

3-丁基-5,5-二甲基海因咪唑季铵盐对 HCl 溶液中 Q235 钢的缓蚀性能

郭睿, 李云鹏, 土瑞香, 宋博, 郭煜
(陕西科技大学陕西省轻化工助剂重点实验室, 西安 710021)

摘要 利用失重法、电化学阻抗谱法、环境扫描电镜观测和接触角测试等研究了 3-丁基-5,5-二甲基海因咪唑季铵盐(BDMHI)对 HCl 溶液中 Q235 钢的缓蚀性能和其在 Q235 钢表面的吸附行为. 结果显示, 缓蚀效率随 BDMHI 浓度的增加而增加, 随温度的升高而降低, 最高缓蚀效率为 91.62%; 在 25~35 °C 温度范围内, BDMHI 质量浓度为 1.0 g/L 时, 缓蚀效率达 80% 以上. 测定了 BDMHI 在 Q235 钢表面吸附的吸附吉布斯自由能(ΔG_{ads}^0)和吸附热(ΔH_{ads}^0). 结果表明, BDMHI 在 Q235 钢表面的吸附为放热反应, 符合 Langmuir 等温式, 是包含物理吸附和化学吸附的混合吸附. 运用量子化学方法探究了 BDMHI 的缓蚀机理.

关键词 咪唑季铵盐; 缓蚀性能; 吸附; 量子化学

中图分类号 O646 **文献标志码** A

油田开采中常利用酸化技术来提高采油率, 但注入的酸液会腐蚀井下的金属设备, 造成巨大的经济损失. 经济高效的金属防护措施是使用缓蚀剂. 腐蚀环境中存在的少量缓蚀剂可与金属表面发生作用, 降低金属的腐蚀速率, 从而延长金属的使用寿命^[1,2].

咪唑啉类缓蚀剂具有良好的热稳定性和缓蚀性, 且对环境友好, 因而被广泛应用在油田开采等领域. 咪唑啉的防腐性能一方面是因为其分子中的 N 等杂原子含有多个孤对电子, 可与碳钢表面铁原子的空 *d* 轨道结合, 形成配位键而吸附在碳钢表面, 提高了腐蚀反应活化能, 从而降低腐蚀速率; 另一方面是因为吸附在碳钢表面的咪唑啉分子中的碳链部分在腐蚀介质中伸展, 形成一层疏水膜, 从而阻碍腐蚀反应^[3-5]. 当前使用的咪唑啉缓蚀剂水溶性通常较差, 缓蚀性能也有待提升. Liu 等^[6]的研究发现, 咪唑啉季铵盐较咪唑啉缓蚀效率明显提高. 张静等^[7]研究发现, 硫脲基中的 N, S 杂原子可提高咪唑啉的缓蚀性能; Liu 等^[8]的研究也得到类似的结论. 但目前的研究多集中在以硫脲等改性咪唑啉, 将咪唑和海因结合并应用于盐酸环境的防腐研究则很少. 本文在咪唑母体上引入海因环, 合成了 3-丁基-5,5-二甲基海因咪唑季铵盐(BDMHI, 图 1), 并研究了该化合物对 HCl 溶液中 Q235 钢的缓蚀性能, 通过量子化学计算探究了 BDMHI 的缓蚀机理.

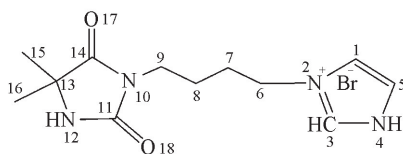


Fig.1 Molecular structure of compound BDMHI

1 实验部分

1.1 试剂

咪唑、37% (质量分数) 盐酸、二氯甲烷和甲醇均为 A.R. 级, 购于天津市大茂精细化工有限公司; 硅胶(200 目), 购于青岛海洋化工有限公司; Q235 钢化学组成(质量分数, %): C 0.14~0.22, Si \leq 0.03, Mn 0.30~0.65, S \leq 0.05, P \leq 0.045, Fe 余量.

收稿日期: 2017-08-14. 网络出版日期: 2018-04-22.

基金项目: 陕西省教育厅服务地方专项计划项目(批准号: 15JF011)和陕西省工业科技攻关项目(批准号: 2016GY-146)资助.

联系人简介: 郭睿, 男, 教授, 主要从事精细化学品及工业助剂合成与开发研究. E-mail: 365726475@qq.com

1.2 BDMHI 的制备

参考文献[9]的方法制备 BDMHI. 将一定量的 3-溴丁基-5,5-二甲基海因(自制)与咪唑(摩尔比 1:3)加入到三口烧瓶中,再加入溶剂乙腈,加热回流并搅拌,反应 24 h 后在减压条件下蒸发除去溶剂乙腈;剩余部分经柱色谱(二氯甲烷/甲醇体积比 11.5:1)分离,即得到 BDMHI.

