

# 苯并咪唑类化合物作为碳钢缓蚀剂的研究

沈建 余鼎声 庞正智\*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 通过失质量法、极化曲线法研究了 20<sup>#</sup> 碳钢在含有苯并咪唑类化合物的 HCl 溶液中的腐蚀行为。结果发现在室温和 50 的条件下, 5 种苯并咪唑化合物的缓蚀效果都很明显。其中 2-对氯苄基苯并咪唑的缓蚀性能最好。

**关键词:** 苯并咪唑类化合物; 缓蚀剂; 碳钢

**中图分类号:** TQ252.3

缓蚀剂在防护工程中的应用, 是腐蚀科学与表面工程学科发展的一项重要成就。多年来, 缓蚀剂的开发应用在化工、石油、电力、机械、金属加工、交通运输、核能及航天等领域中起着极其重要的作用<sup>[1]</sup>。在化学清洗中, 盐酸是应用最广的酸洗剂。它能快速溶解铁氧化物, 酸洗后表面状态良好; 氯化铁溶解度大, 无酸洗残渣。但是, 盐酸对金属的腐蚀性强, 且易挥发产生酸雾。为了减少酸腐蚀, 人们研究了大量的盐酸酸洗缓蚀剂<sup>[2]</sup>。对碳钢盐酸酸洗有效的缓蚀剂大多为含有 N, O, S, P 原子的有机杂环化合物, 而以含氮化合物用得最多<sup>[3]</sup>。目前工业上广泛应用的是苯并三氮唑(BTA), 但由于其毒性较大(大鼠经口半致死量为 500 mg/kg<sup>[4]</sup>), 对操作人员和环境存在较大危害。开发高效低毒的新产品就成了当前酸洗缓蚀研究的主要任务。

苯并咪唑由于 1, 3 位上两个 N 原子的高活性而极易在金属表面上附着<sup>[5]</sup>, 特别是其衍生物由于不同取代基在金属表面具有不同吸附能力, 从而可以通过选择合适的取代基来提高缓蚀性能。苯并咪唑类化合物毒性低(大鼠经口半致死量 > 10000 mg/kg<sup>[4]</sup>)。因此这类化合物作为酸洗缓蚀剂具有极大的开发价值。本文通过失重法, 极化曲线法等途径分别对苯并咪唑(BIM), 2-丙基苯并咪唑(2-PBIM), 2-戊基苯并咪唑(2-ABIM), 2-己基苯并咪

唑(2-HBIM) 以及 2-对氯苄基苯并咪唑(2-Cl-BBIM) 在 5% HCl 溶液中对碳钢的缓蚀性能进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器及试剂

超级恒温水浴, 上海雷磁仪器厂; DT-100 分析天平, 北京光学仪器厂; 盐酸, 分析纯, 北京化工厂; 实验所用苯并咪唑、2-丙基苯并咪唑、2-戊基苯并咪唑、2-己基苯并咪唑、2-对氯苄基苯并咪唑为本实验室自行合成。

### 1.2 失质量实验(静态挂片实验)

试验介质为质量分数 5% (约 1.37 mol/L) 的 HCl 溶液, 缓蚀剂为不同浓度的上述苯并咪唑化合物。试验前将 80 mm × 10 mm × 1 mm 的碳钢片打磨、除油、去离子水冲洗、干燥、称量。将碳钢片垂直浸入试验介质中, 分别于 25, 50 恒温 12 h 后取出。擦净碳钢表面腐蚀层, 再经去离子水、乙醇、丙酮清洗、干燥至恒质量。按下式计算缓蚀效率

$$\text{缓蚀效率} = (V_0 - V_t) / V_0 \times 100\%$$

$V_0$ , 未加缓蚀剂碳钢在 5% HCl 中的腐蚀速率;

$V_t$ , 加入缓蚀剂后碳钢在 5% HCl 中的腐蚀速率。

### 1.3 极化曲线测试

试验中采用 EG & G332 腐蚀测量系统测定动态极化曲线, 以饱和甘汞电极作为参比电极, 以 Pt 片作为辅助电极, 扫描速度为 0.5 mV/s。试样面积 0.785 cm<sup>2</sup>, 在测量前用 P800 砂纸打磨光亮, 经丙酮除油, 蒸馏水冲洗后干燥。测试前将试样在比稳定电位负 200 mV 的电位下阴极极化 10 min, 以除去表面氧化膜。20<sup>#</sup> 碳钢成分为(质量分数, %): C

收稿日期: 2004-10-13

基金项目: 教育部重点军工项目(MKPT-02-176)

第一作者: 男, 1979 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: shenjiandydf @126.com

