

# HCl 中咪唑衍生物复配对碳钢的缓蚀作用研究

孙福星 庞正智\* 武德珍 沈建  
(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 研制了一种咪唑衍生物(BBIM), 利用失重法、动电位扫描极化法及 SEM 研究了 BBIM 与碘化钾和甲醛在质量分数 5% HCl 中按一定比例复配对碳钢的缓蚀效果, 讨论了浓度、温度对缓蚀性能的影响, 同时对缓蚀机理进行了探讨。结果表明两种复配缓蚀剂在 5% HCl 腐蚀环境中对碳钢均具有良好的缓蚀作用, 是一种混合型缓蚀剂, 缓蚀作用机理为协同机理。

**关键词:** 咪唑; 缓蚀剂; 碳钢; 复配

**中图分类号:** TG174.42

在化学清洗中, 盐酸是应用最广的酸洗剂, 在化学清洗过程中为了既能除垢又能保护金属设备, 通常在清洗的同时添加缓蚀剂。酸洗缓蚀剂大多数为含氮、硫、氧、磷的有机物, 其中含氮的杂环化合物使用最多, 效果最好<sup>[1]</sup>, 常见的如苯并三氮唑、咪唑啉、咪唑衍生物等<sup>[2]</sup>。

咪唑为双氮杂原子的五元环化合物, 它可在碳钢表面形成保护层减轻腐蚀, 同时具有适应性强及环境友好等优点<sup>[3]</sup>, 在酸洗缓蚀剂中具有较为广阔的开发前景。随着缓蚀剂技术的发展, 人们发现了缓蚀剂物质间存在着协同关系。许多工业应用的商品缓蚀剂都是利用各物质协同作用而研制成的。利用协同作用, 可以用较少的缓蚀物质获得较好的效果, 同时可以扩大缓蚀剂的应用领域并取得单组分缓蚀剂难以达到的缓蚀效果。

碘化钾和甲醛是两种常用的低浓度盐酸酸洗缓蚀剂<sup>[1,4]</sup>, 本研究表明它们在单独使用时均有一定的缓蚀效果。本文通过失重法、动电位扫描极化法对合成的一种 2-取代咪唑衍生物 BBIM 分别与碘化钾和甲醛复配后进行缓蚀性能测定, 同时用扫描电子显微镜对试样的缓蚀情况进行了定性验证。

## 1 试验

### 1.1 试剂与介质

实验所用 2-取代苯并咪唑(BBIM) 为本实验室

合成, 所用碘化钾(KI)和甲醛(HCHO)均为分析纯。试验介质为 5% (质量分数) 的 HCl 溶液。

### 1.2 静态挂片试验(失重法)

试样材料为 20# 碳钢(总表面积 20 cm<sup>2</sup>), 其组成质量分数为: C (0.240%), P (0.021%), Mn (0.640%), Si (0.200%), S (0.024%), Fe (98.875%)。

试验前试片需经表面处理, 依次用 200# ~ 1000# 号水磨砂纸逐级打磨, 经乙醇、丙酮清洗除油后用冷风吹干, 在干燥器中放置一段时间称重。将处理好的试样挂在含有不同浓度缓蚀剂的 HCl 溶液中, 分别在 25 和 40 恒温浸泡 6 h 后取出经表面处理称质量, 根据失重法计算试样的腐蚀速率和缓蚀剂的缓蚀效率。

### 1.3 电化学极化曲线测试

采用动电位极化技术测定碳钢在不同介质中的极化曲线, 碳钢试样为方形, 非工作面用环氧树脂密封, 有效工作面积 1.615 86 cm<sup>2</sup>。测试仪器为美国 Galvanostat Model 273A 型恒电位仪, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极。设置扫描范围 -0.6 ~ +0.6 V, 扫描速率 0.5 mV/s, 室温。

### 1.4 扫描电镜观察

25 恒温条件下把碳钢片分别放入空白溶液和添加缓蚀剂的溶液中, 腐蚀 6 h 后, 进行 SEM 观察。采用英国剑桥 S250M K3 型扫描电子显微镜, 观察碳钢表面的腐蚀情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 失重法对碳钢的缓蚀效果

测定含 0.01, 0.03, 0.05 g/L 的 BBIM 分别与

收稿日期: 2005-04-08

基金项目: 教育部重点军工项目(MKPT-02-176)

第一作者: 男, 1981 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: pzz01@sina.com

不同浓度碘化钾和甲醛复配在 5 % HCl 中对碳钢的腐蚀速率。根据缓蚀率 的定义

$$= \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100 \%$$

式中,  $V, V_0$  分别是有、无缓蚀剂条件下的腐蚀速率。由此式得到不同温度的缓蚀率见图 1。

从图 1 可见,在 25 和 40 条件下,少量 BBIM 的加入即可使缓蚀率有明显的增加,且其质量浓度

图 1 不同温度不同配比的缓蚀剂对碳钢的缓蚀率随浓度变化曲线

Fig. 1 Inhibiting ratio of carbon steel vs. synergy concentration at different temperatures and inhibitor ratios

