

# 3-苯基-4-苯亚甲基氨基-5-巯基-1,2,4-三唑与碘化钾的缓蚀协同效应

王慧龙, 姜文凤\*

大连理工大学 化学系, 大连 116023

**摘要:**合成了新型巯基三唑化合物3-苯基-4-苯亚甲基氨基-5-巯基-1,2,4-三唑(简称为PABMT),用动电位扫描极化曲线法和交流阻抗法研究了巯基三唑化合物PABMT与碘化钾(KI)在1.0 mol/L HCl介质中对Q235钢的协同缓蚀作用.结果表明,PABMT和KI之间有良好的协同效应,二者复合后对1.0 mol/L HCl介质中碳钢腐蚀具有很好的抑制作用.利用Bockris-Swinkels吸附等温方程计算了PABMT-KI协同缓蚀体系的相关吸附热力学函数.

**关键词:**巯基三唑化合物;碘化钾;缓蚀剂;协同效应

**中图分类号:**O646 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2006)04-0246-03

## SYNERGISTIC INHIBITION EFFECT BETWEEN 3-PHENYL-4-AMINO BENZYLIDENE-5-MERCAPTO-1,2,4- TRIAZOLE COMPOUND AND POTASSIUM IODIDE

WANG Hui long, JIANG Wen-feng

Dalian University of Technology, Dalian 116023

**ABSTRACT:** A new kind of mercapto-triazole compound, namely 3-phenyl-4-aminobenzylidene-5-mercapto-1,2,4-triazole (PABMT) was synthesized. The synergistic inhibition effect of the PABMT-KI (potassium iodide) system was discussed on the basis of electrochemical experiments. The mechanism was proposed for the synergistic effect of the inhibiting system. Thermodynamic parameters of adsorption were determined for the PABMT-KI system according to the Bockris-Swinkels isotherm model.

**KEY WORDS:** mercapto-triazole compound; potassium iodide; corrosion inhibitor; synergistic effect

缓蚀剂的协同效应是缓蚀过程中一个广泛存在的现象.研究缓蚀剂的协同效应,对于充分发挥各种缓蚀组分的作用,降低缓蚀剂使用和处理成本,开发不同环境条件下的新型复合缓蚀剂配方具有重要的意义<sup>[1]</sup>.我们以苯甲酸、水合联氨和苯甲醛为反应原料,合成了如图1所示结构的缓蚀剂3-苯基-4-苯亚甲基氨基-5-巯基-1,2,4-三唑(简称为PABMT)<sup>[2]</sup>.研究表明,PABMT对HCl介质中碳钢具有优异的缓蚀性能<sup>[3,4]</sup>.本文在上述研究工作的基础上,进一步考察了所合成的巯基三唑化合物PABMT与碘化钾(KI)的协同缓蚀效应,利用Bockris-Swinkels吸附等温方程计算了上述协同缓蚀体系的吸附热力学函数.

## 1 实验方法

### 1.1 动电位扫描极化曲线

采用传统的三电极体系.将圆柱形Q235钢工作电极嵌入聚四氟乙烯(PTFE)套筒中,露出0.91 cm<sup>2</sup>圆形端面作为工作面.辅助电极为Pt电极,饱和甘汞(SCE)电极作为参比电极.实验在AUTEST腐蚀电化学测试系统上进行(由ZF-3恒电位仪、AUTEST测量系统和IBM PC机组成),电位扫描速度0.2 mV/s.利用三参数( $i_{\text{corr}}$ ,  $b_a$ ,  $b_c$ )法对弱极化区进行拟合,得到相关的腐蚀电化学参数.

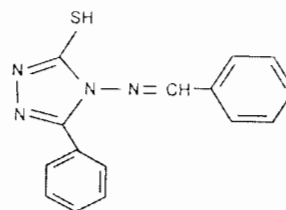


Fig.1 Structural formula for PABMT

收稿日期:2005-04-14 初稿;2005-08-07 修改稿

基金项目:江苏省自然科学基金资助项目(BK2002012)

作者简介:王慧龙(1971-),男,博士,副教授,主要从事精细化工品的合成及材料腐蚀防护研究.