0.24, Mn 0.64, P 0.021, S 0.024, Si 0.20, Fe 98.875。

## 2 结果与讨论

### 2.1 室温下(25 ) 5 种苯并咪唑化合物在 5 %HCl 中对碳钢的缓蚀情况

由图 1 可以看出,苯并咪唑类化合物的加入对碳钢起到明显的缓蚀作用。随着缓蚀剂浓度的增加,碳钢的腐蚀速率急剧下降。其中苯并咪唑(图 1a)的缓蚀性能随浓度的变化最慢。这是由于苯并咪唑没有取代基,极性不强,与金属表面原子的结合能力较差。当其质量浓度超过约 1.9 g/L 时才表现出明显的缓蚀性,最终缓蚀率也最小,只有 83 %。而 2 位有取代基的苯并咪唑类化合物,当质量浓度为 0.06 g/L 时就可显著抑制碳钢的腐蚀。2-丙基

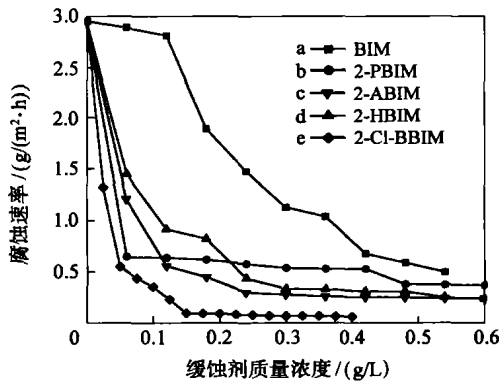


图 1 25 时碳钢在含有苯并咪唑化合物的 5 %HCl 中的腐蚀曲线

Fig.1 Corrosion curve of carbon steel in 5 % HCl as variation of benzimidazoles concentration at 25

苯并咪唑因其取代基团小,分子运动灵活,与金属原子结合速度快,所以当其质量浓度达到 0.06 g/L 后缓蚀性就比较稳定,碳钢腐蚀速率出现一个平台。2-戊基苯并咪唑,2-己基苯并咪唑,2-对氯苄基苯并咪唑对碳钢的缓蚀规律比较相似。碳钢的腐蚀速率都是在缓蚀剂质量浓度达到 0.06 g/L 后急剧下降,然后随着缓蚀剂浓度的增大而继续缓慢降低。因为它们 2 位基团较大较长,与金属原子结合时存在一定的位阻,不如 2-丙基苯并咪唑那样能迅速在金属表面形成覆盖层。但正是同样的原因,才使得形成的覆盖层更加紧密牢固,对碳钢的缓蚀效果更佳。其中 2-对氯苄基苯并咪唑由于 2 位的苄基使这一优势更为明显,其缓蚀率高达 97.2 %。

### 2.2 50 条件下 5 种苯并咪唑化合物在 5 %HCl 中对碳钢的缓蚀情况

温度升高将加速金属腐蚀进程。对于吸附型缓蚀剂来说,如果不能在金属表面形成有效的覆盖层,那么其缓蚀性能就不会得以明显体现。正如苯并咪唑、2-丙基苯并咪唑那样(图 2a,2b)本身与碳钢表面

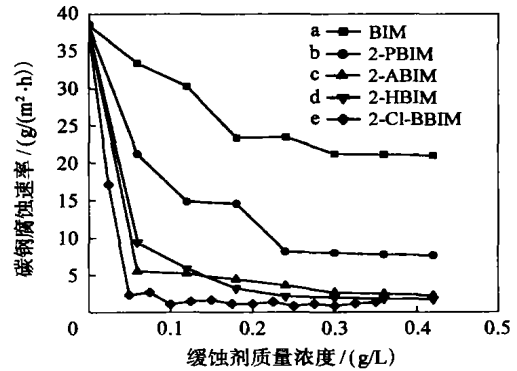


图 2 50 时碳钢在含有苯并咪唑化合物的 5 % HCl 中的腐蚀曲线

Fig.2 Corrosion curve of carbon steel in 5 % HCl as variation of benzimidazoles concentration at 50

原子结合不够牢固,覆盖层不够紧密,温度的升高不仅加速碳钢表面腐蚀,也同样加速脱吸过程。所以这两种缓蚀剂的缓蚀率都有所下降(如表 2)。而与此相反,2-戊基苯并咪唑、2-己基苯并咪唑和 2-对氯苄基苯并咪唑的缓蚀率却反而升高。对比图 1 和图 2 中的 c, d, e 三条曲线可以看出,50 时曲线更加陡峭,经过转折点后几乎保持平稳的状态。这就说明温度的升高有助于减小位阻效应,使 2 位有较大取代基团的缓蚀剂分子更快地有续排列,吸附到金属表面并通过 1,3 位上两个 N 原子与表面原子结合,形成致密的保护层。相比之下 2-对氯苄基苯并咪唑在高温环境下显示出更稳定的缓蚀性能,当其