依次增大(0.01 ~ 0.05 g/L),缓蚀率递进增加,并且在每一种浓度条件下,缓蚀率随着复配物质(碘化钾或甲醛)的用量逐渐增加,但当复配物质用量到一定

值后,缓蚀效率增加缓慢,甚至下降,因此每个 BBIM 用量下存在一个最佳复配物浓度,将其列于表 1。

表 1 不同浓度 BBIM 与碘化钾和甲醛在最佳复配浓度下的缓蚀率( ) (25 和 40 )

Table 1 Inhibiting rate ( ) at different concentrations of BBIM under the optimum synergy concentration of KI and HCHO

BBIM 质量 浓度/(g/L)	KI 质量浓度		KI 质量浓度		HCHO 质量		HCHO 质量	
	/(g/L)	/ %	/(g/L)	/ %	浓度/(g/L)	/ %	浓度/(g/L)	/ %
	25		40		25		40	
0	4.8	66.9	4.8	69.9	8.68	71.0	6.51	73.1
0.01	4.0	79.3	3.2	81.9	10.85	79.2	8.68	79.4
0.03	3.2	86.2	3.2	86.9	10.85	85.2	10.85	87.9
0.05	2.4	90.3	2.4	96.0	8.68	91.2	8.68	92.1

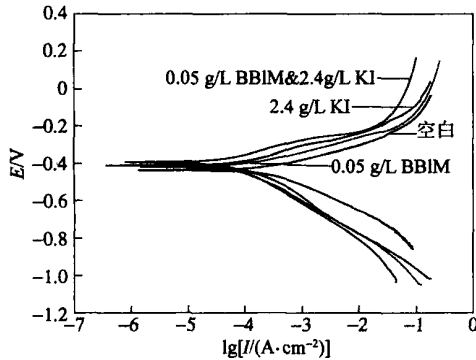
由于缓蚀剂是通过在金属表面吸附来抑制腐蚀,温度升高会加剧脱附过程,缓蚀率会降低<sup>[5]</sup>。从表 1 可以看出,加入 KI 和 HCHO 的缓蚀剂在高

温(40 )缓蚀效果比在常温(25 )要好,这可能是由于温度升高促进了 BBIM 的溶解,抵消了脱附作用,反而增强了对碳钢表面的吸附,提高了缓蚀效

率。

### 2.2 极化曲线特征

试验选取失重法中最佳复配浓度的缓蚀剂作动



电位极化曲线测试,结果见图 2。

从图 2 曲线中可以看出,几种缓蚀剂的加入均能使腐蚀电位  $E$  值变正,腐蚀电流密度  $I$  下降。具

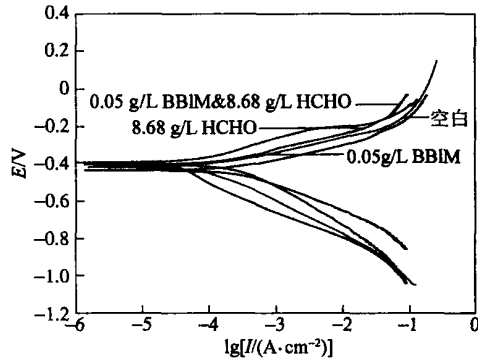


图 2 25 不同配比的缓蚀剂对碳钢的动电位极化曲线

Fig. 2 Dynamic electrochemical polarization curves of carbon steel with various ratios of inhibitors at 25

体地看,单独加入 BBIM 主要能抑制阴极的放电过程,而 KI 的加入则能更好地控制阳极极化过程,两者复配自腐蚀电位正移更多。HCHO 的加入也能有效地抑制电化学反应的阳极过程,缓蚀剂复配后可以达到更好的缓蚀效果。两种复配缓蚀剂对阴阳

极极化曲线抑制作用相当,常温下属于混合型缓蚀剂。

### 2.3 最佳复配缓蚀下碳钢的 SEM 图分析

图 3 为 20# 碳钢在空白和最佳复配缓蚀剂 HCl 溶液中浸泡 6 h 后的 SEM 形貌图。

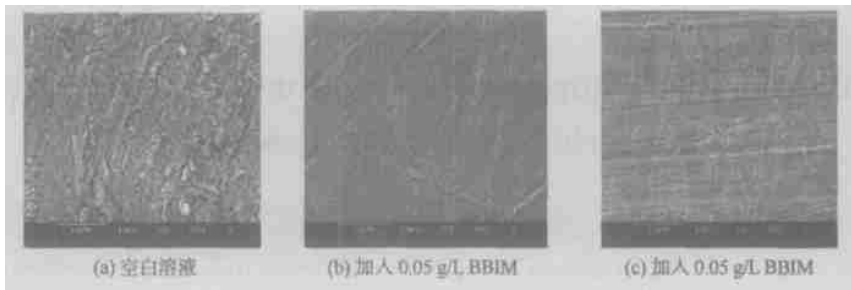


图 3 不同体系的腐蚀钢片 SEM 图

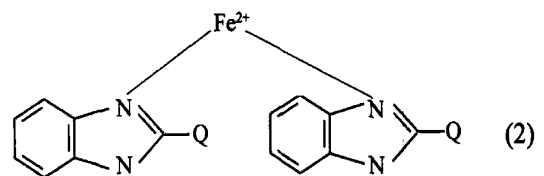
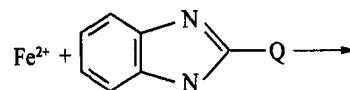
Fig. 3 SEM image of sheet steel in different kinds of solutions

