

酸性介质中 N,N-二苯基硫脲和硫脲对 A3 钢的缓蚀作用对比研究

聂金艳, 司云森, 余强, 王招娣
(昆明理工大学, 昆明 650093)

[摘要] 采用动电位扫描极化曲线、交流阻抗法和量子化学法, 研究了 N,N-二苯基硫脲(DPH-TU) 在 5% H₂SO₄ 介质中对 A3 钢的缓蚀作用及缓蚀机理, 计算出了相应吸附过程的热力学数据, 并与硫脲进行了对比。研究表明: N,N-二苯基硫脲是一种缓蚀效果显著的混合型缓蚀剂, 它在 A3 钢表面发生化学吸附, 吸附过程为放热过程, 吸附行为服从 El-Awady 动力学模型, 其缓蚀效果明显优于硫脲。

[关键词] A3 钢; N,N-二苯基硫脲; 硫酸介质; 缓蚀作用

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)01-0051-05

Contrast Study on the Inhibitive Effect of N,N-diphenyl Thiourea and Thiourea on the Corrosion of A3 Steel in Acid Medium

NIE Jin-yan, SI Yun-sen, YU Qiang, WANG Zhao-di

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

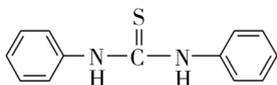
[Abstract] The inhibitive behavior and mechanism of N,N-diphenyl thiourea (DPH-TU) on the corrosion of A3 steel in 5% H₂SO₄ medium were studied using polarization curves measurements, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and quantum chemistry methods in order to investigate the inhibitive effect of DPH-TU in H₂SO₄ solution and providing important theoretical reference to the actual production as corrosion inhibitor. The results show that DPH-TU is an effective and mixing type inhibitor. It is suggested that the adsorption of DPH-TU on A3 mild steel be chemisorption and exothermic reaction. The corresponding thermodynamic parameters of the adsorption process for DPH-TU are calculated according to the El-Awady kinetic model. Compared with the thiourea, the inhibition effect of DPH-TU is superior to thiourea.

[Key words] A3 steel; N,N-diphenyl thiourea; Sulphuric acid; Inhibitive effect

硫脲及其衍生物含有硫代碳酰键(C=S)和 N 原子的化合物, 常用作金属酸洗缓蚀剂。近年来的研究表明, 硫脲及其衍生物对铁有明显的缓蚀效果^[1]。本文研究了 N,N-二苯基硫脲在硫酸溶液介质中对 A3 钢的缓蚀作用及相应缓蚀机理, 并与硫脲(TU)进行了对比。

1 实验

腐蚀介质为 5%(质量分数)的 H₂SO₄ 溶液, 配制溶液所需的 H₂SO₄ 为分析纯。A3 钢的主要成分为: 0.16% C, 0.16% Si, 0.40% Mn, 0.02% S, 0.013% P。N,N-二苯基硫脲的结构式为:



采用三电极体系进行动电位极化曲线扫描和交流阻抗谱测试; 工作电极的裸露面积为 1 cm², 其余部分用环氧树脂密封; 参比电极为 SCE(饱和 K₂SO₄ 溶液); 辅助电极为 Pt 电极。动电位极化曲线的扫描采用 CHI660 电化学工作站, 扫描速度为 2 mV/s; 交流阻抗谱的测试采用 PARSTAT2263 电化学工作站, 阻抗测量频率为 100 kHz~10 mHz, 正弦波幅值为 10 mV, 用 ZSimpWin 软件对阻抗谱进行模拟。