1.3 缓蚀性能测试

1.3.1 静态失重实验 参照国家标准 GB10124-88 进行静态失重实验,腐蚀介质为 6%(质量分数)HCl 溶液,实验前用 600, 800, 1200 目金相砂纸逐级打磨钢片表面,再依次用丙酮、蒸馏水、无水乙醇对钢片进行清洗,冷风吹干后称重^[10]. 将处理好的钢片分别浸入含不同质量浓度 BDMHI 的 6% HCl 溶液中,腐蚀 24 h,考察温度对 BDMHI 缓蚀性能的影响;在适宜 BDMHI 质量浓度和温度下考察腐蚀时间对缓蚀效率的影响. 实验结束后将钢片取出,并用蒸馏水清洗,干燥后称重. 腐蚀速率(v)和缓蚀效率分别(η_{ic})由式(1)和式(2)进行计算:

$$v = \Delta m / (At) \quad (1)$$

$$\eta_{ic}(\%) = (v_0 - v) / v_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: Δm (mg)是钢片腐蚀前后质量差; A (m^2)为钢片表面积; t (h)为钢片腐蚀时间; v_0 和 v ($g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)分别是未添加和添加缓蚀剂的 Q235 钢片腐蚀速率.

1.3.2 电化学测试 采用三电极体系进行电化学测试^[11],参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极,工作电极为 Q235 钢片,有效工作面积为 1.0 cm^2 . 测试前将钢片经砂纸逐级打磨,并用蒸馏水、乙醇清洗,干燥后放入待测溶液中. 电化学测试均在 PARSTATMC 电化学工作站(美国普林斯顿有限公司)上进行. 极化曲线扫描起止电位为 $-750 \sim 400 \text{ mV}$ (相对开路电位),扫描频率为 0.1 mV/s ;交流阻抗测试采用的激励信号为正弦波,振幅为 10 mV ,频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$. 缓蚀效率计算公式分别如下:

$$\eta_{ic}(\%) = (j_{corr}^0 - j_{corr}) / j_{corr}^0 \times 100\% \quad (3)$$

$$\eta_{ic}(\%) = (R_{ct}^0 - R_{ct}) / R_{ct}^0 \times 100\% \quad (4)$$

式中, j_{corr}^0 和 j_{corr} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)分别为无和有缓蚀剂存在时相应的腐蚀电流密度; R_{ct}^0 和 R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)分别为无和有缓蚀剂存在时的电荷转移电阻.

1.3.3 SEM 观测 采用 FEI Q45 环境扫描电子显微镜(SEM, 美国 FEI 公司)观察 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下在 6% HCl 溶液和含 1.0 g/L BDMHI 的 6% HCl 溶液中浸泡 24 h 后 Q235 钢片的表面形貌.

1.3.4 接触角测试 将 Q235 钢于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下分别在 6% HCl 溶液和含有 BDMHI 的 6% HCl 溶液中浸泡 48 h,并用蒸馏水清洗,干燥后,利用 DSA100 光学接触角测量仪(德国 Kruss 公司)测量纯水液滴(液滴直径约 5 mm)在 Q235 钢片表面的接触角.

1.4 量子化学计算

量子化学计算在 Material Studio 8.0 软件 DMol³模块中进行. 依据密度泛函理论,运用 GGA/BLYP 方法^[12],在 DND 基组水平上对 BDMHI 和 BDMHI⁺做几何全优化运算及频率分析,表明为极小值点;并在相同基组水平下计算 BDMHI⁺的全局量子化参数、前线轨道分布和 Fukui 指数.

2 结果与讨论

2.1 静态失重实验

在腐蚀时间为 24 h,温度为 $25 \sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,缓蚀效率随 BDMHI 质量浓度的变化结果见图 2. 由图 2 可知,随着 BDMHI 质量浓度的增加,缓蚀效率逐渐增加,最高可达 91.62%;随着温度的升高,缓蚀效率逐渐下降,但在 $25 \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内具有良好的缓蚀效果,当 BDMHI 浓度为 1.0 g/L 时,缓蚀效率均在 80% 以上. 当温度超过 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,缓蚀效率明显下降,这是因为随着温度升高, BDMHI 在碳钢表面的吸附能力下降,脱附加剧,使缓蚀效率下降^[13]. 在温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, BDMHI 质量浓度为 1.0 g/L , HCl 质量分数为 6% 条件下,考察了腐蚀时间对缓蚀效率的影响,结果见图 3. 由图 3 曲线 a 可知,缓蚀效率随腐蚀时间的延长先增加后降低,在腐蚀时间为 24 h 时,缓蚀效率达最大. 这表明 BDMHI 是通过

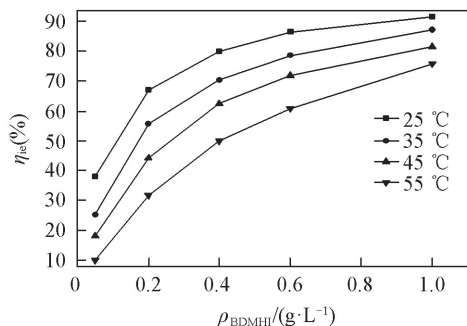


Fig.2 Relationship between inhibition efficiency and mass concentration of BDMHI at different temperatures

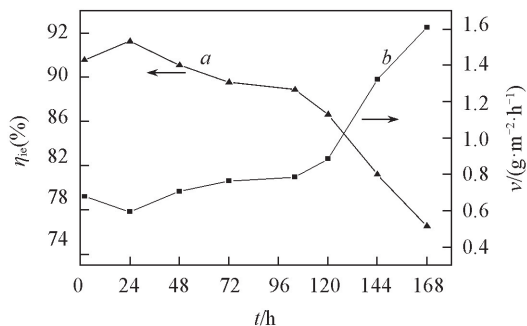


Fig.3 Relationship between inhibition efficiency of BDMHI(a) and v (b) and corrosion time, respectively

在碳钢表面形成吸附膜来阻碍腐蚀的,当浸泡时间较短时,表面覆盖率较低,形成的吸附膜未能完全覆盖碳钢表面^[14];时间超过 24 h,吸附在碳钢表面的缓蚀剂分子有一定程度的脱落,缓蚀效率下降^[15].