\* Tel:0411-84708545 E-mail:hlwang@dlut.edu.cn

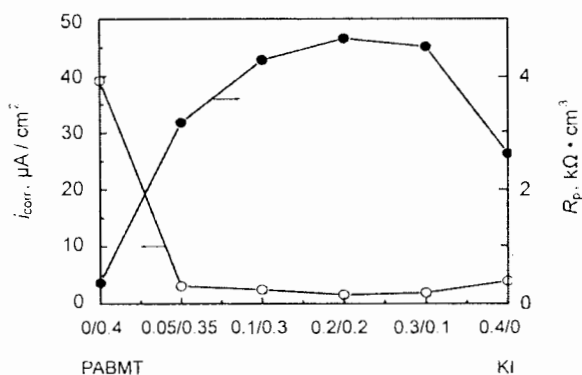


Fig. 2 Variation of corrosion current density and polarization resistance with  $C_{\text{PABMT}}/C_{\text{KI}}$  for Q235 steel in 1.0 mol/L HCl solution at room temperature

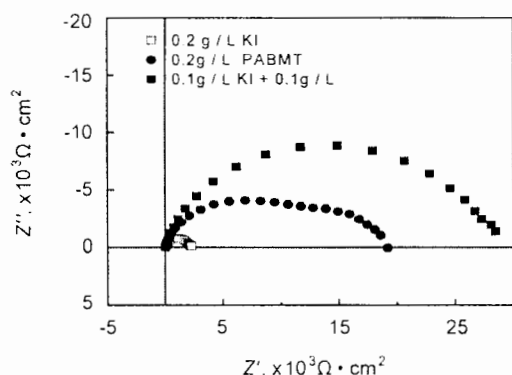


Fig. 3 Nyquist plot for Q235 steel in 1.0 mol/L HCl with the addition of 0.2 g/L KI, 0.2 g/L PABMT and 0.1 g/L KI + 0.1 g/L PABMT

Table 1 Impedance parameters obtained at  $E_{\text{corr}}$  for Q235 steel in 1.0 mol/L HCl with addition of 0.2 g/L KI, 0.2 g/L PABMT and 0.1 g/L KI + 0.1 g/L PABMT

Inhibitor concentration, g/L	$R_t$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_{\text{dl}} \cdot T$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	$C_{\text{dl}} \cdot P$
0.2 g/L KI	2238	15.552	0.85
0.2 g/L PABMT	15936	5.697	0.84
0.1 g/L KI + 0.1 g/L PABMT	26630	4.831	0.78

## 1.2 电化学交流阻抗谱(EIS)

电极系统组成和极化曲线测试相同.交流阻抗测试仪器由 Solartron 1250FRA 频率响应分析仪和 Solartron 1286ECI 电化学接口组成,阻抗测试与数据采集交换由 SI 1091 测试软件完成.阻抗测量频率 0.01 Hz~10<sup>5</sup> Hz,交流激励信号幅值 10 mV.采用对数扫频,每倍频程五步,利用 Zview 软件对交流阻抗谱进行解析.

## 2 结果与讨论

图 2 是常温下 Q235 钢在缓蚀剂 PABMT 与 KI 总含量

为 0.4 g/L 的 1.0 mol/L HCl 介质中,具有不同 PABMT 和 KI 配比的协同缓蚀体系的腐蚀电流  $i_{\text{corr}}$  和极化电阻  $R_p$  值.由图 2 可以看出,PABMT 和 KI 的协同体系对 1.0 mol/L HCl 介质中的 Q235 钢具有优异的缓蚀效果.在  $C_{\text{PABMT}}/C_{\text{KI}}$  为 0.05/0.35~0.3/0.1 的研究区间范围内,协同体系的缓蚀性能均优于单独使用 PABMT 和 KI 时的效果.

图 3 是 Q235 钢在含有 0.2 g/L KI、0.2 g/L PABMT 和 0.1 g/L KI + 0.1 g/L PABMT 的 1.0 mol/L HCl 溶液中的交流阻抗谱图,相应的 EIS 解析结果见表 1.图 3 和表 1 中的结果同极化曲线的测试结果相一致,PABMT 同  $\text{I}^-$  表现出良好的协同效应.PABMT + KI 缓蚀协同体系相对于同样使用浓度的 PABMT 和 KI,  $R_t$  增加,  $C_{\text{dl}} \cdot T$  下降,因此 PABMT + KI 体系对 HCl 介质中 Q235 钢的缓蚀性能要好于同样浓度下单独使用 PABMT 和 KI 的效果.PABMT + KI 协同体系的  $C_{\text{dl}} \cdot P$  较小,表明在 PABMT + KI 的溶液中存在较大的弥散效应.这可能是由于 PABMT 和  $\text{I}^-$  的共吸附作用,致使电极表面阳极电流分布不均匀所致.

为了考察时间对缓蚀体系的影响,对 PABMT-KI 协同缓蚀体系进行了时间序列实验,图 4 是 Q235 钢在不同配比的 PABMT/KI 协同缓蚀体系中,  $i_{\text{corr}}$  随时间的变化关系曲线.可以看出,随着时间的增加,在所有浓度配比范围内,  $i_{\text{corr}}$  降低.这说明,随着时间的延长,缓蚀剂在金属表面形成的吸附膜变得更为稳定和致密.

