

硫酸介质中咪唑-4-甲基亚胺基硫脲 对碳钢的缓蚀作用

文家新*

(重庆工业职业技术学院, 重庆 401120)

摘要: **目的** 碳钢因其优异的性能被广泛应用于工农业中, 为解决碳钢在酸性介质中的腐蚀问题。**方法** 以氨基硫脲和咪唑-4-甲醛为原料合成了 Schiff 碱化合物咪唑-4-甲基亚胺基硫脲 (MIT), 采用傅里叶红外光谱 (FT-IR)、核磁共振谱 (NMR) 及质谱 (EI-MS) 表征了其分子结构。将 MIT 化合物作为 H_2SO_4 介质中碳钢的缓蚀剂, 分别采用静态失重法、电化学测试及腐蚀形貌分析研究了其在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中对碳钢的缓蚀性能, 通过吸附模型、X-射线光电子能谱 (XPS) 等方法研究了 MIT 分子在碳钢表面的吸附行为, 采用密度泛函理论 (DFT) 和分子动力学模拟 (MD) 方法进行了理论计算研究。**结果** MIT 在 H_2SO_4 溶液中对碳钢的缓蚀效率随其添加量的增大而提高, 随腐蚀环境温度的提高而下降, 293 K 下其在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的最佳质量浓度为 240 mg/L, 对应的缓蚀效率可达 95.4%。MIT 是一种混合型缓蚀剂, 电化学缓蚀机理可解释为“几何覆盖效应”。在碳钢表面的 MIT 分子吸归属于化学和物理混合吸附 ($\Delta G_{ads}^\circ = -31.62$ kJ/mol, 293 K), 且服从 Langmuir 吸附定律。**结论** MIT 可有效抑制碳钢在 H_2SO_4 溶液中的腐蚀, MIT 的合成既为 H_2SO_4 溶液中碳钢的腐蚀防护开发了一种有效方法, 也为其他酸性介质中碳钢缓蚀剂的开发提供了新思路。

关键词: 缓蚀作用; 硫酸介质; 咪唑-4-甲基亚胺基硫脲; 碳钢; 电化学测试; 理论计算

中图分类号: TG174.42 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)06-0123-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.06.011

Corrosion Inhibition Effect of Imidazol-4-methylimine Thiourea for Carbon Steel in Sulfuric Acid Medium

WEN Jiaxin*

(Chongqing Industry Polytechnic College, Chongqing 401120, China)

ABSTRACT: Carbon steel is widely used in industrial and agricultural production by virtue of its superior performance. However, carbon steel is prone to be corroded in the acidic medium, which may cause huge economic loss or even accidents. The addition of corrosion inhibitors is considered as a straightforward and effective way to address this problem. In this work, a Schiff base compound of imidazol-4-methylimine thiourea (MIT) was successfully synthesized with thiosemicarbazide and

收稿日期: 2023-03-01; 修订日期: 2023-06-14

Received: 2023-03-01; Revised: 2023-06-14

基金项目: 重庆市教委科学技术研究项目 (KJQN202103202, KJQN202103210); 重庆工业职业技术学院博士研究基金 (2022GZYBSZK2-11)

Fund: The Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (KJQN202103202, KJQN202103210); The Doctoral Research Foundation of Chongqing Industry Polytechnic College (2022GZYBSZK2-11)

引文格式: 文家新. 硫酸介质中咪唑-4-甲基亚胺基硫脲对碳钢的缓蚀作用[J]. 表面技术, 2024, 53(6): 123-132.

WEN Jiaxin. Corrosion Inhibition Effect of Imidazol-4-methylimine Thiourea for Carbon Steel in Sulfuric Acid Medium[J]. Surface Technology, 2024, 53(6): 123-132.

*通信作者 (Corresponding author)

