难以进行,这同实验事实是 一致的。由 Arrhenius 方程知,一定温度下腐蚀速 率W由A和E。两参数决定:腐蚀速率W随着指数 前因子A的减小和表观活化能E。值的增大而减 小。一般表观活化能  $E_a$  对碳钢腐蚀的影响要比指 数前因子 A 的影响大得多,在一定温度下,随着缓 蚀剂浓度的增加, $E_a$ 和 A数值确定了碳钢的腐蚀 速率逐渐减小,因此腐蚀反应得到了抑制,这同实验 事实是一致的。

Arrhenius 方程的一个变换形式为[18]

$$W = \frac{RT}{N_{A}h} \exp(\frac{\Delta S^{*}}{R}) \exp(-\frac{\Delta H^{*}}{RT}), \quad (20)$$

式中:  $N_A$  是 Avogadro 常数; h 是 Planck 常数, h ln(W/T)与 1/T 关系图(图 10),通过其斜率得到活 化焓  $\Delta H^*$  值列于表 4。从表 4 可知,随着缓蚀剂浓度的增加, $\Delta H^*$ 、 $\Delta S^*$  等数值呈现增大的趋势,与空白溶液比较,有缓蚀剂作用的  $\Delta S^*$  和  $\Delta H^*$  等数值均比空白溶液中大,一定温度下,Q235 钢腐蚀速率 W 是由  $\Delta S^*$  和  $\Delta H^*$  共同决定,且随着  $\Delta H^*$  值的增加,腐蚀速率 W 减小。

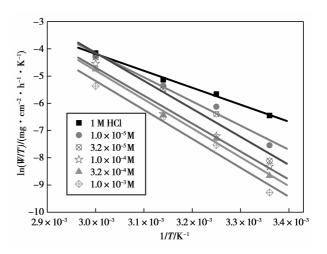


图 10 在含有不同浓度缓蚀剂的盐酸溶液中 ln(W/T) 与 1/T 线性关系图

表 4 在盐酸溶液中不同浓度的缓蚀剂 在碳钢表面的吸附动力学参数

缓蚀剂 浓度/ (mol·L <sup>-1</sup> )	指数前 因子/(mg· cm <sup>-2</sup> ·h)	$E_{ m a}$ /(kJ • mol $^{-1}$ )	$\Delta H^*$ /(kJ • mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^*$ /(J• mol $^{-1}$ )
0	2.8×1010	55.7	51.8	-77.0
$1.0 \times 10^{-5}$	9.7 $\times$ 1012	78.2	73.7	<b>-11.</b> 0
$3.2 \times 10^{-5}$	7.6 $\times$ 1014	90.2	85.5	24.5
$1.0 \times 10^{-4}$	4.5 $\times$ 1014	90.2	85.4	19.5
$3.2 \times 10^{-4}$	1.1×1015	93.1	88.2	27.1
$1.0 \times 10^{-3}$	7.8×1014	93.2	88.4	24.6

### 3 结 论

1)三氮唑-苯胺化合物 DOT 作为碳钢缓蚀剂在 1 mol/L HCl 盐酸介质中具有良好的缓蚀效果,通过失重,tafel 极化曲线及交流阻抗谱 3 种测试方法,所得的缓蚀效果具有较好的一致性,且升高温度不利于提高 Q235 的缓蚀效率。

2) 热力学参数吸附焓  $\Delta H_{ads}^{0} = -67.6 \text{ kJ/mol}$  <0,表明吸附过程是放热过程,吸附熵  $\Delta S_{ads}^{0} < 0$ ,表明吸附过程是熵減小的过程;随着缓蚀剂浓度的增加,表观活化能  $E_a$  呈现增大的趋势, $E_a$  越大,反应也就越难以进行,这同实验事实是一致的。

#### 参考文献:

[1] KHALED K F. Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles[J]. Electrochimica

第 11 期

- [2] ZHANG ST, TAO ZH, LIWH, et al. The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(15): 6757-6763.
- [3] LIWH, HEQ, ZHANGST, et al. Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2008, 38(3): 289-295.
- [4] HÜLYA K, MUSTAFA K, ¡LYAS D, et al. The inhibitive effect of 6-amino-m-cresol and its Schiff base on the corrosion of mild steel in 0.5 M HCI medium[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 112 (1): 173-179.
- [5] TAO Z H, ZHANG S T, LI W H, et al. Adsorption and corrosion inhibition behavior of mild steel by one derivative of benzoic-triazole in acidic solution [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(6): 2593-2599.
- 剂[J]. 重庆大学学报:自然科学版,2001,24(1):144-147.

  TANG GUANG-LIN, BAI CHEN-GUANG, OU YANG QI. Steel organic corrosion inhibitor in acid medium[J]. Journal of Chongqing University: Natural

「6] 唐光临,白晨光,欧阳奇. 酸性介质中的钢铁有机缓蚀

[7] TEBBJI K, FASKA N, OUDDA H, et al. The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 106(2/3): 260-267.

Science Edition, 2001, 24(1): 144-147.

- [8] KHALED K F, HACKERMAN N. Investigation of the inhibitive effect of ortho-substituted anilines on corrosion of iron in 1 M HCl solutions [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(19): 2715-2723.
- [9] ASHASSI-SORKHABI H, MAJIDI M R, SEYYEDI K. Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCI solution [J]. Applied Surface Science, 2004, 225(1/4): 176-185.
- [10] KISSI M, BOURKLAH M, HAMMOUTI B, et al. Establishment of equivalent circuits from electrochemical impedance spectroscopy study of corrosion inhibition of

- steel by pyrazine in sulphuric acidic solution [J]. Applied Surface Science, 2006, 252(12): 4190-4197.
- [11] TAVAKOLI H, SHAHRABI T, HOSSEINI M G. Synergistic effect on corrosion inhibition of copper by sodium dodecyl-benzenesulponate (SDBS) and 2-mercaptobenzoxazole [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008(109); 281-286.
- [12] LI W H, HE Q, PEI C L, et al. Experimental and theoretical investigation of the adsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acid media[J]. Electrochim Acta, 2007, 52(22): 6386-6394.
- [13] MIGAHED M A, MOHAMED H M, AL-SABAGH A M. Corrosion inhibition of H-11 type carbon steel in 1 M hydrochloric acid solution by N-propyl amino lauryl amide and its ethoxylated derivatives [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80 (1): 169-175.
- [14] MU G N, LI X M, LIU G H. Synergistic inhibition between tween 60 and NaCl on the corrosion of cold rolled steel in 0. 5 M sulfuric acid [J]. Corrosion Science, 2005, 47(8): 1932-1952.
- [15] ZHAO T P, MU G N. The adsorption and corrosion inhibition of anion surfactants on aluminium surface in hydrochloric acid[J]. Corrosion Science, 1999, 41(10): 1937-1944.
- [16] TANG L B, MU G N, LIU G H. The effect of neutral red on the corrosion inhibition of cold rolled steel in 1.0 M hydrochloric acid[J]. Corrosion Science, 2003, 45(10): 2251-2262.
- [17] BOUKLAH M, HAMMOUTI B, LAGRENéE M, et al. Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium[J]. Corrosion Science, 2006, 48(9); 2831-2842.
- [18] TEBBJI K, FASKA N, TOUNSI A, et al. The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 106(2/3): 260-267.

(编辑 张 革)