由图 4 可见,20# 钢在空白溶液的腐蚀较为严重,表面出现众多褶皱,而添加缓蚀剂的试样表面平整,腐蚀较为轻微,说明缓蚀剂在金属表面吸附,阻碍了腐蚀离子对金属的侵蚀,缓解了对金属的腐蚀,由此定性验证了 BBIM 的缓蚀作用。

### 2.4 缓蚀作用机理分析

BBIM 是一种典型的咪唑化合物,分子结构中苯环和咪唑环共同组成一环状共轭体系,其中 3-N 上有一个  $sp^2$  杂化轨道未参与成键而保留的一对孤对电子,决定了 BBIM 具有良好的配位活性,可以与许多过渡金属,如  $Mn( )$ ,  $Fe( )$ ,  $Co( )$ ,  $Cu( )$ ,  $Zn( )$  形成配位络合物<sup>[6]</sup>,其中 BBIM 与 Fe 阳极反应生成的  $Fe^{2+}$  形成配位络合物保护膜沉积

在碳钢表面,有效阻止了对金属 Fe 的腐蚀,有关反应如式(1),(2)。



(式中 Q 为一氯代烷基结构)

碘离子 ( $I^-$ ) 的加入不仅使铁离子化的反应活化能增高(式 1),从而抑制 Fe 的阳极溶解,同时其

作为一种活性阴离子在酸性溶液中可以促进杂环化合物在金属表面的吸附<sup>[7]</sup>,两者可以产生较好的协同作用。

金属 Fe 的价层电子构型是  $3d^64s^2$ ,表面存在着未参与成键的空的 d 轨道,可以与 HCHO 分子中羰基(C=O)结构形成  $\pi$ -d 共轭,有利于缓蚀剂分子在金属表面吸附,这种由缓蚀剂的中心存在电子对和金属空轨道形成的配位键造成的吸附是一种化学吸附<sup>[7]</sup>,该化学吸附同样能够抑制 Fe 的离子化过程。同时文献报导醛类物质对缓蚀体系具有保护作用<sup>[8]</sup>,因此 BBIM 与 HCHO 体系也具有协同缓蚀效果。

### 3 结论

(1) 试验用 2-取代苯并咪唑化合物 BBIM 可与碘化钾和甲醛产生良好的协同缓蚀作用,室温下失重法测缓蚀率为 90.3%和 91.2%;温度升高缓蚀率略有上升。

(2) BBIM 分别与碘化钾和甲醛复配均可同时抑制 20# 钢的阴阳极过程,是一种混合型缓蚀剂。

(3) SEM 观察表明加入缓蚀剂后,腐蚀状况明显减轻,对比明显,定性验证了此缓蚀效果。

### 参 考 文 献

- [1] 敖建平,孙国忠,曾为民. 盐酸清洗缓蚀剂的研究进展[J]. 材料保护,2000,33(9):1-3
- [2] 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
- [3] Stupnisek E L, Loncaric A, Cafuk I. Low-toxicity copper corrosion inhibitors [J]. Corrosion, 1998(9):713-720
- [4] 朱日彰译. 腐蚀与防护技术基础[M]. 北京:冶金工业出版社,1987
- [5] 李志远,赵景茂,左禹,等. 双咪唑啉季铵盐的合成与缓蚀性能研究[J]. 腐蚀与防护,2004,25(3):115-117
- [6] 王磊,庞正智,卢艳华,等. pH 电位法测定咪唑及其衍生物与 Cu( )配位反应的各级稳定常数[J]. 北京化工大学学报,2003,30(6):99-101
- [7] 沈长斌,薛钰芝. 咪唑琳类缓蚀剂的结构特性及其缓蚀性能[J]. 大连铁道学院学报,2003,24(4):88-90
- [8] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京:化学工业出版社,2002

## Inhibiting behavior of synergized imidazole derivative on carbon steel in HCl solution

SUN Fu-xing PANG Zheng-zhi WU De-zhen SHEN Jian

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

**Abstract:** A kind of imidazole derivative BBIM was synthesized. The inhibiting behavior of BBIM synergized with potassium iodide and formaldehyde on carbon steel in 5% HCl was investigated by the weight loss and the electrochemical methods and SEM. Factors effecting the inhibiting behavior such as concentration and temperature were discussed. At the same time the inhibiting mechanism was analyzed. The results showed that the two synergistic inhibitors behaved an excellent inhibiting effect on corrosion of carbon steel in 5% HCl solution and belonged to a mixed-type inhibitor in the electrochemical field. The inhibition mechanism might be a synergistic effect.

**Key words:** imidazole; inhibitor; carbon steel; synergize

(责任编辑 朱晓群)