imidazole-4-carbaldehyde as the raw materials through a simple one-step reaction with the yield of 79%, and its chemical structure was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and electron impact mass spectrometry (EI-MS). The MIT compound was explored as an effective corrosion inhibitor for carbon steel in the H_2SO_4 medium. The inhibition performance of MIT in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution was evaluated by gravimetric measurements, electrochemical tests, and corrosion morphology analyses. The adsorption behavior of MIT molecules on the carbon steel surface was examined by the adsorption model and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses, and the theoretical calculation study was conducted using density functional theory (DFT) and molecular dynamics (MD) methods. The test results showed that the inhibition efficiency of MIT for carbon steel in H_2SO_4 solution increased with enhancing inhibitor concentration and decreased with rising temperature. The inhibition efficiency value of MIT could reach 95.4% at an ideal concentration of 240 mg/L at 293 K. MIT acted as a mixed-type corrosion inhibitor that could block both anodic and cathodic corrosion reactions. The electrochemical inhibition mechanism could be explained with "geometric blocking effect". With the addition of MIT, the double capacitance at the carbon steel/solution interface dropped, while the charge transfer resistance increased significantly. The metallographic image on the inhibited carbon steel surface indicated that the corrosion degree dropped apparently. The physical-chemical mixed adsorption of MIT molecules existed on the carbon steel surface, which obeyed the Langmuir adsorption isotherm, was a thermodynamic spontaneous adsorption process ($\Delta G_{\text{ads}}^\circ = -31.62 \text{ kJ/mol}$, 293 K). The heteroatoms of N, S and other unsaturated groups in the MIT molecule contained large number of lone pairs that could be ligated with the unoccupied d orbitals of Fe atom, thus producing the chemical adsorption of MIT molecules on the carbon steel surface, which was demonstrated by XPS analyses. The results of the theoretical calculations highlighted that the MIT compound could be strongly adsorbed on the carbon steel surface. The low ΔE_{gap} and E_{ads} values between Fe (110) surface and MIT molecules were calculated to be 400.70 and $-1\ 415.92 \text{ kJ/mol}$, respectively, further implying that MIT had a strong capability to build a barrier against the carbon steel corrosion. MIT can effectively suppress the corrosion process of carbon steel in H_2SO_4 solution, which originates from two aspects. First, MIT molecules can be adsorbed on carbon steel to form a strong protective film that suppresses the active sites on the carbon steel surface. Otherwise, the addition of MIT decreases the aggressive ions of the solution and thus retards the corrosion process. The synthesis of MIT inhibitor not only offers a valid way to inhibit the corrosion of carbon steel in H_2SO_4 solution, but also opens a new avenue in exploring the corrosion inhibitor for carbon steel in other acidic media.

KEY WORDS: corrosion inhibition effect; sulfuric acid medium; imidazol-4-methylimine thiourea; carbon steel; electrochemical test; theoretical calculation

碳钢价格低廉, 来源广泛且加工性能良好, 被广泛应用于关乎国计民生的各行各业^[1-2], 但是碳钢在使用过程中极易遭受环境中酸性介质的腐蚀。千里之堤, 毁于蚁穴, 腐蚀会导致众多碳钢设备的服役年限大大缩短, 这不仅造成巨大的经济损失与资源浪费, 甚至可能导致安全事故^[3-4]。添加缓蚀剂是应用广泛的碳钢腐蚀防护方法之一, 该方法具有用量小、操作简单、成本低廉、效果显著、通用性强等优点^[5-6]。咪唑是一种杂环分子, 其分子中含有电负性较大的 N 原子和不饱和的双键, 具有较强的吸附作用, 易在金属表面形成坚韧的吸附膜层, 是一类具有广阔应用前景的金属缓蚀剂^[7]。如 Kovačević 等^[8]通过腐蚀试验和密度泛函理论分析评价了咪唑及 1-甲基咪唑衍生物在 3.0% (质量分数) NaCl 腐蚀介质中对金属铜的缓蚀效果, 结果表明 1 mmol/L 咪唑化合物的缓蚀效率可达 67%, 而相同浓度 1-甲基咪唑衍生物的缓蚀效率仅为 55%。Pragathiswaran 等^[9]研究了咪唑在 0.1 mol/L 盐酸溶液中对铜的缓蚀行为, 结果发现当

咪唑的浓度为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 其缓蚀效率仅为 24.6%。徐慧等^[10]合成了一系列咪唑啉类缓蚀剂并考察了其在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中对碳钢的缓蚀性能, 结果发现这些咪唑啉类化合物的缓蚀效率大多介于 55%~90%。然而, 单一的咪唑化合物作为缓蚀剂使用还存在着缓蚀效率低或添加浓度大等问题, 其产业化应用进展缓慢。将富含 N、O、S 等活性中心的有机基团引入咪唑环上, 赋予其分子更多的吸附反应活性位点, 从而进一步增强其缓蚀性能, 这是当前高效缓蚀剂开发的一种有效方法。因此, 本工作将含有 N 和 S 原子的氨基硫脲通过 Schiff 碱一步简单反应引入咪唑环中制备了咪唑-4-甲基亚胺基硫脲 (MIT) 化合物, 通过静态失重法、动电位极化曲线法 (PDP)、电化学阻抗谱 (EIS) 和腐蚀形貌分析评价了其在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中对碳钢材料的缓蚀效果, 通过吸附模型、X 射线光电子能谱 (XPS) 等方法研究了 MIT 分子在碳钢表面的吸附行为。此外, 采用密度泛函理论 (DFT)、分子

