

盐酸介质中 1-丙基-2-甲基-3-烷基苯并咪唑盐对 Q235 钢的缓蚀作用

李相旭 杨文忠

南京工业大学理学院 南京 210009

摘要: 合成了不同烷基链长的 1-丙基-2-甲基-3-烷基苯并咪唑盐,通过动电位极化曲线、电化学阻抗谱和扫描电镜等方法研究其对 Q235 钢在 1 mol/L HCl 中的缓蚀作用。结果表明,1-丙基-2-甲基-3-烷基苯并咪唑盐对 Q235 钢在盐酸溶液中具有优异的缓蚀性能,其中 1-丙基-2-甲基-3-十四烷基苯并咪唑盐的缓蚀性能最好,当浓度达到 10 mg/L 时缓蚀率达 98.6%,是以阴极型为主的混合型缓蚀剂。

关键词: 缓蚀剂 苯并咪唑 极化 电化学阻抗谱

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2012)02-0168-05

1 前言

工业用酸洗缓蚀剂主要以含 N、O、P、S 等有机物为主,其中含 N 的化合物最多^[1],如苯并三氮唑^[2,3],但其毒性较大(LD50: 937 mg/kg)。随着环保压力的日益增大,开发低毒、高效缓蚀剂已成为人们的研究热点。

苯并咪唑(BMAT)类缓蚀剂由于毒性比较低(LD50: 2910 mg/kg),因此已成为研究的热点。Raicheva 等^[4]报道了苯并咪唑类衍生物做为不锈钢酸洗缓蚀剂的研究结果,表明苯并咪唑类缓蚀剂有着优良的缓蚀效果;Khaled^[5]探讨了咪唑环 2 位中不同取代基在盐酸中缓蚀效果,其中含胺基的效果最好;史志龙等^[6]研究了苯并咪唑在盐酸溶液中对铜的酸洗缓蚀效果。由于苯并咪唑盐在低浓度下其缓蚀效果较差^[7],本文通过将苯并咪唑季铵化,引入不对称烷基链,强化 N 原子上的正电性,并利用烷基的疏水性使其能在金属表面形成更加致密的吸附保护膜,从而提高缓蚀性能。同时合成 4 种不同烷基链长的苯并咪唑盐化合物,采用动电位极化曲线、电化学阻抗谱和扫描电镜方法研究其对 Q235 钢在 1 mol/L HCl 中的缓蚀性能及在金属表面的吸附行为。

2 实验方法

2-甲基苯并咪唑的合成:在三口烧瓶中加入溶

剂磷酸和多聚磷酸,加热至 70 ℃,加 50 g 邻苯二胺与 40 g 乙酸,升温至 125 ℃,反应 15 h。反应完毕后冷却、将反应液倒入烧杯中,滴加 10% NaOH 溶液,调 pH 至 7,出现黄色絮状沉淀,继续滴加至 pH 至 10。待其冷却,抽滤得粗产品。将粗产品加热溶解,用活性炭脱色,冷却、重结晶得到产物。

1-丙基-2-甲基苯并咪唑的合成:在三口烧瓶中加入 40% NaOH,2-甲基苯并咪唑 20 g,相转移催化剂四丁基溴化铵 0.1 g。加热至 100 ℃,2-甲基苯并咪唑溶解后加入溴代正丙烷 24 g,反应 10 h。冷却反应液,分出油层,水层用甲苯萃取。分出油层用无水氯化钙干燥,蒸掉甲苯和未反应的溴代正丙烷,得到油状液体产物。

1-丙基-2-甲基-3-烷基苯并咪唑盐(PMABI)的合成:在三口烧瓶中加入 1-丙基-2-甲基苯并咪唑 5 g,溴代辛烷 8 g(溴代十烷 10 g、溴代十二烷 12 g、溴代十四烷 15 g),溶剂乙腈,加热至 80 ℃,反应 10 h。冷却、蒸掉溶剂。用丙酮重结晶得到产物:1-丙基-2-甲基-3-辛基苯并咪唑盐(PMCBI)、1-丙基-2-甲基-3-十烷基苯并咪唑盐(PMEBI)、1-丙基-2-甲基-3-十二烷基苯并咪唑盐(PMOBI)、1-丙基-2-甲基-3-十四烷基苯并咪唑盐(PMTBI)。

腐蚀介质为 1 mol/L HCl,研究材料为 Q235 钢,试剂为二次蒸馏水,所用化学药剂均为分析纯试剂。

将 Q235 钢棒用环氧树脂封装成电极,裸露表面积为 0.283 cm²,每次测试前,电极表面经金相砂纸逐级打磨抛光直至 2000[#]、乙醇脱脂、二次蒸馏水冲洗干净。测试时首先将碳钢电极浸没于溶液中

