氢氟酸溶液中苯扎溴铵对锌的缓蚀作用及吸附热力学研究

兰天丽，任晓英，陈莹莹，高占鑫，焦庆祝
（辽宁师范大学，大连 116029）

［**摘　要**］ 采用失重法研究了在不同温度下，不同浓度的苯扎溴铵在3%的氢氟酸溶液中对锌的缓蚀作用，实验结果表明：在3%的氢氟酸溶液中，苯扎溴铵对锌的腐蚀具有良好的抑制作用。苯扎溴铵浓度低时，随浓度增大，缓蚀作用加强；当其浓度达到一定值后，缓蚀作用基本保持不变。根据结构理论分析，苯扎溴铵在锌表面的吸附是产生缓蚀作用的重要原因，吸附规律服从Langmuir等温式。采用Sekine方法处理实验数据，获得了一系列相关热力学参数。

［**关键词**］ 氢氟酸；苯扎溴铵；锌；缓蚀；吸附
［**中图分类号**］TG174.42　［**文献标识码**］A　［**文章编号**］1001-3660(2010)03-0052-03

Study on Corrosion Inhibition and Adsorption Thermodynamics of Benzalkonium Bromide on Zinc in Hydrofluoric Acid

LAN Tian-li, REN Xiao-ying, CHEN Ying-ying, GAO Zhan-xin, JIAO Qing-zhu
(Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

［**Abstract**］ The corrosion inhibition of benzalkonium on zinc in 3% hydrofiuoric acid solution was investigated with different temperatures and different concentration of benzalkonium by weight-loss method. The results show that the benzalkonium bromide on the corrosion of zinc has a good inhibitory effect in 3% hydrofluoric acid solution. The corrosion inhibition of benzalkonium bromide increases with the increaesing of concentrations of benzalkonium bromide. When its concentration reaches a certain concentration, corrosion inhibition remaines basically unchanged. According to the structural theory analysis the adsorption of benzalkonium on the surface of zinc is the important reason resulted from corrosion inhibition, benzalkonium bromide in the surface of zinc to obey the law of Langmuir adsorption isotherm. The experimental data are treated by the Sekine metheod and the correlative thermodynamics parameters are obtained.

［**Key words**］ hydrofluoric acid; benzalkonium bromide; zinc; corrosion inhibition; adsorption

锌在大气、淡水及其他中性介质中具有较高的稳定性，故被广泛用作钢铁等设备的保护性覆膜材质。在目前镀锌设备的化学清洗中，氢氟酸是一种应用较广的清洗剂[1-3]。氢氟酸溶垢能力强，速度快，渗氢量少，金属的氢脆敏感性小，但会使锌受到严重腐蚀，致使镀锌层部分破坏或完全脱落。合理使用和添加缓蚀剂是防止锌腐蚀的有效方法之一[4]，人们曾研究出盐酸介质中锌的缓蚀剂[5]，但适用于氢氟酸清洗的锌缓蚀剂目前尚未见报道，因此，研究氢氟酸溶液中锌的缓蚀具有较大的实用价值。文中采用失重法研究了氢氟酸溶液中苯扎溴铵对锌的缓蚀作用，并探讨了其缓蚀机理。

1　试验

1.1　仪器与试剂

主要试剂：纯锌（锌的质量分数大于99.99%，厚度0.15～0.25 mm，国药集团上海试剂有限公司），苯扎溴铵（分析纯，沈阳红旗制药有限公司）。

主要仪器：BS210S型电子天平（北京赛多利斯仪器系统公司），DGL-22001型电热鼓风干燥箱（龙口市先科仪器公司），MP21A型金相试样预磨机（上海日用电机厂）。