动力学模拟 (MD) 等理论计算研究方法对 MIT 的缓蚀机理进行了研究。

1 试验

1.1 主要仪器和材料

主要仪器包括: 上海易测 WRX-4 型显微熔点仪; 岛津 ATY124 型电子天平; Nicolet470 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR); AVANCE NEO 400 型核磁共振谱仪 (NMR); Q Exactive Plus 型电子电离质谱仪 (EI-MS); 东华分析 DH7000 型电化学工作站; 徕卡 DM2700P 型金相显微镜; ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱 (XPS)。

材料主要包括: 氨基硫脲 (AR) 和咪唑-4-甲醛 (AR) 由国药集团化学试剂有限公司提供; 甲醇 (AR) 由成都科龙化学试剂厂提供; 无水乙醇 (AR) 和硫酸 (AR) 是重庆川东化工 (集团) 有限公司的产品; 碳钢来源于重庆钢铁 (集团) 有限责任公司, 其主要化学成分的质量分数为 C 0.22%, Mn 1.40%, Si 0.035%, S 0.045%, P 0.045%, 其余为 Fe。试片尺寸为 4.0 cm × 3.0 cm × 0.1 cm。试验用水为自制去离子水。

1.2 咪唑-4-甲基亚胺基硫脲的合成

在室温条件下, 先将 0.05 mol (4.96 g) 的氨基硫脲溶解到 120 mL 甲醇溶液中, 再将该溶液转移至 250 mL 三口烧瓶中, 然后向烧瓶中加入 0.05 mol (4.80 g) 咪唑-4-甲醛, 搅拌混合均匀得到橙黄色透明溶液。将反应液在冰水浴中搅拌反应 20 h 后得到灰白色沉淀, 抽滤, 无水乙醇洗涤, 60 °C 下真空干燥 24 h 得到咪唑-4-甲基亚胺基硫脲 (MIT) 化合物 6.68 g, 产率 79%, 熔点 203~205 °C, 见图 1。FT-IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3 143, 3 279, 3 383(N—H), 2 984 (C—H), 1 607 (C=N), 1 199 (C—N), 1 095 (C=S)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆), $\delta(\text{ppm})$: 11.79 (1H, s, C=N—NH), 8.45 (2H, d, NH₂), 7.729 (1H, s, N=CH—N), 7.011 (1H, s, C=CH—N)。EI-MS (positive) m/z: 170.4803 [M+H]⁺。

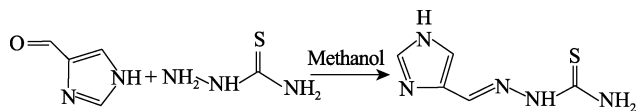


图 1 咪唑-4-甲基亚胺基硫脲的合成反应
Fig.1 Synthesis reaction of MIT

1.3 缓蚀性能测试

1.3.1 静态失重法试验

静态失重法实验按照 ASTM NACE/ASTMG31-12a 标准中所提供的金属浸没腐蚀试验方法进行, 具体步骤为: 以 150 mL 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液作为腐蚀介质, 将化合物 MIT 作为缓蚀剂添加到腐蚀介质中

分别配制 MIT 质量浓度为 0、60、120、180、240 和 300 mg/L 的测试溶液。将相同尺寸的碳钢材料试片先依次用 400#、800#、1000#、1500# 和 2000# 的金相砂纸仔细打磨至镜面, 再先后用无水乙醇超声清洗 5 min 脱脂, 去离子水冲洗, 冷风吹干备用, 精确称重并记录。将经过上述前处理的碳钢试片悬挂浸泡于已配制好的测试溶液中, 12 h 和 24 h 后分别取出, 清除其表面腐蚀产物、去离子水冲洗并冷风吹干后精确称量, 每组做 3 个平行试样, 计算平均失重值, 缓蚀效率 (η) 按照式 (1) 进行计算。

$$\eta = \frac{\Delta m_0 - \Delta m}{\Delta m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: Δm_0 和 Δm 分别为添加 MIT 前后碳钢试片的平均失重值, g。

1.3.2 电化学测试

使用电化学工作站通过三电极体系进行 EIS 和 PDP 测试, 测试溶液为上述含不同浓度 MIT 的 100 mL 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液。工作电极采用直径为 1.13 cm、高为 1 cm 的圆柱形碳钢片, 除工作面外, 其余部分用环氧树脂封装, 测试前电极工作面先用金相砂纸打磨至镜面, 再依次无水乙醇超声清洗, 去离子水冲洗和冷风吹干。参比电极和辅助电极分别为装配鲁金毛细管盐桥的甘汞电极 (SCE) 和 2.0 cm × 2.0 cm 的铂片。测试时, 将工作电极浸入一定温度的测试溶液中先进行开路电位 (E_{OCP}) 测试直至 E_{OCP} 值稳定, 再依次进行 EIS 和 PDP 测试。EIS 正弦波扫描频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz, 振幅为 5 mV。PDP 扫描速率为 1.0 mV/s, 扫描范围为 ±250 mV (vs. OCP)。