2 结果与讨论

2.1 动电位扫描极化曲线分析

控制试验温度为 30 °C, 在 5% H₂SO₄ 溶液中添加不同浓度的 DPH-TU, 测得 A3 钢的 Tafel 曲线见图 1。

图 1a 中, 阳极曲线几乎重合, 阴极曲线随着浓度

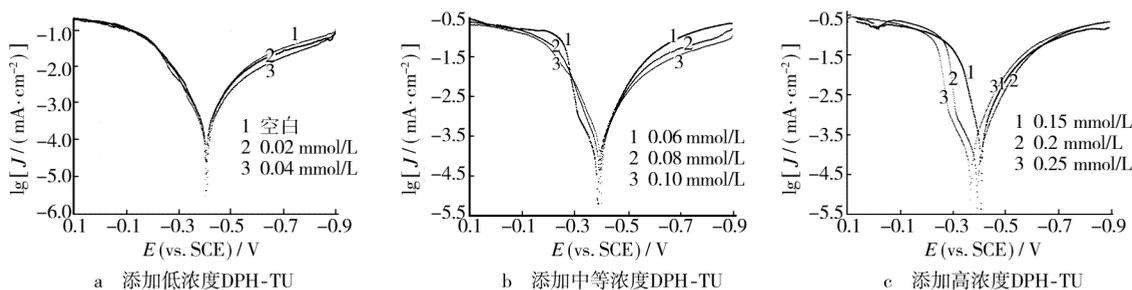


图1 A3 钢的极化曲线

Fig.1 Polarization curves for A3 steel

的增加逐渐负移,说明当浓度低于 0.4×10^{-4} mol/L 时,DPH-TU 促进了 A3 钢(阳极)的溶解过程,抑制了阴极析氢过程,为阴极型缓蚀剂。图 1b 中,随着浓度增加,当浓度低于 1.0×10^{-4} mol/L 时,DPH-TU 对阴阳极均有抑制作用,为混合型缓蚀剂。图 1c 中,随着 DPH-TU 浓度的增加,阴极曲线变化不大,自腐蚀电位正移,此时,DPH-TU 是阳极型缓蚀剂。因此,得出 DPH-TU 为混合型缓蚀剂。导致这种变化可能是因为 DPH-TU 在 A3 钢表面的覆盖度发生了变化。在低浓度时,DPH-TU 在 A3 钢表面发生的是平卧吸附,抑制了阴极析氢过程;随着浓度增加,平卧吸附向垂直吸附转变,抑制了阳极溶解过程^[2]。

此外,A3 钢自身有硫化物的夹杂,在 H_2SO_4 溶液中形成“活性阳极区”,DPH-TU 具有堵塞这些活性阳极区的作用,因而可起到良好的缓蚀作用。

2.2 DPH-TU 与 TU 的缓蚀效率对比

控制试验温度为 $30^\circ C$,在 $5\% H_2SO_4$ 溶液中分别添加 DPH-TU 和 TU,计算得出 2 种缓蚀剂对 A3 钢的缓蚀效率,并作缓蚀效率和缓蚀剂浓度的关系曲线,见图 2。

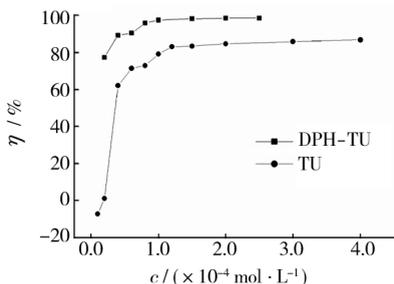
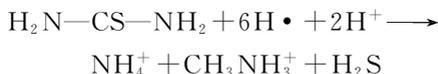


图2 缓蚀效率与缓蚀剂浓度的关系

Fig. 2 The relationship between inhibition efficiency and the concentration of inhibitor

由图 2 可知,在添加量相同的情况下,DPH-TU 的缓蚀率比 TU 高 10% 以上,浓度大于 1.5×10^{-4} mol/L 时,2 种缓蚀剂的缓蚀效率皆变化不大。TU 在极低的浓度下,有加速腐蚀的作用,可能是低浓度下 TU 被 H_2SO_4 中的活性 H^+ 电离,分解产生的 H_2S 作

用所致。将湿润的醋酸铅试纸放在实验体系(含 TU)瓶口,试纸变黑,说明有 H_2S 产生^[3],其反应如下:



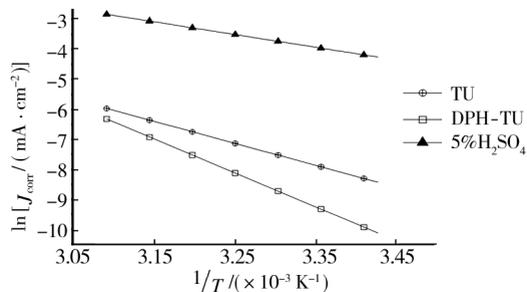
H_2S 以分子状态被吸附在 A3 钢表面后形成了活化位,从而加速了阳极的溶解,使腐蚀加快。DPH-TU 是 TU 的衍生物,DPH-TU 的摩尔质量比 TU 高,理论上缓蚀效率比 TU 高^[4]。这一点通过实验得到了证实。从结构上分析,DPH-TU 的缓蚀效率也较高。与 TU 相比,DPH-TU 结构上多了苯环上的大 π 键,苯基是憎水基团,有良好的缓蚀效果。

2.3 添加 DPH-TU 和 TU 对体系活化能影响

腐蚀反应的速度与温度之间符合 Arrhenius 公式:

$$J_{corr} = A \exp[-E_a/(RT)] \quad (1)$$

式中, J_{corr} 为腐蚀电流密度, A 为指前因子, E_a 为活化能。将式(1)两边同时取自然对数,得到 $\ln J_{corr} = \ln A - E_a/(RT)$,可以看出, $\ln J_{corr}$ 与 $1/T$ 成线性关系。分别在 $5\% H_2SO_4$ 溶液中添加 0.6×10^{-4} mol/L 的 TU 和 DPH-TU,测得这 2 种缓蚀体系中 A3 钢在不同温度下的 J_{corr} ,作 $\ln J_{corr}-1/T$ 曲线,见图 3。为作比较,实验中还作出 A3 钢在未添加缓蚀剂的 $5\% H_2SO_4$ 溶液中的 $\ln i_{corr}-1/T$ 曲线,一并列于图 3 中。

图3 A3 钢在不同体系中的 $\ln J_{corr}-1/T$ Fig. 3 $\ln J_{corr}-1/T$ of A3 steel in different systems

根据图 3 的拟合参数求得 E_a 和 A ,见表 1。由表 1 可以看出,加入 0.6×10^{-4} mol/L 的 TU 或 DPH-TU 后,活化能均增大,这是由于 TU 或 DPH-TU 在

A3 钢表面吸附成膜后,提高了腐蚀反应的活化能垒,使电极反应速度降低,因而抑制了 A3 钢的腐蚀,使腐蚀速率降低。此外,加入不同的缓蚀剂对指前因子 A 的影响很大,说明缓蚀作用可能主要来自对金属活化区的阻挡。这两方面的共同作用加强了缓蚀效果^[5]。实验结果表明,DPH-TU 的缓蚀效果比 TU 显著。

表 1 A3 钢在不同体系中的 Ea 和 A

Tab.1 Ea and A values of A3 steel in different systems

体系	Ea/(kJ·mol ⁻¹)	A
5% H ₂ SO ₄	57.104 8	2.481 1×10 ⁷
添加 TU	98.554 4	1.034 8×10 ¹⁴
添加 DPH-TU	128.166 2	3.807 1×10 ¹⁸