1.2　实验方法

将2片30 mm ×20 mm ×0.2 mm纯锌试片用800#砂纸打磨至表面光滑，经蒸馏水冲洗→无水乙醇

［**收稿日期**］2009-12-22；［**修回日期**］2010-04-08

［**作者简介**］兰天丽（1984－），女，吉林松原人，硕士研究生，研究方向为金属腐蚀与防护。

和丙酮脱脂处理→干燥,用分析天平精确称重。之后,将 2 试片悬于 50 mL 含有不同浓度苯扎溴铵的 3%氢氟酸溶液中,在一定温度下反应 0.5 h,取出,经蒸馏水冲洗→无水乙醇和丙酮处理→烘干后,精确称重。求出 2 片锌片的平均失重 Δm。改变温度(30~60 ℃)进行多次实验,得到不同温度下,苯扎溴铵浓度不同时锌试片的失重,作出失重-苯扎溴铵质量浓度(Δm-C)曲线,按 Sekine[6] 方法进行处理。

2　结果与讨论

2.1　锌的失重情况

根据实验数据作出不同温度下的 Δm-C 曲线,见图 1。由图 1 可见,在 3%氢氟酸溶液中,随着苯扎溴铵浓度增加,锌试片的失重逐渐变小,即腐蚀速率逐渐变小;当苯扎溴铵的浓度增大到一定值后,曲线趋于水平,表明苯扎溴铵对锌的缓蚀作用基本保持不变。

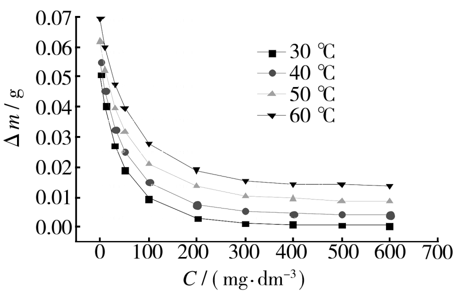


图 1　不同温度下锌的失重曲线

Fig. 1 Weight-loss curves of zinc at different temperature

产生这种现象可能是因为,在氢氟酸溶液中,苯扎溴铵对金属表面有良好的吸附性,这种吸附使锌表面形成一层致密的保护膜,从而改变锌表面的性质,抑制锌的腐蚀。苯扎溴铵的吸附量随浓度增加而增加,因此缓蚀率也随之增加;温度一定时,当苯扎溴铵的浓度高于一定值后,吸附量基本保持不变,此时锌片失重和苯扎溴铵对锌的缓蚀率也就不再明显变化了。

2.2　苯扎溴铵的吸附作用

假设缓蚀作用是由于缓蚀剂分子被吸附在锌表面上引起的,当苯扎溴铵在溶液中的含量从 0 增大到一定值时,锌试片失重 Δm 逐渐减小到最低恒定值,缓蚀作用逐渐增强,苯扎溴铵分子逐步吸附在锌表面,最终达到饱和单分子层吸附,覆盖度 θ 趋于 1,有效地保护了锌片。由此可定义:

$$\theta=(\Delta m_0-\Delta m)/(\Delta m_0-\Delta m_{\mathrm{m}}) \tag{1}$$

式中:Δm_0 为未加苯扎溴铵时的失重;Δm 为加入某浓度苯扎溴铵时的失重;$\triangle m_{\mathrm{m}}$ 为最小失重。

假设苯扎溴铵分子在锌表面的吸附规律服从 Langmuir 等温式,则有:

$$\theta=Ka/(1+Ka) \tag{2}$$

式中:θ 为表面覆盖度;K 为吸附作用的热力学平衡常数,也称为吸附系数;a 为苯扎溴铵的活度。

由于苯扎溴铵的质量浓度很低,$a\approx C$,带入(2)式得:

$$\theta=KC/(1+KC) \tag{3}$$

因此:

$$C/\theta=1/K+C \tag{4}$$

若以上假设成立,C/θ 与 C 应为线性关系,斜率为 1,截距为 $1/K$。但是锌在氢氟酸溶液中的失重不仅仅与苯扎溴铵在锌表面的吸附有关,还可能受到锌的表面状态、腐蚀电位、发生多层吸附等其他复杂因素的影响,因此以失重计算覆盖度 θ 并不能真正反映苯扎溴铵在锌表面的吸附情况,可加入校正因子 f 对(3)式进行校正:

$$f\theta= KC/(1+KC) \tag{5}$$

则有:

$$C/\theta=f/K+fC \tag{6}$$

这样,C/θ 与 C 仍呈直线关系,但斜率为 f,截距为 f/K,可将斜率为 1 和偏离 1 的情况包括在内,更为客观准确。

计算各实验温度下苯扎溴铵浓度不同时的 θ,并作 C/θ-C 曲线,可得到 4 条相关系数在 0.99 以上的直线,见图 2,说明氢氟酸溶液中苯扎溴铵在锌表面的吸附基本符合 Langmuir 吸附规律。

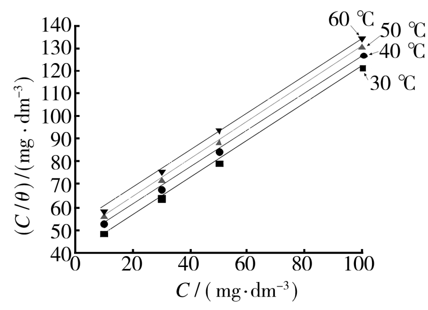


图 2　不同温度下的 C/θ-C 曲线

Fig. 2 C/θ-C curves at different temperature

根据 $C/\theta=f/K+fC$ 对图 2 进行数据处理,根据(7)式计算不同温度下的缓蚀率 η。数据处理结果见表 1。

$$\eta=(\Delta m_0-\Delta m_{\mathrm{m}})/\Delta m_0\times 100\% \tag{7}$$

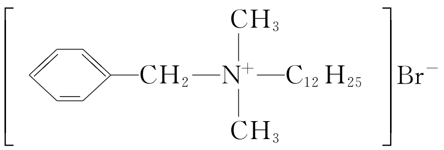
表 1　温度与缓蚀作用的关系

Tab.1 The relation between temperature and corrosion inhibition

温度 /℃	相关系数 R	截距 f/K	斜率 f	吸附系数 K	缓蚀率 /%
30	0.999 7	39.57	0.815 4	7.925	98.86
40	0.999 8	43.58	0.831 5	7.343	92.57
50	0.999 9	47.19	0.827 5	6.748	86.23
60	0.999 6	50.50	0.841 3	6.401	80.12

由图 2 和表 1 可知，在 30～60 ℃，C/θ-C 均为直线，说明此温度范围内苯扎溴铵在锌表面的吸附符合 Langmuir 吸附方程，当苯扎溴铵的浓度增加达到临界胶束浓度时，锌表面形成单分子吸附层，从而使缓蚀效率达到最高。

苯扎溴铵分子结构如下：



苯扎溴铵在锌表面的吸附可能有 2 种：一种是苯扎溴铵分子中芳环上大 π 键电子云能够提供电子与锌原子或离子的价层空轨道形成配位键，另一种是苯扎溴铵分子中带正电荷的氮原子与锌产生静电作用，即在锌表面同时存在化学吸附和物理吸附[7]。表 1 中，随温度增加，K 值呈下降趋势，说明苯扎溴铵与锌表面的吸附力下降，其原因可能是苯扎溴铵在锌表面的吸附是放热过程，温度升高时有利于苯扎溴铵脱附，所以吸附力降低，缓蚀作用下降。

2.3　吸附过程重要的热力学函数增量

在本实验温度范围内，可用 Van′t Hoff 方程表示吸附系数 K 与温度 T 之间的关系：

$$\ln K = -\Delta H_0/(RT) + B \tag{8}$$

式中：ΔH_0 为吸附热，B 为常数。

根据式(8)，$\ln K$ 对 $1/T$ 作图应得到一条直线。笔者将试验数据处理后作出 $\ln K$-$1/T$ 曲线，得一条直线(见图 3)，相关系数 $r=0.997\ 8$。从斜率 k 可求得 $\Delta H_0 = -kR = -0.732\ 8$ kJ/mol。