定稿日期: 2011-03-06

作者简介: 李相旭,男,1984 年生,硕士生,研究方向为金属腐蚀与防护及水处理

通讯作者: 杨文忠, E-mail: yangwz@njut.edu.cn

30 min, 体系稳定后开始测试。动电位极化曲线、电化学阻抗测试用 ZAHNER 电化学工作站, 用常规的三电极体系, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 铂电极为辅助电极, 所有测试除特殊标明, 均在恒温 25 °C 进行。极化曲线的扫描速率为 1 mV/s。阻抗测试扫描频率范围为 100 kHz~100 mHz, 正弦波扰动信号的幅值为 5 mV。

用乙醇擦净挂片表面的油后分别浸入到空白和加 10 mg/L PMTBI 的 1 mol/L HCl 中于 25 °C 下浸泡 48 h。浸泡后取出试样, 用二次蒸馏水冲洗表面、吹干, 然后用 SEM (S-4800) 对表面进行分析。

3 结果与讨论

3.1 极化曲线

Q235 钢在含有不同浓度的 1-丙基-2-甲基-3-烷基苯并咪唑盐的 1 mol/L HCl 介质中的动电位极化曲线如图 1 所示, 相应的电化学参数如表 1 所示。可以看出, 1-丙基-2-甲基-3-烷基苯并咪唑盐的缓蚀效率随着其烷基链的增长而明显提高, 其中 PMTBI 显示出优良的缓蚀性能, 在浓度为 10 mg/L 时其缓蚀效率达到 96.9%。加入缓蚀剂后, 试样的自腐蚀电位向负偏移, 腐蚀电流有着明显的减小, 阴极 Tafel

斜率 b_c 变化不大, 而阳极 Tafel 斜率 b_a 稍微变大, 自腐蚀电位的变化在 85 mV 以上时可以判断该缓蚀剂类型是阴极型或阳极型 [8], 因此综合上述讨论可认为该缓蚀剂是以阴极性为主的混合型缓蚀剂。

3.2 电化学阻抗谱

Q235 钢在含有不同浓度的 1-丙基-2-甲基-3-烷基苯并咪唑盐的 1 mol/L HCl 介质中的电化学阻抗谱如图 2 所示。由图可见, Nyquist 图上只出现一个容抗弧, 因此是具有一个时间常数的阻抗谱。容抗弧是由碳钢表面到溶液之间的电荷转移电阻和双电层电容所致。Nyquist 图拟合采用如图 3 所示的等效电路。其中 R_s 为参比电极鲁金毛细管口到碳钢电极之间的溶液电阻, R_t 为电荷转移电阻, 采用常相位元件 Q 代替纯电容, 元件参数值列于表 2。表 2 同时给出了双电层电容 C_{dl} 的计算值 [9]。

从表 2 可以看出, 随着 1-丙基-2-甲基-3-烷基苯并咪唑盐的浓度增加, 电荷转移电阻 R_t 的数值急剧增加, 双电层电容 C_{dl} 急剧下降, 说明苯并咪唑盐有效地抑制了碳钢在 HCl 中的腐蚀, 使得碳钢表面的介电常数 ϵ 明显降低。这是由于碳钢表面的水分子被苯并咪唑盐缓蚀剂分子取代, 吸附在电极表面, 从而降低了双电层电容, 且其缓蚀效率随着其分子中烷基链的增长而提高, 这与极化曲线的结果一致的。