表 2 五种苯并咪唑化合物分别在 25,50 环境下对碳钢的缓蚀率

Table 2 Corrosion inhibiting efficiency of five benzimidazoles at 25 or 50

缓蚀剂	缓蚀率/ %	
	25	50
苯并咪唑	83	60
2-丙基苯并咪唑	87	80
2-戊基苯并咪唑	89.4	93.5
2-己基苯并咪唑	87.3	94
2-对氯苄基苯并咪唑	97.2	98.4

质量浓度为 0.1 g/L 时,缓蚀率已达 98.4%,此后再增大缓蚀剂浓度碳钢腐蚀速率的变化趋势几乎成水平直线。可见只需添加少量的 2-对氯苄基苯并咪唑,碳钢在 5% HCl 中的腐蚀即可得到有效控制。5 种苯并咪唑化合物分别在 25、50 的 5% HCl 中的缓蚀率见表 2。

### 2.3 碳钢在含有苯并咪唑化合物的 5% HCl 中的极化曲线

从图 3 可以看出,相对于空白样,分别加入五种缓蚀剂后,碳钢的自腐蚀电位和电流下降,且电流随外加电压变化减缓。除苯并咪唑不太明显外,其他四种缓蚀剂对阴极和阳极都产生极化,尤以 2-对氯苄基苯并咪唑最为显著(图 3 6-6')。苯并咪唑类化

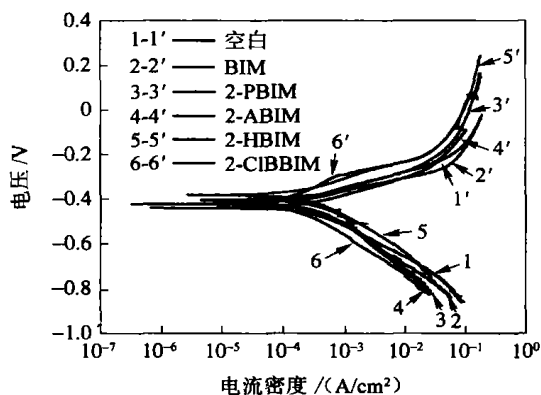


图 3 碳钢在含有苯并咪唑化合物的 5% HCl 中的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of carbon steel in 5% HCl with benzimidazoles

合物除了易于与金属表面原子配位使阳极产生极化外,还同样可以与溶解在酸中的金属离子配位最后沉积在金属表面,从而加强阳极极化作用。此外,苯并咪唑类化合物是两性物质,既可接受质子也可离解出质子,因此在酸溶液中可以消耗 H<sup>+</sup>,由此产生阴极极化。

### 3 结论

苯并咪唑类化合物在质量分数 5% 的 HCl 中对碳钢具有明显缓蚀效果。室温下 2-丙基苯并咪唑、2-对氯苄基苯并咪唑的缓蚀率较高;50 时 2-戊基苯并咪唑、2-己基苯并咪唑、2-对氯苄基苯并咪唑的缓蚀率较高。其中 2-对氯苄基苯并咪唑在两种条件下缓蚀率都在 97% 以上,对碳钢的缓蚀性能最好。苯并咪唑类化合物低毒环保,将其开发为酸洗缓蚀剂具有广泛的应用前景。

### 参 考 文 献

- [1] 郑家桑,黄魁元. 缓蚀剂科技发展历程的回顾与展望[J]. 材料保护,2000,33(5):11-17
- [2] 敖建平,孙国忠,曾为民. 盐酸清洗缓蚀剂的研究进展[J]. 南昌航空工业学院学报,2000,14(1):50-54
- [3] 周晓湘,刘建平. 酸洗缓蚀剂的应用研究现状及发展趋势[J]. 工业水处理,2002,22(1):16-19
- [4] 温玉麟. 药物与化学物质毒性数据[M]. 天津科学技术出版社,1989,55-56
- [5] 史志龙,庞正智. 新型铜酸洗缓蚀剂烷基苯并咪唑的研究[J]. 北京化工大学学报,2002,29(2):52-54

## Behaviors of benzimidazoles as a corrosion inhibitor for carbon steel

SHEN Jian YU Ding-sheng PANG Zheng-zhi

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The corrosion behaviors of 20<sup>#</sup> carbon steel in 5% HCl with benzimidazoles as an inhibitor were studied by the weight-loss and polarization curve methods. The five benzimidazoles all show an obvious corrosion inhibiting performance at 25 and 50 and among them 2-Cl-BBIM is the best corrosion inhibitor.

**Key words:** benzimidazoles; corrosion inhibitor; carbon steel

(责任编辑 朱晓群)