2.4 DPH-TU 和 TU 的吸附行为

由极化曲线可以看出,与在未添加缓蚀剂的介质中相比,A3 钢在添加 DPH-TU 的介质中的自腐蚀电位变化不大(差值小于 30 mV),这说明缓蚀剂的机理为“覆盖效应”。吸附粒子的表面覆盖度 θ 可近似等于缓蚀效率 η ,将 DPH-TU 和 TU 的 $\eta = \theta$ 分别代入 Langmuir, El-Awady, Temkin 和 Frumkin 吸附等温式进行拟合,拟合结果表明,这 2 种缓蚀剂体系的吸附等温式与 El-Awady 吸附等温式^[6][见式(2)]较为符合。

$$\frac{\theta}{1-\theta} = Kc^y \quad (2)$$

El-Awady 吸附等温式实质上是 Langmuir 式的修正^[7],式中, θ 为表面覆盖度,K 为 Langmuir 常数,c (mol/L) 为缓蚀剂浓度,y 为占据金属表面 1 个活性位置的缓蚀剂分子数目。对式(2)两边取自然对数,得到:

$$\ln \frac{\theta}{1-\theta} = \ln K + y \ln c \quad (3)$$

可以看出, $\ln \frac{\theta}{1-\theta}$ 与 $\ln c$ 成线性关系。根据 30 °C 条件下,不同浓度的 TU 和 DPH-TU 对 A3 钢的缓蚀效率 η ,由 $\eta = \theta$,将 θ 值代入式(3),作 $\ln[\theta/(1-\theta)] - \ln c$ 曲线,见图 4,相应的拟合结果见表 2。

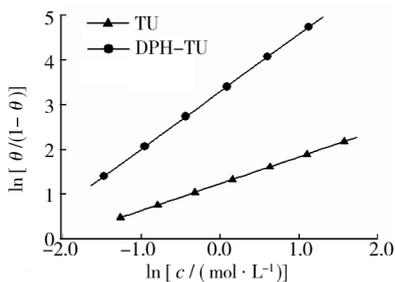


图 4 2 种缓蚀剂的 $\ln[\theta/(1-\theta)] - \ln c$ 曲线

Fig. 4 Plot of $\ln[\theta/(1-\theta)] - \ln c$ of DPH-TU and TU

表 2 图 4 拟合结果的参数值

Tab.2 Fitting parameters values of Fig. 4

缓蚀剂	K	y
TU	3.429 62	0.600 98
DPH-TU	26.877 2	0.985 54

由表 2 可知,TU 和 DPH-TU 体系的 y 值有所不同,且均小于 1,说明在 30 °C 时,1 个 TU 或 DPH-TU 分子吸附在 A3 钢多个活性点上。DPH-TU 比 TU 分子更易吸附在 A3 钢表面。

K 与 ΔG 存在如下关系:

$$\Delta G = -2.303RT \ln(55.5K) \quad (4)$$

式(4)中,K 为 Langmuir 常数,又:

$$K = K_0 \exp[-\Delta H_m / (RT)] \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

联立式(2)和式(5)可得:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_0 \exp[-\Delta H_m / (RT)] c^y \quad (7)$$

对式(7)两边取自然对数可得:

$$\ln [\theta / (1-\theta)] = \ln K_0 + y \ln c - \Delta H_m / (RT) \quad (8)$$

其中, K_0 为与温度无关的常数,c 为缓蚀剂浓度。TU 和 DPH-TU 浓度为 0.06 mmol/L 时,测得不同温度下的 η ,根据 $\eta = \theta$,代入式(8),作 $\ln [\theta / (1-\theta)] - 1/T$ 曲线(见图 5),拟合结果见表 3。拟合得到 ΔH ,并计算出 30 °C 的 ΔG 和 ΔS ,一并列于表 3 中。

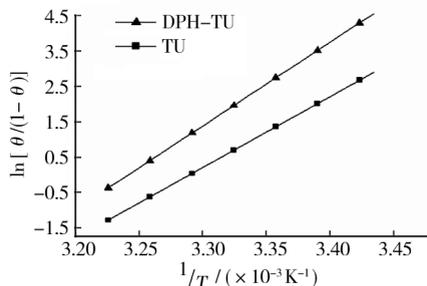


图 5 2 种缓蚀剂的 $\ln[\theta/(1-\theta)] - 1/T$

Fig. 5 $\ln[\theta/(1-\theta)] - 1/T$ of DPH-TU and TU

表 3 2 种缓蚀剂体系的热力学参数

Tab.3 Thermodynamic parameters of different inhibitor systems

缓蚀剂	$\Delta G(30\text{ }^\circ\text{C})$ /(kJ·mol ⁻¹)	ΔH /(kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S(30\text{ }^\circ\text{C})$ /(kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
TU	-30.466 6	-166.801	-0.449 73
DPH-TU	-42.417 0	-196.831	-0.509 37