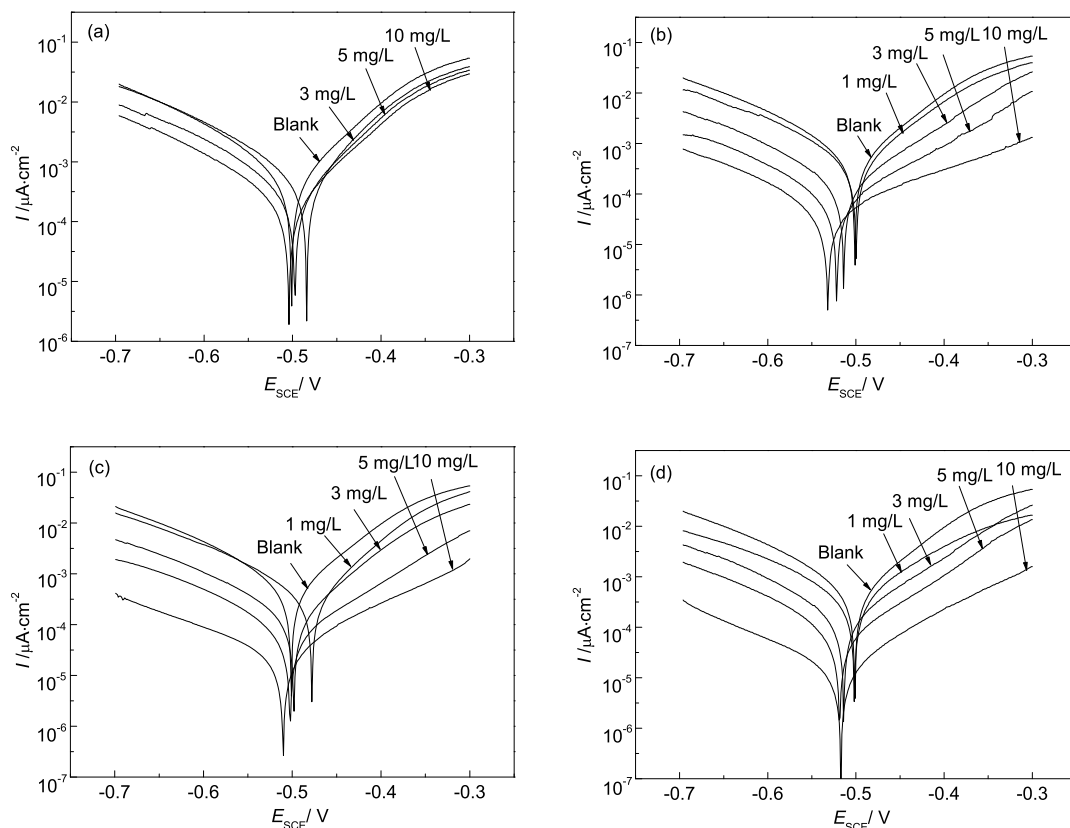
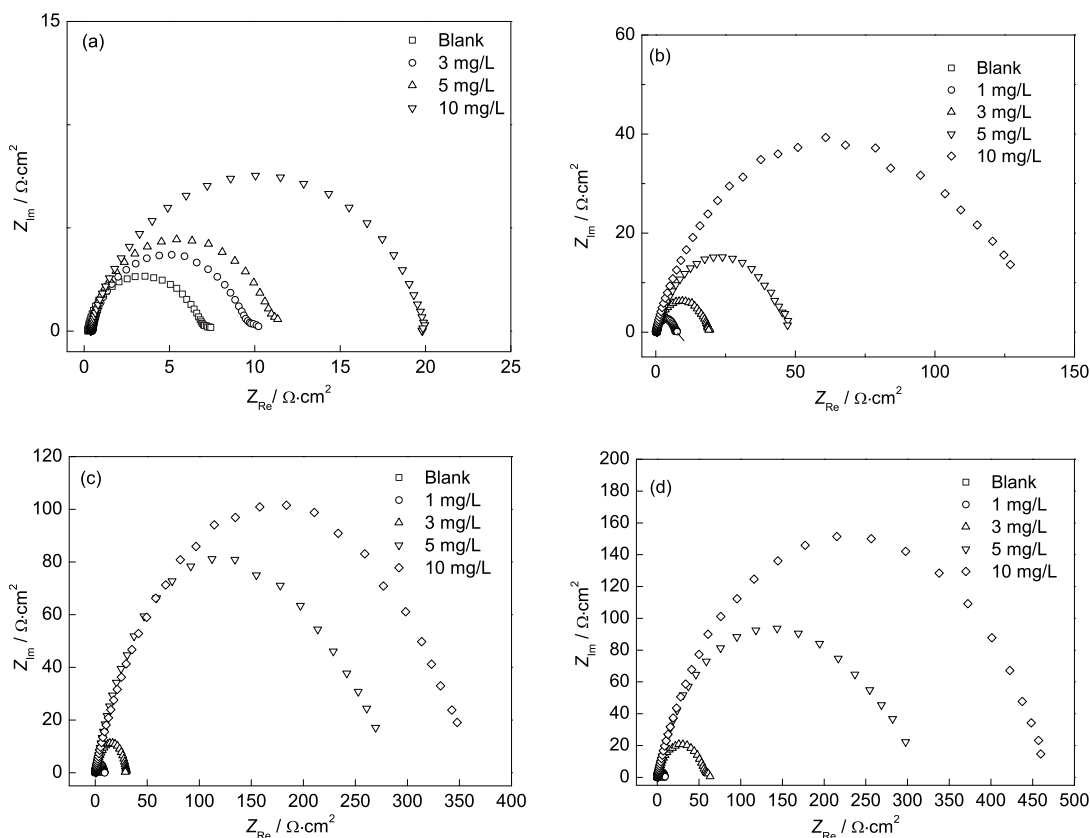