2.2 电化学测试

2.2.1 极化曲线 图 4(A)和(B)分别为 Q235 钢片在未含和含 1.0 g/L BDMHI 的 6% HCl 溶液中不同温度下的极化曲线,相应的极化参数见表 1. 由图 4 及表 1 可知,阴极极化曲线产生的塔菲尔线几乎平行,阴、阳极塔菲尔斜率没有明显改变,这说明在不同温度下缓蚀剂的加入未改变腐蚀反应的机理^[16,17]. 添加缓蚀剂后,腐蚀电位(E_{corr})改变不大,阴、阳极化曲线均向低电流方向移动,腐蚀电流密度明显降低. 这说明 BDMHI 可同时抑制阴、阳极腐蚀反应,降低腐蚀速率^[18,19]. 当温度为 25 °C 时,缓蚀效率最大,为 91.3%,与失重法计算结果一致;而随着温度升高,缓蚀效率逐渐下降,这是因为温度升高使分子热运动加剧,促进了腐蚀反应过程中电荷的转移,影响了缓蚀剂分子在碳钢表面吸附膜的形成,加速了吸附膜的脱落^[15].

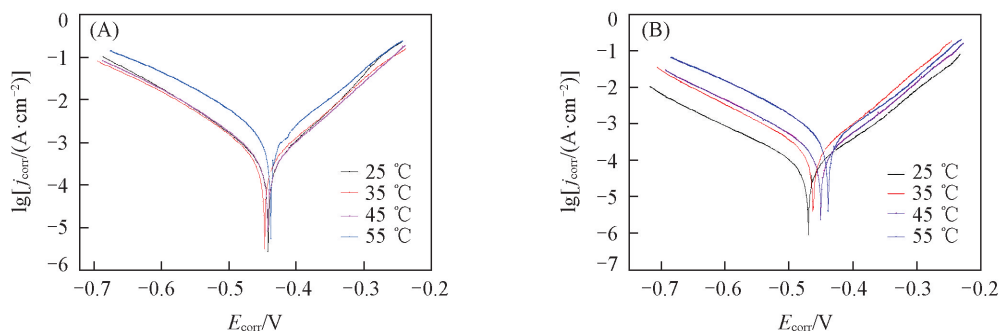


Fig.4 Polarization curves of Q235 steel in 6% HCl solution in the absence(A) and in the presence(B) of 1.0 g/L BDMHI at 25–55 °C

Table 1 Polarization parameters of Q235 steel in 6% HCl solution in the absence and presence of 1.0 g/L BDMHI at different temperatures^{*}

Temperature/°C	Solution	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$j_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$b_{\text{a}}/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$b_{\text{c}}/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\eta_{\text{ic}}(\%)$
25	Blank	-442.5	265.26	116.81	64.41	—
	BDMHI	-419.9	23.18	111.12	74.23	91.3
35	Blank	-449.5	343.24	105.49	72.05	—
	BDMHI	-424.5	39.61	117.71	79.69	88.4
45	Blank	-449.6	411.25	116.28	104.67	—
	BDMHI	-442.0	78.09	100.35	78.30	81.0
55	Blank	-450.3	502.37	101.40	85.38	—
	BDMHI	-449.7	112.90	103.52	68.84	77.5

* j_{corr} : Corrosion current density; b_{a} : anodic Tafel slopes; b_{c} : cathodic Tafel slopes.

2.2.2 电化学阻抗 图 5(A)和(B)分别为 Q235 钢片在未含和含 1.0 g/L BDMHI 的 6% HCl 溶液中不同温度下的阻抗谱图, 相应的拟合参数见表 2. 从图 5 及表 2 可知, 随着温度升高, 容抗弧直径逐渐变小, 电荷转移电阻 R_{ct} 值逐渐降低, 表明 BDMHI 对 Q235 钢在 6% 盐酸溶液中的腐蚀抑制作用随温度的升高而减弱^[20]. 双电层电容 (C_{dl}) 值随温度的升高而增加, 这是由于 BDMHI 发生脱附后, 水分子吸附在碳钢表面, 由于水的介电常数比缓蚀剂分子大, 从而使 C_{dl} 值升高^[21].