由表 3 数据可知,DPH-TU 和 TU 在 A3 钢表面的吸附是以化学吸附为主(物理吸附焓变一般为 8~20 kJ/mol^[8]),且为放热过程,所以随着温度的升高,缓蚀剂的吸附量降低,腐蚀增强,缓蚀效果减弱,与实验相符。 ΔG 小于零,表明这 2 种缓蚀剂在 A3 钢表面

的吸附是一个自发过程。吸附过程的熵变小于零,表明加入缓蚀剂后,体系进入更加有序的状态。

2.5 交流阻抗图谱

在 30 °C 下测得 A3 钢在添加不同浓度的 DPH-TU 或 TU 的 5% H₂SO₄ 溶液中的 Nyquist 图,见图 6。

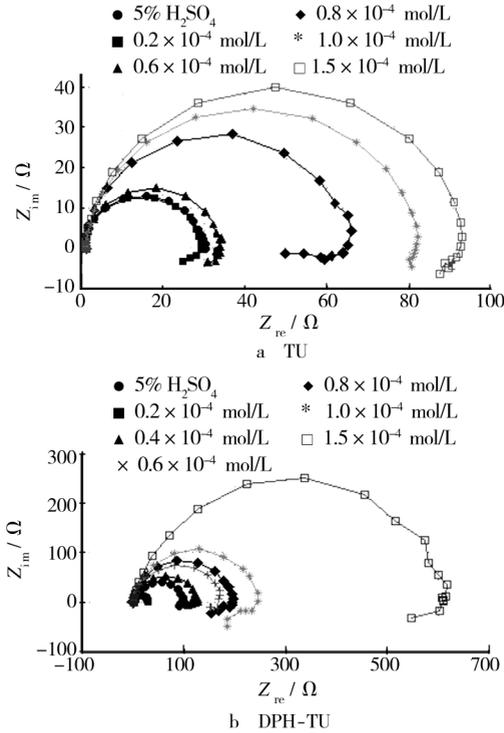


图 6 30 °C 时 A3 钢在不同介质中的 Nyquist 分析

Fig. 6 Nyquist figures for A3 steel in different systems at 30 °C

表 4 30 °C 时 A3 钢在不同介质中的电化学参数拟合结果

Tab. 4 Electrochemical parameters using imitation for A3 steel in different inhibitor systems at 30 °C

C/ (mol · L ⁻¹)	R _s /Ω	CPE /(F · cm ⁻²)	n	R _f /(Ω · cm ⁻²)	C _d /(F · cm ⁻²)	R _{ct} /(Ω · cm ⁻²)	η /%
未加缓蚀剂	0.5814	—	—	—	86.15	17.64	—
TU	0.2	0.577 6	31.63	0.983 3	18.47	15.93	-10.7
	0.6	0.578 2	33.04	0.991 5	19.15	43.78	59.71
	0.8	0.842 6	38.05	1	34.28	57.27	69.20
	1.0	0.849 3	79.08	1	41.93	68.11	74.10
	1.5	0.880 1	81.66	1	43.75	76.73	77.01
DPH-TU	0.2	0.466 3	17.74	0.934 0	33.34	62.83	71.92
	0.4	0.486 1	16.93	0.989 1	39.92	79.82	77.90
	0.6	0.413 3	25.17	1	59.16	107.8	83.64
	0.8	0.417 1	49.55	1	76.96	209.9	91.60
	1.0	0.439 4	53.61	1	89.77	234.6	92.48
1.5	0.498 7	62.98	1	115.23	625	97.18	