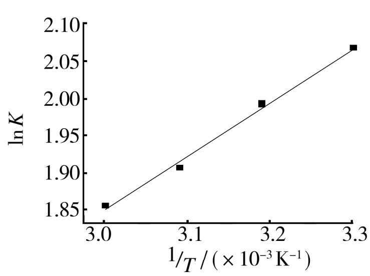


图 3　吸附系数与温度的关系

Fig. 3 The relation between adsorption coefficient and temperature

对于吸附过程，可由 $\Delta G_0 = -RT\ln K$ 算出 ΔG_0，再根据吉姆斯-亥姆霍兹方程 $\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0$ 求出吸附过程的 ΔS_0，见表 2。

由表 2 可见，氢氟酸介质中苯扎溴铵在锌表面的吸附热 $\Delta H_0<0$，表明在所研究的温度范围内吸附过程是放热过程，温度升高不利于苯扎溴铵在锌表面的吸附，因而缓蚀率随之降低。$\Delta G_0<0$，表明吸附过程是自发的。随着温度升高，ΔG_0 增大，缓蚀剂的吸附能力下降，缓蚀效率降低。吸附过程中熵值的变化由 2 个方面决定：一方面，缓蚀剂分子有序排列，使熵值减小；另一方面，锌表面水分子被挤走，混乱度增大，使熵值增加。苯扎溴铵在锌表面的吸附过程 $\Delta S_0>0$，熵值增大，表明随着缓蚀过程的进行，体系进入更为无序的状态。

表 2　吸附过程的热力学函数增量

Tab. 2 Thermodynamic parameters increment of the adsorption process

T/K	ΔH_0 /(kJ·mol^{-1})	ΔG_0 /(kJ·mol^{-1})	ΔS_0 /(J·mol^{-1}·K^{-1})
303.15	−0.732 8	−5.216	14.80
313.15		−5.190	14.24
323.15		−5.142	13.60
333.15		−5.126	13.24

3　结 论

1）苯扎溴铵在锌表面的吸附符合 Langmuir 等温方程，它在锌表面形成了单分子吸附层，隔离了锌与氢氟酸溶液，起到了缓蚀作用。

2）对于氢氟酸溶液中苯扎溴铵在锌表面的吸附过程而言，$\Delta G_0<0$，且随温度升高，ΔG_0 升高，表明该吸附过程可以自发进行，且随温度升高，吸附作用降低；$\Delta S_0>0$，表明随着缓蚀过程的进行，体系进入更为无序的状态；$\Delta H_0<0$，表明该过程为放热过程，温度升高不利于缓蚀剂吸附，缓蚀作用下降。

[参 考 文 献]

[1]　焦庆祝，何荣恒，王建华. 工业设备化学清洗技术[M]. 北京：石油化工出版社，1995.
[2]　任建新. 化学清洗[M]. 兰州：甘肃科学技术出版社，1993.
[3]　窦照英. 实用化学清洗技术[M]. 第二版. 北京：化学工业出版社，2001.
[4]　张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京：化学工业出版社，2001.
[5]　王佳，邹爱美，李杰兰，等. 盐酸介质中锌缓蚀剂的研制[J]. 表面技术，2006，35(2)：35−37.
[6]　Sekine I，Hirakawa Y. Effect 1-hydroxyethylidene-1，1-diphosphonin Acid on the Corrosion of SS41 Steel in 0.3% Sodium Chloride Solution[J]. Corrosion，1986，42(5)：272−277.
[7]　张国金，魏宝明，邱玉珠. 适用于多种不锈钢和碳钢的盐酸酸洗缓蚀剂[J]. 材料保护，1996，39(6)：19−22.