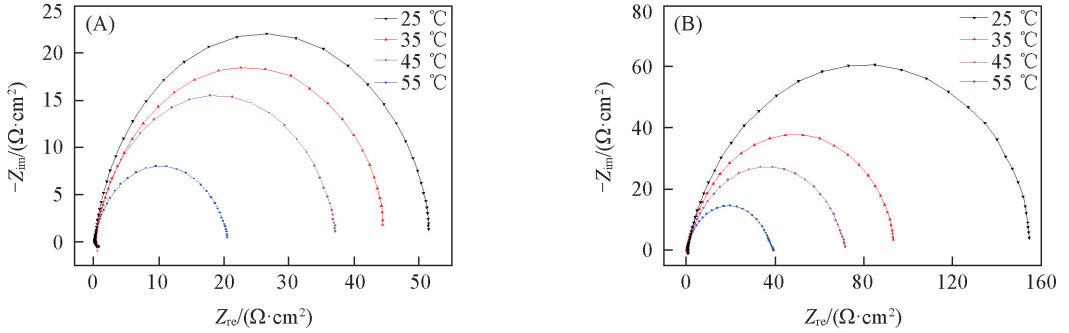


Fig.5 Nyquist plots of Q235 steel in 6% HCl solution in the absence(A) and in the presence(B) of 1.0 g/L BDMHI at different temperatures

Table 2 Simulative electrochemical parameters for Q235 steel in 6% HCl solution in the absence and in the presence of 1.0 g/L BDMHI at different temperatures*

Temperature/°C	Solution	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	n	$C_{dl}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta_{ic}(\%)$
25	Blank	0.4866	30.2	0.9433	216.0	—
	BDMHI	0.5674	326.8	0.8703	168.9	90.76
35	Blank	0.5475	19.4	0.9352	215.8	—
	BDMHI	0.5310	163.5	0.8886	169.0	88.13
45	Blank	0.5357	13.9	0.9351	214.5	—
	BDMHI	0.5171	74.8	0.8615	178.1	81.42
55	Blank	0.4602	8.7	0.9338	217.4	—
	BDMHI	0.4160	39.2	0.8832	186.2	77.81

* R_s : The solution resistance; n : the CPE exponent(phase shift).

2.3 SEM 表征

图 6 为 25 °C 下 Q235 钢片在未含和含有 1.0 g/L BDMHI 的 6% HCl 溶液中浸泡 24 h 后的 SEM 照片. 可见, 在无 BDMHI 添加的 HCl 溶液中浸泡后的钢片表面凹凸不平, 清晰可见不规则的腐蚀坑, 表明钢片腐蚀严重[图 6(A)]; 而在添加了 BDMHI 的 HCl 溶液中钢片表面仅有几处腐蚀小孔, 表面较平整[图 6(B)]. 这是由于 BDMHI 中的 N, O 原子提供电子给铁原子的 d 空轨道, 形成了牢固的配位键, 使缓蚀剂分子吸附在碳钢表面, 形成了一层保护膜, 从而有效阻碍了腐蚀反应的进行^[20,22,23].

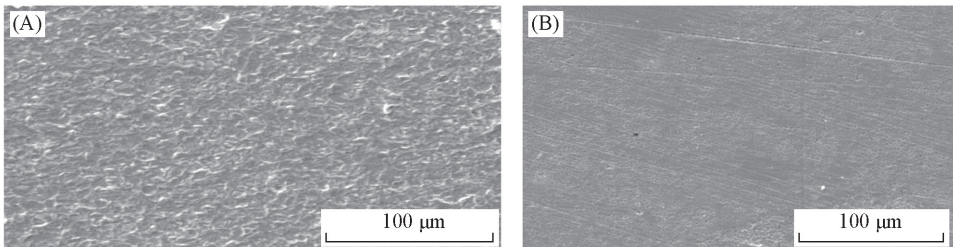


Fig.6 SEM images for Q235 steel after 24 h immersion at 25 °C in 6% HCl solution in the absence(A) and in the presence(B) of 1.0 g/L BDMHI

2.4 接触角

图 7 为在含有不同质量浓度 BDMHI 的 6% 盐酸溶液中浸泡后钢片的表面接触角, 相应参数见表 3. 从图 7 和表 3 可以看出, 随着 6% 盐酸溶液中 BDMHI 质量浓度的增大, Q235 钢片表面接触角逐渐增

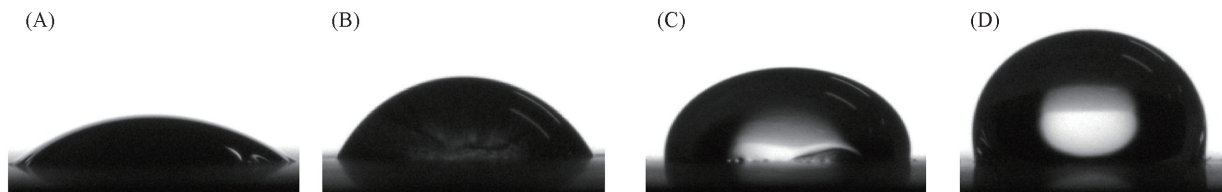


Fig.7 Contact angles for Q235 steel after 24 h immersion at 25 °C in 6% HCl solution in the absence(A) and presence of 0.2 g/L(B), 0.6 g/L(C) and 1.0 g/L(D) BDMHI

Table 3 Contact angles and surface energy for Q235 steel after 24 h immersion at 25 °C in 6% HCl solution in the absence and in the presence of BDMHI

$\rho(\text{BDMHI})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	CA/(°)	$\gamma_s/(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	$\rho(\text{BDMHI})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	CA/(°)	$\gamma_s/(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$
0	32.8	62.87	0.6	96.7	24.79
0.2	61.3	46.44	1.0	112.0	16.94