图 5 是 PABMT-KI 协同缓蚀体系中恒定 PABMT 浓度为 0.01 g/L,依次改变 KI 浓度时 Q235 钢的动电位扫描极化曲线.表 2 列出了相应的腐蚀电化学参数.在含有极少量 PABMT 的 1.0 mol/L HCl 介质中,较低使用浓度的 KI 即具有很高的缓蚀效率.当 KI 的浓度为 0.1 g/L 时,缓蚀率已经达到 90% 以上,几乎是没 PABMT 存在时的两倍.随着溶液中  $\text{I}^-$  浓度的升高,腐蚀电流明显减小,缓蚀效率  $\eta$  增大.

图 6 是在 PABMT-KI 缓蚀协同体系中,恒定 PABMT 和 KI 的浓度分别为 0.01 g/L 和 0.5 g/L,在不同的温度下测得的 Q235 钢电极的动电位扫描极化曲线.可以看出,随着温度的升高,腐蚀电流  $i_{\text{corr}}$  增大,腐蚀电位轻微负移.缓蚀效率  $\eta$  值随温度的升高变化不大,表明 PABMT-KI 协同缓蚀体系具有良好的温度效应.

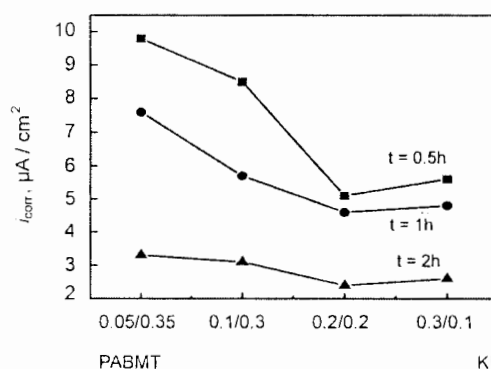


Fig. 4 Variation of  $i_{\text{corr}}$  with immersion time for Q235 steel under different  $C_{\text{PABMT}}/C_{\text{KI}}$  condition

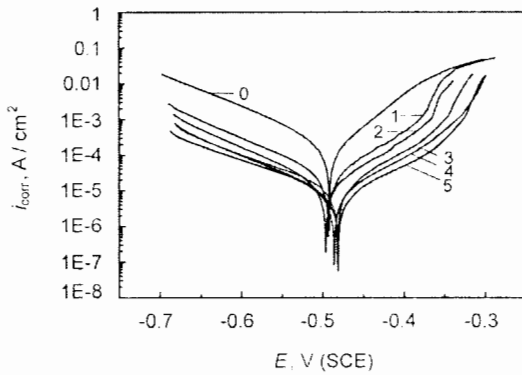


Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of Q235 steel in 1.0 mol/L HCl with 0.01 g/L PABMT and  $x$  g/L KI: (0) blank; (1)  $x = 0$ ; (2)  $x = 0.1$ ; (3)  $x = 0.3$ ; (4)  $x = 0.4$ ; (5)  $x = 0.5$

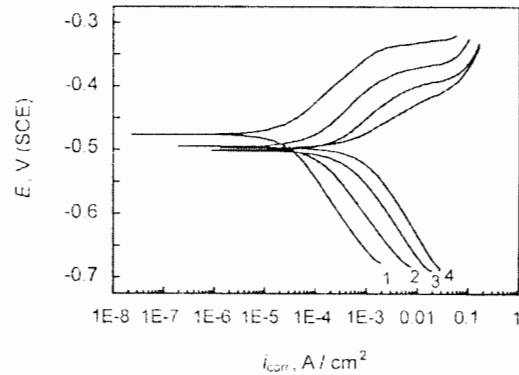


Fig. 6 Potentiodynamic polarization curves for Q235 steel in 1.0 mol/L HCl containing 0.01 g/L PABMT and 0.5 g/L KI at different temperature: (1) 35 °C; (2) 45 °C; (3) 55 °C; (4) 65 °C

Table 2 Electrochemical parameters of Q235 steel in 1.0 mol/L HCl solution with 0.01 g/L PABMT +  $x$  g/L KI

$x$	$E_{\text{corr}}$ , mV	$b_a$ , mV	$b_c$ , mV	$i_{\text{corr}}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$\eta$ , %
0.1	-497	53.97	65.31	0.0130	91.81
0.2	-491	53.15	66.55	0.0111	93.01
0.3	-494	52.11	68.26	0.0099	93.76
0.4	-500	53.10	66.63	0.0071	95.53
0.5	-495	56.51	61.93	0.0059	96.28