Fig.1 Polarization curves for Q235 steel in 1 mol/L HCl with different concentration of 1-propyl-2-methyl-3-alkyl benzimidazole derivatives: (a) PMCBI, (b) PMEBI, (c) PMOBI and (d) PMTBI

Table 1 Parameters of polarization curves of Q235 steel in 1 mol/L HCl with different concentration of 1-propyl-2-methyl-3-alkyl benzimidazole derivatives

	$c_{inh}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	E_{corr}/V	$b_c/\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$	$b_a/\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$	$I_{corr}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	IE/%
Blank	0	-0.501	139	74	1.95	-
PMCB1	3	-0.484	131	74	1.63	16.4
	5	-0.497	133	84	1.06	45.6
	10	-0.504	135	93	0.77	60.5
PMEBI	1	-0.500	136	77	1.76	9.7
	3	-0.514	126	91	0.60	69.2
	5	-0.522	125	109	0.30	84.6
	10	-0.532	127	110	0.20	89.7
PMOBI	1	-0.478	145	80	1.24	36.4
	3	-0.498	141	70	0.53	72.8
	5	-0.502	150	94	0.27	86.2
	10	-0.518	141	131	0.08	95.9
PMTBI	1	-0.502	156	61	1.53	21.5
	3	-0.514	125	91	0.60	69.2
	5	-0.519	131	94	0.26	86.7
	10	-0.517	139	106	0.06	96.9

**Fig.2** Nyquist plots for Q235 steel in 1.0 mol/L HCl with different concentration of 1-propyl-2-methyl-3-alkyl benzimidazole derivatives: (a) PMCB1, (b) PMEBI, (c) PMOBI and (d) PMTBI

3.3 腐蚀形貌分析

图4是Q235钢在含有1-丙基-2-甲基-3-十四烷基苯并咪唑盐的1 mol/L HCl中浸泡48 h后的表面形貌。从图中可以看出,在不加缓蚀剂的溶液中,碳钢试片浸泡48 h后出现严重的腐蚀,表面有大量

腐蚀产物的堆积,碳钢表面被打磨过的划痕完全消失,而投加缓蚀剂后,碳钢表面较为平整,说明缓蚀剂分子吸附在碳钢表面,阻碍了腐蚀性离子与金属表面的进一步接触,从而很好地抑制了碳钢在HCl介质中的腐蚀。

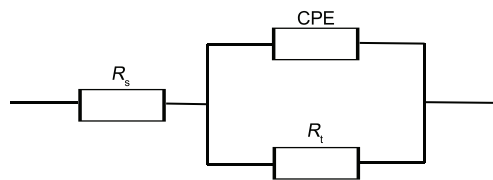


Fig.3 Equivalent circuit model used to fit the impedance spectra

Table 2 Impedance data of Q235 steel in 1 mol/L HCl without and with different concentration of 1-propyl-2-methyl-3-alkyl benzimidazole derivatives

	Concentration /mg·L ⁻¹	R_t /Ω·cm ²	R_s /Ω·cm ²	C_{dl} /μF·cm ⁻²	IE /%
	Blank	6.56	0.22	252	-
PMCB1	3	9.08	0.21	210	27.8
	5	12.10	0.17	201	45.8
	10	19.71	0.24	174	66.7
PMEB1	1	6.88	0.23	247	4.7
	3	19.91	0.18	173	67.1
	5	47.78	0.25	131	86.3
PMOB1	10	152.29	0.25	96	95.7
	1	8.30	0.23	239	21.0
	3	29.77	0.27	135	78.0
PMTB1	5	266.90	0.20	93	97.5
	10	358.18	0.24	90	98.2
	1	8.31	0.25	237	21.1
	3	29.88	0.22	134	78.0
	5	267.01	0.19	93	97.5
	10	468.43	0.23	89	98.6