大。固体表面疏水性与表面粗糙度及表面能有关^[21]。从表3可知,随着BDMHI浓度的增大,碳钢的表面能(γ_s)^[24]从62.87 mJ/m²下降到16.94 mJ/m²。这表明接触角的降低是因为BDMHI吸附在碳钢表面形成的吸附膜降低了碳钢的表面能,阻碍了腐蚀进程,并降低了碳钢表面的粗糙度^[25]。

2.5 吸附行为

缓蚀剂对金属的腐蚀抑制作用可通过其在金属腐蚀表面的吸附行为来推测^[26],而覆盖率被认为是研究缓蚀剂吸附行为最有效的参数^[4]。由极化曲线测试结果(图4,表1)可知,加入BDMHI后自腐蚀电位起伏变化不大,说明BDMHI在电极表面为几何覆盖效应,表面覆盖度(θ ,%)数值可等于缓蚀效率(η_{ic})。假定BDMHI在Q235钢表面的吸附符合Langmuir吸附等温式^[27]:

$$c/\theta = c + 1/K \quad (5)$$

式中: $c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 为BDMHI浓度; $K(\text{mol}^{-1})$ 为吸附平衡常数。

依据失重法实验结果,对298~328 K温度范围内的(c/θ)- c 作图(图8)并进行线性拟合,相关结果列于表4。由图8和表4可知,不同温度下 c/θ 与 c 呈良好的线性关系,相关系数(R^2)几乎等于1,斜率(Slope)也接近1,这表明BDMHI在Q235钢表面的吸附可用Langmuir等温式来描述^[28,29]。

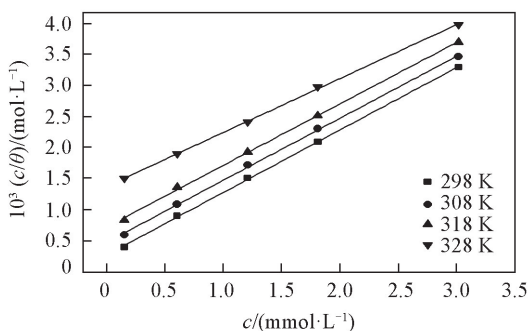


Fig.8 Langmuir adsorption isotherm fitting for BDMHI at Q235 steel surface

吸附平衡常数可由图8中截距值的倒数计算,BDMHI分子在Q235钢表面的吸附吉布斯自由能(ΔG_{ads}^0 , kJ·mol⁻¹)可由下式得到^[30]:

$$K = (1/55.5) \exp(-\Delta G_{\text{ads}}^0/RT) \quad (6)$$

式中: $R(8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 为标准气体常数, $T(\text{K})$ 为绝对温度。

Table 4 Thermodynamic parameters of adsorption of BDMHI on Q235 steel surface at different temperatures

Temperature/K	Slope	R^2	K/mol^{-1}	$\Delta G_{\text{ads}}^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_{\text{ads}}^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_{\text{ads}}^0/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
298	1.00400	0.99953	3.642	-30.283	-42.66	-41.53
308	0.99648	0.99911	2.090	-29.879	-42.66	-41.50
318	0.98819	0.99903	1.377	-29.741	-42.66	-40.63
328	0.86603	0.99955	0.725	-28.926	-42.66	-41.87

吸附热(ΔH_{ads}^0 , kJ·mol⁻¹)由Vant'Hoff式得到:

$$\ln K = -\Delta H_{\text{ads}}^0/RT + \text{constant} \quad (7)$$

式中:Constant为积分常数。 ΔH_{ads}^0 值可由 $\ln K-T^{-1}$ 拟合线(图9)的斜率求得。

标准熵(ΔS_{ads}^0 , J·mol⁻¹·K⁻¹)可由下式得到^[31]:

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = \Delta H_{\text{ads}}^0 - T\Delta S_{\text{ads}}^0 \quad (8)$$

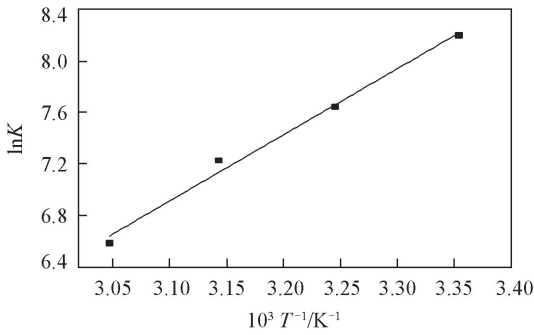


Fig.9 $\ln K-T^{-1}$ curve fitting for Q235 steel in 6% HCl solution in the presence of 1.0 g/L BDMHI