巯基三唑缓蚀剂 PABMT 和 KI 在酸性介质中显示出良好协同缓蚀作用的原因可能在于  $I^-$  离子的特性吸附。酸性溶液中,  $I^-$  离子的特性吸附要比  $Cl^-$  强。巯基三唑缓蚀剂 PABMT 在 HCl 溶液中能够以质子化形式存在<sup>[2]</sup>,  $I^-$  离子的特性吸附可以影响金属/溶液界面层的结构与荷电性质, 增强了 PABMT 的吸附, 有利于形成更为致密和稳定的吸附层, 使得缓蚀效率升高。同时, 当在 HCl 介质中有  $I^-$  的存在时, 也可以使得  $Cl^-$  在 Fe 表面形成的  $[FeCl_2 \cdot H^+]$  吸附层对 PABMT 产生强烈的吸附作用, 致使析氢反应受阻, 腐蚀速度降低。PABMT 和 KI 表现出来的协同缓蚀效应来源与上述因素的综合作用。

一般而言, 对于缓蚀剂分子在金属/溶液界面的取代吸附过程, 可以由 Bockris-Swinkels 吸附等温方程来描述<sup>[5]</sup>。为了将 Bockris-Swinkels 吸附等温方程应用于协同缓蚀体系的研究, 按照下式定义并计算协同覆盖度  $\theta_{\text{协同}}$ :

$$\theta_{\text{协同}} = \frac{i_1 - i_2}{i_1} \quad (1)$$

式中  $i_1$  和  $i_2$  分别为缓蚀体系中添加协同剂前后的腐蚀电流密度。根据表 2 中的实验数据, 利用(1)式可以得到 PABMT-KI 协同缓蚀体系中, KI 在不同使用浓度下的协同覆盖度  $\theta_{\text{协同}}$ 。将得到的协同覆盖度数据输入 BCKRS 计算程序中, 优化出 Bockris-Swinkels 吸附等温方程中的  $n$  值。由图 6 的实验结果, 可以获得不同的温度下 PABMT-KI 协同缓蚀体系的

$\theta_{\text{协同}}$  值, 代入 Bockris-Swinkels 吸附等温方程中, 即可得到 PABMT-KI 协同缓蚀体系在不同温度下的吸附 Gibbs 函数  $\Delta G^\circ$  值。作  $\Delta G^\circ \sim T$  关系图, 可以发现实验温度下, 二者具有良好的线性关系。根据热力学关系  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ , 即可得到相应的吸附焓变  $\Delta H^\circ$  与吸附熵变  $\Delta S^\circ$  的大小。计算表明, 在 25 °C 时相应的  $\Delta G^\circ$ 、 $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$  数值分别为 -26.03 kJ/mol、51.43 kJ/mol 和 249.34 J/mol/K。从吸附 Gibbs 函数数值大小来看, PABMT-KI 协同缓蚀吸附过程是一个以熵驱动为主的过程。在所研究的温度范围内, KI 在金属表面的协同缓蚀吸附过程是一吸热过程。因此随着温度的升高, 有利于 KI 协同吸附过程的进行, 这和实验事实相吻合。

### 3 结论

电化学研究表明, 巯基三唑化合物 PABMT 和卤素  $I^-$  离子具有良好的缓蚀协同效应。在所研究的温度范围内, 缓蚀协同体系表现出较好的温度效应。PABMT 和  $I^-$  离子产生协同作用的原因在于  $I^-$  离子在金属表面的特性吸附。KI 在金属表面的协同吸附是一个吸热、熵增、可以自动发生的过程, KI 的协同缓蚀吸附是一个熵驱动的过程。

### 参考文献:

- [1] 叶康民. 缓蚀剂的协同效应[J]. 材料保护, 1990, 23(1/2): 37.
- [2] 王慧龙, 辛剑, 范洪波, 等. 新型巯基三唑化合物对 HCl 介质中碳钢的缓蚀作用研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(5): 306.
- [3] Wang Hui-Long, Liu Rui-Bin, Xin Jian. Inhibiting effects of some mercapto-triazole derivatives on the corrosion of mild steel in 1.0 M HCl medium[J]. Corrosion Science, 2004, 46(10): 2455.
- [4] 王慧龙, 辛剑, 郑家豪. HCl 介质中巯基三唑缓蚀吸附膜对碳钢的保护时间的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(5): 284.
- [5] Bockris J O'M, Swinkels D A J. Adsorption of n-decylamine on solid metal electrode[J]. J. Electrochem. Soc., 1964, 111(6): 736.