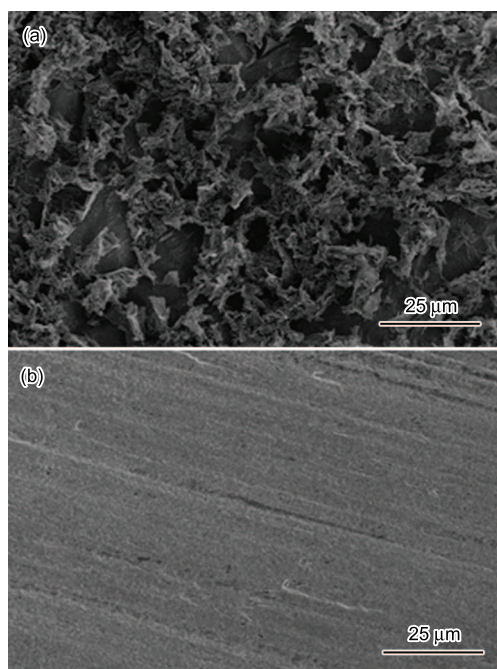


Fig.4 Micrographs of Q235 steel after 48 h dipping in 1 mol/L HCl with 1-propyl-2-methyl-3-tetradecyl benzimidazole: (a) blank and (b) PMTB1

4 结论

(1) 苯并咪唑盐化合物在 1 mol/L 的 HCl 中对碳钢具有优异的缓蚀效果，且缓蚀效率随着其分子中烷基链的增长而有明显提高，其中在研究的范围内 1- 丙基 -2- 甲基 -3- 十四烷基苯并咪唑盐的缓蚀效果最好。

(2) 通过动电位极化曲线表明，1- 丙基 -2- 甲基 -3- 烷基苯并咪唑盐是以抑制阴极反应为主的混合型缓蚀剂。

参考文献

- [1] Zhou X X, Liu J P. Present state of the application of corrosion inhibitors to acid pickling and its development trend[J]. *Industr. Water Treatment*, 2002, 22(1): 16-19
(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)
- [2] Zhang S T, Xue M Y, Wang Y B, et al. Study on covering behavior of BTA inhibitor on pure copper surface[J]. *Corros. Sci. Prot. Technol.*, 2006, 18(5): 313-316
(张胜涛, 薛名月, 王艳波等. 苯并三氮唑在铜表面覆盖行为的研究 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2006, 18(5): 313-316)
- [3] Zhao W, Zhang J P, Yin C X, et al. Corrosion inhibition mechanism of benzotriazole derivatives for N80 steel in HCl solution [J]. *Corros. Sci. Prot. Technol.*, 2007, 19(4): 251-254
(赵雯, 张军平, 尹成先等. 盐酸介质中苯并三氮唑衍生物的缓蚀机理研究 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2007, 19(4): 251-254)
- [4] Raicheva S N, Aleksiev B V, Sokolova E I. The effect of the chemical structure of some nitrogen and sulphur containing organic compounds on their corrosion inhibiting action [J]. *Corros. Sci.*, 1992, (2): 343-350
- [5] Khaled K F. The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions [J]. *Electrochim. Acta*, 2003, 48: 2493-2503
- [6] Shi Z L, Pang Z Z. Efficiency of arylsubstituted-benzimidazoles as copper corrosion inhibitors in HCl solution [J]. *J. Beijing Univ. Chem. Technol.*, 2002, 29(2): 52-54
(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)
- [7] Ashassi-Sorkhabi H, Majidi M R, Seyyedi K. Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 225: 176-185
- [8] Solmaz R, Kardas G, Yazıcı B, et al. Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media [J]. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2008, 312: 7-17
- [9] Aljourani J, Raeissi K, Golozar M A. Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 mol/L HCl solution [J]. *Corros. Sci.*, 2009, 51: 1836-1843

INHIBITION OF 1-PROPYL-2-METHYL-3-ALKYL BENZIMIDAZOLE ON Q235 STEEL IN HCl SOLUTION

LI Xiangxu, YANG Wenzhong

College of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009

Abstract: New corrosion inhibitors 1-propyl-2-methyl-3-alkyl benzimidazole salts were synthesized and their inhibition for Q235 steel in 1 mol/L HCl solution were investigated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Meanwhile, the surface morphology was studied by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that benzimidazole salts had excellent inhibiting efficiency at very low concentration and the inhibiting efficiency increased with the increase of alkyl chain. 1-propyl-2-methyl-3-tetradecyl benzimidazole salts had the highest efficiency among four inhibitors, in which the inhibition efficiency reached up to 98.6% at the concentration of 10 mg/L. These inhibitors acted as mixed inhibitors with cathodic inhibition as dominative action.

Key words: inhibitor, benzimidazole, polarization, electrochemical impedance spectrum