通常认为, 当 $\Delta G_{\text{ads}}^0 < -40$ kJ/mol 时, 为化学吸附, 这是由于碳钢表面铁原子和缓蚀剂分子之间共用电子或发生电子转移形成了共价键; 当 $\Delta G_{\text{ads}}^0 > -20$ kJ/mol 时, 为物理吸附, 这源于缓蚀剂分子和碳钢表面的静电作用^[32]. BDMHI 在碳钢表面吸附的 ΔG_{ads}^0 值约为 -30 kJ/mol(表 4), 表明 BDMHI 缓蚀剂在 Q235 钢表面的吸附是自发进行的, 是含物理吸附和化学吸附的混合吸附. 通常认为 $\Delta H_{\text{ads}}^0 < 0$ 的放热过程是由化学吸附和物理吸附共同作用或物理吸附或化学吸附引起的; $\Delta H_{\text{ads}}^0 > 0$ 的吸热过程是由化学吸附引起的. 在放热过程中, 当 $|\Delta H_{\text{ads}}^0| < 40$ kJ/mol, 为物理吸附; $|\Delta H_{\text{ads}}^0|$ 值接近 100 kJ/mol 时, 为化学吸附^[10]. 由表 4 可知, BDMHI 在 Q235 钢表面吸附的 $\Delta H_{\text{ads}}^0 = -42.6$ kJ/mol, 表明 Q235 钢的吸附是由物理吸附和化学吸附共同作用, 这与用 ΔG_{ads}^0 判断的结论一致. 由表 4 可知, BDMHI 在 Q235 钢表面吸附的 $\Delta S_{\text{ads}}^0 < 0$, 说明吸附过程是熵减过程, 体系中缓蚀剂分子在碳钢表面的吸附逐渐变得有序, 形成了定向吸附^[19].

2.6 量子化学计算

为进一步研究 BDMHI 的缓蚀作用机理, 对其进行了量子化学计算. 依据前线分子轨道理论^[33], 前线轨道间的相互作用导致了电子跃迁, 分子的反应活性由前线轨道 HOMO(最高占有轨道)与 LUMO(最低空轨道)决定. E_{HOMO} 与分子供电子能力有关, 其值越大, 表示越可能提供电子给低能级或有空轨道的电子受体; E_{LUMO} 表示分子接收电子的能力, 其值越小, 分子越容易接受电子^[34,35]. 考虑 BDMHI 在溶液中以 BDMHI⁺形式存在, 为研究 BDMHI⁺在碳钢表面的吸附行为, 在对 BDMHI⁺进行几何全优化基础上(见图 10), 计算了其 HOMO 和 LUMO, 前线轨道分布图见图 11, 计算结果列于表 5, 其中 Fe 的前线轨道能量来自文献[4]. 分子轨道间能量 ΔE 越低, 越容易发生交互作用^[36]. 由表 5 可知, $\Delta E_1 < \Delta E < \Delta E_2$, 表明 BDMHI⁺的 LUMO 与 Fe 的 HOMO 之间的交互作用是主要的, BDMHI⁺提供电子的能力小于接收电子的能力, 这与 BDMHI⁺为正离子结构相符. 由图 11 可知, BDMHI⁺的 HOMO 主要分布在咪唑环中的 N, O 原子上, 这是金属离子发生亲电攻击的活性位点; LUMO 主要分布在咪唑环上, 可作为较

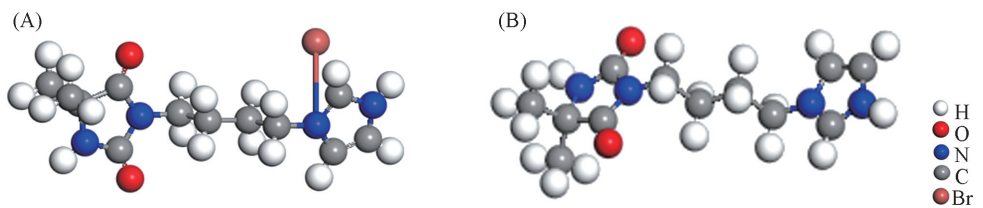


Fig.10 Optimized molecular structures of BDMHI(A) and BDMHI⁺(B) by GGA/BLYP

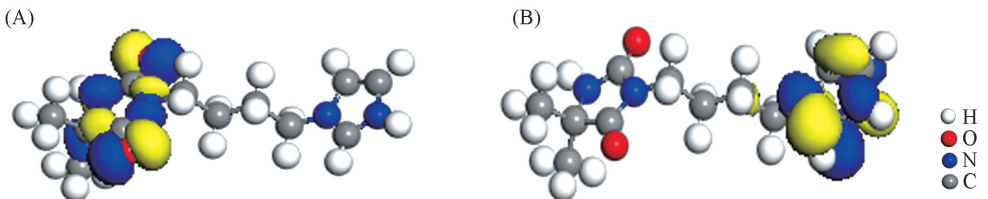


Fig.11 Frontier molecule orbital density distribution of BDMHI⁺ [HOMO(A) and LUMO(B)]

Table 5 Frontier orbital energies of BDMHI⁺ and Fe*

Molecule	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	$\Delta E/eV$	$\Delta E_1/eV$	$\Delta E_2/eV$
BDMHI ⁺	-7.849	-5.871	1.978	1.939	7.599
Fe	-7.810	-0.250	—	—	—

* $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$, $\Delta E_1 = E_{\text{LUMO}(\text{BDMHI}^+)} - E_{\text{HOMO}(\text{Fe})}$, $\Delta E_2 = E_{\text{LUMO}(\text{Fe})} - E_{\text{HOMO}(\text{BDMHI}^+)}$.

好的电子受体^[37]. 前线轨道计算结果揭示 BDMHI⁺的活性区域主要在咪唑环和海因环上, 这将使缓蚀剂 BDMHI 具有多个吸附中心, 从而使 BDMHI⁺在碳钢表面形成的吸附膜更加稳定. 为进一步确定 BDMHI⁺的活性位点, 计算了 BDMHI⁺中各原子的 Fukui 指数, 结果见表 6. Fukui 指数是一种研究所测分子反应活性位点及亲核或亲电特性的参数. 由 Fukui 指数的分析可知, O17, O18 原子的亲电前线电荷密度(f_r^E)较大, N2, N4 和 C3 原子的亲核前线电荷密度(f_r^N)较大, 表明活性位点主要在海因环和咪唑环上, 这与前线轨道分布的计算结果吻合.