缘故。*n* 也随着缓蚀剂浓度的增加而增加,也可以说明吸附膜的致密度增加,且是逐渐均匀地吸附在 A3 钢的表面。CPE 值随着缓蚀剂浓度的增加而增大,CPE 值越大,说明缓蚀剂的吸附量越大^[9]。CPE(也叫弥散效应)的出现,可能是由于电极表面的不均匀导致表面各点的电化学活化能不同,各点电荷的传递电阻

由图 6 可知,加入 2 种缓蚀剂后,A3 钢的极化电阻明显增大。不同体系下的 Nyquist 图在第一象限高频端都出现了比较规则的压扁的半圆容抗弧,半圆直径(即极化电阻)增大,说明 TU 和 DPH-TU 的加入减缓了腐蚀的发生,缓蚀效率随着缓蚀剂浓度的增大而显著增加,这与图 2 相吻合。在第四象限低频端均出现了感抗弧,且弧度逐渐增大,可能是由于这 2 种缓蚀剂的中间产物在阳极表面的吸脱附过程引起了感抗成分。

将相应的 Nyquist 图用 ZSimp Win 软件进行模拟,相应的动力学参数见表 4,表中,R_s 为溶液电阻,R_{ct} 为电荷转移电阻,CPE/Q 为吸附导致的常相位角元件,C_d 为双电层电容,R_f 为膜电阻。相应的等效电路见图 7。

由表 4 可知,2 种体系的 C_d 随着缓蚀剂浓度的增加而降低,R_f 随着缓蚀剂浓度的增加而增大,这是由于 TU 和 DPH-TU 在 A3 钢表面的吸附层更加紧密的

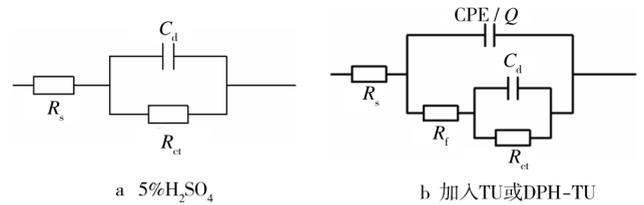


图 7 不同介质中的等效电路

Fig. 7 Equivalent circuits for A3 steel in different inhibitor systems

也不同。添加 DPH-TU 的介质中的 R_{ct} 比添加 TU 的介质中的大很多。R_{ct} 越大,缓蚀效果越显著。交流阻抗实验表明,DPH-TU 对 A3 钢的缓蚀作用优于 TU。

2.6 量子化学法

利用 Gaussian03Revision-B03 软件,通过 DFT-

B3LYP/6-311g 对 TU 和 DPH-TU 的分子结构参数进行量子化学计算,结果见表 5。由表 5 可以看出,与 TU 相比,DPH-TU 具有高的 E_{HOMO} 和低的 E_{LUMO} 。 E_{HOMO} 能量越高,缓蚀剂与 A3 钢成键作用越强,吸附力越强; E_{LUMO} 能量越低,缓蚀率越高^[10]。DPH-TU 比 TU 更易于与 Fe 的 d 轨道成键,形成更强的吸附键,因而 DPH-TU 对 A3 钢具有更好的缓蚀作用。

表 5 TU 和 DPH-TU 的量子化学计算数据

Tab.5 Quantum chemistry calculations of TU and DPH-TU

缓蚀剂	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$
TU	-0.217	-0.032
DPH-TU	-0.198	-0.046

3 结 论

1) DPH-TU 是混合型缓蚀剂,它对 A3 钢具有优良的缓蚀效果,其缓蚀效果优于 TU。

2) 2 种缓蚀剂在 A3 钢表面发生了化学吸附,吸附过程为放热过程。

3) 2 种缓蚀剂的吸附行为服从 El-Awady 动力学模型。

4) 5% H_2SO_4 中加入 2 种缓蚀剂后,A3 钢的极化电阻明显增大,加入 DPH-TU 时比加入 TU 时增大得更明显。

[参 考 文 献]

- [1] 韩倩倩. 硫脲在 0.5 mol/L 硫酸溶液中对 A3 钢缓蚀作用的电化学研究[J]. 表面技术, 2009, 38(4): 36-38.
- [2] 李广超, 路长青, 杨文忠, 等. 硫脲及其衍生物的缓蚀行为研究进展[J]. 腐蚀与防护技术, 2001, 13(3): 169-173.
- [3] 潘献辉, 魏宝明. 盐酸中 BMPT 对不锈钢缓蚀性能的探讨[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(4): 156-159.
- [4] Reeta Agrawal, Namboodhiri T K G. The inhibition of sulphuric acid corrosion of 410 stainless steel by thioureas[J]. Corrosion Science, 1990, 30(1): 37-52.
- [5] 孙蕾, 曹楚南, 林海潮, 等. 盐酸介质中苯扎溴铵在铁表面的吸附行为及其与肉桂醛的协同缓蚀作用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9(1): 29-33.
- [6] El-Awady A A, Abd-El-Nabey B A, Aziz S G. Kinetic-thermodynamic and adsorption isotherms analyses for the inhibition of the acid corrosion of steel by cyclic and open-chain amines[J]. Electrochem. Soc., 1992, 139(8): 2 149-2 154.
- [7] El-Awady A A, Abd-El-Nabey B A, Aziz S G. Thermodynamic and kinetic factors in chloride ion pitting and nitrogen donor ligand inhibition of aluminium metal corrosion in aggressive acid media[J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1993, 89: 795-802.
- [8] 李吕辉, 张报安, 等. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1984.
- [9] 胡会利, 李宁. 电化学测量[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
- [10] 唐子龙, 宋诗哲. 量子化学方法研究缓蚀剂结构与耐蚀性的关系[J]. 化学清洗, 1994, 10(2): 21-24.

(上接第 50 页)

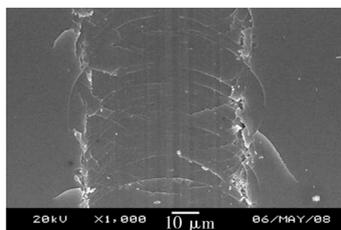


图 13 4# 样品表面划痕的 SEM

Fig. 13 SEM image of the scratch on sample 4#

的 SEM 观察图,经扫描电镜观察,划痕宽度明显变小,在超过 13 N 时才观察到破裂。这是由于离子注入在薄膜与石英玻璃基体之间形成一个注入金属和石英玻璃混合的过渡层,与外层金属和内层基体均能良好结合,从而改善膜层的结合性能。

3 结 论

1) 离子注入使得薄膜和基体之间形成了一个过渡层,随着注入离子剂量从 3×10^{16} ion/cm^2 增加到 5×10^{16} ion/cm^2 , Ti 离子分布深度增加,深度分布峰值

展宽变大;在使用相同剂量和能量的情况下,镀 Ti 膜石英玻璃的注入深度比石英玻璃小,浓度分布峰值有一定的展宽。

2) 离子注入能显著改善薄膜的结合力,随注入剂量的增加,薄膜结合力呈增加趋势;注入 5×10^{16} ion/cm^2 剂量的 Ti 离子后,膜基的结合强度比未注入样品提高了 90%。

[参 考 文 献]

- [1] 张通和, 吴瑜光. 离子束材料改性科学与应用[M]. 北京: 北京科学出版社, 1999.
- [2] 宫泽洋, 苏晓维, 张庆瑜. Al 离子注入 Al-SiO_2 的研究[J]. 大连理工大学学报, 1997, 37(6): 649-652.
- [3] 彭志坚, 苗赫濯, 王成彪. MEVVA 源离子注入陶瓷刀具表面改性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(1): 442-445.
- [4] Zhang Huixing, Zhang Xiaoji, Zhou Fengsheng, et al. High current metal-ion source for ion implantation[J]. Rev Sci Instrum, 1990, 61(1): 574-576.