Table 6 Fukui index values for BDMHI⁺

Atom	f_r^E	Atom	f_r^N
C13	0.010	C1	-0.006
C15	-0.012	C3	0.049
N10	-0.007	C5	0.057
N12	0.005	C7	-0.008
O17	0.233	N2	0.056
O18	0.197	N4	0.028

综上所述, 缓蚀剂 BDMHI 在 HCl 溶液中对 Q235 钢具有较好的缓蚀效果, 当 BDMHI 质量浓度为 1.0 g/L 时, 缓蚀效率最高为 91.62%, 且在 25~35 °C 温度范围内缓蚀性能良好. SEM 测试结果表明, BDMHI 可在碳钢表面形成一层吸附膜, 阻碍腐蚀反应进行; 接触角测试结果显示, 最大接触角为 112.0°, 说明 BDMHI 在碳钢表面形成的吸附膜较致密. BDMHI 在 Q235 钢表面的吸附为放热反应, 符合 Langmuir 吸附等温式, 是包含有物理吸附和化学吸附的混合吸附. 量子化学计算结果表明, BDMHI 的活性位点位于海因环及咪唑环上, BDMHI 分子中 N, O 原子可与碳钢表面的 Fe 原子形成配位键和反馈键, 从而牢固地吸附在碳钢表面.

参 考 文 献

- [1] Li C. N., *Surf. Tech.*, **2016**, 45(8), 80—86(李从妮. 表面技术, **2016**, 45(8), 80—86)
- [2] Zhan F. T., Yang Z., Lu Z. F., Hu Y. P., Pan Y., Chen Y. F., Xiao C. L., Zhang T., *Acta Petrolei Sinica*, **2015**, 36(9), 1116—1121 (战风涛, 杨震, 吕志凤, 胡以朋, 潘原, 陈彦飞, 肖常林, 张婷. 石油学报, **2015**, 36(9), 1116—1121)
- [3] Guo R., Cheng M., Yang J. Y., Li H. L., Liu A. Y., *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2017**, 36, 336—342(郭睿, 程敏, 杨江月, 李欢乐, 刘爱玉. 化工进展, **2017**, 36, 336—342)
- [4] Hu S. Q., Hu J. C., Fan C. C., Mi S. Q., Zhang J., Guo W. Y., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2010**, 26(8), 2163—2170(胡松青, 胡建春, 范成成, 米思奇, 张军, 郭文跃. 物理化学学报, **2010**, 26(8), 2163—2170)
- [5] Liu M., Tian Y., Fu J., Xu H. F., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(12), 2228—2235(刘明, 田颖, 傅杰, 徐洪峰. 高等学校化学学报, **2016**, 37(12), 2228—2235)
- [6] Liu X., Okafor P. C., Zheng Y. G., *Corros. Sci.*, **2009**, 51, 744—751
- [7] Zhang J., Du M., Yu H. H., Wang N., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2009**, 25(3), 525—531(张静, 杜敏, 于会华, 王宁. 物理化学学报, **2009**, 25(3), 525—531)
- [8] Liu F. G., Du M., Zhang J., Qiu M., *Corros. Sci.*, **2009**, 51, 102—109
- [9] Guo R., Li Y. P., Ma L., Wang Y. Y., *Fine Chem.*, **2018**, 35(2), 201—206(郭睿, 李云鹏, 马兰, 王映月. 精细化工, **2018**, 35(2), 201—206)
- [10] Zarrouk A., Zarrok H., Ramli Y., Bouachrine M., Hammouti B., Sahibed D. A., Bentiss F., *J. Mol. Liq.*, **2016**, 222, 239—252
- [11] Zhao J. M., Chen G. H., *Electrochim. Acta*, **2012**, 69, 247—255
- [12] Wang T. Y., Zou C. J., Li D. X., Chen Z. L., Liu Y., Li X. K., Li M., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2015**, 31(12), 2294—2302(王太杨, 邹长军, 李代禧, 陈正隆, 刘圆, 李小可, 李明. 物理化学学报, **2015**, 31(12), 2294—2302)
- [13] Qian B., Wang J., Zheng M., Hou B. R., *Corros. Sci.*, **2013**, 75, 184—192
- [14] Wang B., Du M., Zhang J., Gao C. J., *Corros. Sci.*, **2011**, 53, 353—361
- [15] Zhang J., Gong X. L., Yu H. H., Du M., *Corros. Sci.*, **2011**, 53, 3324—3330
- [16] Feng L., Zhang S. T., Yan S., Xu S. Y., Chen S. J., *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2017**, 12, 1915—1928
- [17] Ahamad I., Prasad R., Quraishi M. A., *Corros. Sci.*, **2010**, 52, 1472—1481
- [18] Amar H., Benzakour J., Derja A., Villemin D., Moreau B., Braisaz T., *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, 252, 6162—6172
- [19] Song W. W., Zhang J., Du M., *Acta Chim. Sin.*, **2011**, 69(16), 1851—1857(宋伟伟, 张静, 杜敏. 化学学报, **2011**, 69(16), 1851—1857)
- [20] Liu N. N., Sun J. L., Xia L., Zeng Y. F., *Acta Phys. Sin.*, **2013**, 62(20), 203102(刘娜娜, 孙建林, 夏垒, 曾颖峰. 物理学报, **2013**, 62(20), 203102)
- [21] Li X. B., Liu Y., *J. Mater. Eng.*, **2008**, 4, 74—80(李小兵, 刘莹. 材料工程, **2008**, 4, 74—80)
- [22] Zhang W. W., Ma R., Li S., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2016**, 32(5), 827—837

- [23] Zhao J. M., Zhang M. L., Tie Z. W., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2017**, 33(1), 100—106
- [24] Liu Y. M., Shi J. Y., Lu Q. Q., Guo Y. Z., Chen R. Q., Yin D. C., *Mater. Rev.*, **2013**, 27(6), 123—129(刘永明, 施建宇, 鹿芹芹, 郭云珠, 陈瑞卿, 尹大川. 材料导报, **2013**, 27(6), 123—129)
- [25] He X. K., Jiang Y. M., Li C., Wang W. C., Hou B. L., Wu L. Y., *Corros. Sci.*, **2014**, 83, 124—136
- [26] Okafor P. C., Zheng Y. G., *Corros. Sci.*, **2009**, 51, 850—859
- [27] Xu Q. J., Li C. X., Zhou G. D., Zhu L. J., Lin C. J., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2009**, 25(1), 86—90(徐群杰, 李春香, 周国定, 朱律均, 林昌健. 物理化学学报, **2009**, 25(1), 86—90)
- [28] Liu Z., Li B. R., Pan Y. X., Shi K., Wang W. C., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(4), 669—677(刘志, 李炳睿, 潘艳雄, 石凯, 王伟财. 高等学校化学学报, **2017**, 38(4), 669—677)
- [29] Zhang W. W., Ma R., Liu H. H., Liu Y., Li S., Niu L., *J. Mol. Liq.*, **2016**, 222, 671—679
- [30] Lian B. J., Shi Z. M., Xu H., Zhao Q. F., Wang M. L., Jiang Y. Y., Hu S. Q., *Surf. Tech.*, **2015**, 44(12), 19—22(廉兵杰, 石泽民, 徐慧, 赵起锋, 王木立, 姜云瑛, 胡松青. 表面技术, **2015**, 44(12), 19—22)
- [31] Guo R., Cheng M., Li X. F., Wang C., Zhen J. B., *Fine. Chem.*, **2017**, 34(1), 109—113(郭睿, 程敏, 李晓芳, 王超, 甄建斌. 精细化工, **2017**, 34(1), 109—113)
- [32] He X. K., Hou B. L., Jiang Y. M., Li C., Wu L. Y., *Acta Metall. Sin.*, **2013**, 49(8), 1017—1024(何新快, 侯柏龙, 江雨妹, 李晨, 吴璐焯. 金属学报, **2013**, 49(8), 1017—1024)
- [33] Obot I. B., Macdonald D. D., Gasem Z. M., *Corros. Sci.*, **2015**, 99, 1—30
- [34] Khaled K. F., *Electrochim Acta*, **2008**, 53, 3484—3492
- [35] Fouda A. S., Ellithy A. S., *Corros. Sci.*, **2009**, 51, 868—875
- [36] Ji Y., Xu B., Gong W. N., Zhang X. Q., Jin X. D., Ning W. B., Meng Y., Yang W. Z., Chen Y. Z., *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2016**, 66, 301—312
- [37] Zhang K. G., Xu B., Yang W. Z., Yin X. S., Liu Y., Chen Y. Z., *Corros. Sci.*, **2015**, 90, 284—295

Corrosion Inhibition of 3-Butyl-5,5-dimethylhydantoin Imidazole Ammonium Salt on Q235 Steel in HCl Solution[†]

GUO Rui*, LI Yunpeng, TU Ruixiang, SONG Bo, GUO Yu

(Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract The corrosion inhibition performance and adsorption behavior of 3-butyl-5,5-dimethylhydantoin imidazole ammonium(BDMHI) for Q235 steel in HCl solution was investigated by mass loss method, polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy(EIS), scanning electron microscopy(SEM), and contact angle measurements. The results show that inhibition efficiency increases with the increase of mass concentration of BDMHI and decreases with the increase of temperature; the highest inhibition efficiency is 91.62%; inhibition efficiency is above 80% at a BDMHI mass concentration of 1.0 g/L in the temperature range of 25—35 °C. The adsorption properties of BDMHI were estimated using the standard adsorption Gibbs free energy change (ΔG_{ads}^0) and enthalpy change (ΔH_{ads}^0), respectively. The results reveal that the adsorption processes are exothermal and belong to a mix-type adsorption with physical adsorption and chemical adsorption, following Langmuir adsorption isotherm. The relationship between the molecular structure of BDMHI and the inhibition efficiency was investigated using quantum chemical calculations.

Keywords Imidazole ammonium salt; Corrosion inhibition; Adsorption; Quantum chemistry

(Ed.: S, Z, M)

[†] Supported by the Shaanxi Provincial Department of Education to Serve the Local Special Projects, China(No.15JF011) and the Industrial Science and Technology Program of Shaanxi Province, China(No.2016GY-146).