1.4 碳钢表面分析

将碳钢试片分别在不添加和添加 240 mg/L MIT 的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中浸泡 24 h, 采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7800F) 观察碳钢试片表面的腐蚀形貌, 采用 XPS 对碳钢试片表面元素组成进行分析, 该仪器使用 Al-K α 作为 X 射线源。

1.5 理论计算研究

采用 Material Studio 对 MIT 化合物的初始构型进行构建, 并用分子力学进行初步结构优化。然后在 Gaussian 09 计算程序中使用基于密度泛函理论 (DFT) 的 6-311++G (d, p) 方法进行量子化学计算, MIT 分子的优化结构及最高占据分子轨道 (E_{HOMO})、最低未占据分子轨道 (E_{LUMO})、能隙 (ΔE_{gap})、福井指数 (Fukui)、偶极矩 (μ) 和电负性 (χ) 等相关参数可通过计算得到, ΔE_{gap} 可通过式 (2) 进行计算。

$$\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (2)$$

采用分子模拟方法对 MIT 的作用机理进行理论模拟, 研究采用 Material Studio 的 Amorphous 模块对体系进行建模, 采用 Forcite 模块进行分子动力学模

拟。模拟单胞大小为 $29.788 \text{ \AA} \times 42.127 \text{ \AA} \times 46.646 \text{ \AA}$ ，体系包含 6 层 Fe(110)面，500 个水分子。为了考虑 pH 值的影响，在不含 MIT 体系中，溶液中包含 10 个 H_3O^+ 和 10 个 HSO_4^- ，在含 MIT 的体系中 6 个 H_3O^+ 被替换成了 p-MIT 分子，以保持电中性并考虑 MIT 分子的影响。在结构优化及动力学研究过程中，Fe(110)表面底部三层被固定，在分子模拟中采用 Universal 力场参数描述表面及溶液中的相互作用。分子模拟的时间步长为 1.0 fs，模拟中采用 NHL 控温到 300 K，平衡时间为 1 000 ps，平衡后的 500 ps 动力学结果被用于数据分析。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀性能

2.1.1 静态失重法实验

293 K 下不同浓度 MIT 在 0.5 mol/L H_2SO_4 腐蚀介质中对碳钢的缓蚀效率如表 1 所示，MIT 在 H_2SO_4 腐蚀介质中对碳钢的缓蚀性能随其浓度的增加而提高，当 MIT 的质量浓度增加至 240 mg/L 时，其 12 h 浸泡后的缓蚀效率达到 95.4%，随后其缓蚀效率随其浓度的增加基本保持稳定，这说明当 MIT 的质量浓度达到 240 mg/L 时，碳钢表面的腐蚀反应活性位点已经被有效抑制。因此，在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中

作为碳钢缓蚀剂时 MIT 的最佳质量浓度为 240 mg/L，相对应的缓蚀效率为 95.4%。此外，当浸泡时间延长至 24 h 时，240 mg/L 添加浓度的 MIT 缓蚀效率为 96.0%，这说明在 H_2SO_4 溶液中 MIT 对碳钢的缓蚀性能受浸泡时间的影响较小，具有长效缓蚀性能。

2.1.2 电化学阻抗谱

图 2 为 293 K 下碳钢在添加不同浓度 MIT 的 0.5 mol/L H_2SO_4 腐蚀介质中的 Nyquist 图和 Bode 图。图 2a 中在高频区出现一个呈扁平半圆状的容抗弧，对应的是电荷转移电阻和双电层电容。Nyquist 图中出现的不规则半圆是由于电极表面的不均一性以及腐蚀粒子或缓蚀剂分子的吸附作用而导致的，这种现象被称为“弥散效应”^[11]。在高频区容抗弧的半径随着 MIT 浓度的增加而不断增大，说明 MIT 的加入可明显抑制碳钢的腐蚀，且缓蚀性能随其浓度的增大而增强。但当 MIT 的质量浓度增加到 240 mg/L 时，容抗弧的半径增加不再明显，进一步说明 MIT 的最佳质量浓度为 240 mg/L。当 MIT 添加到腐蚀溶液中后，Nyquist 图的形状没有明显变化，这说明 MIT 的加入没有导致碳钢腐蚀机理的改变。此外，由图 2b 可知，随着 MIT 浓度的增加，相位角和阻抗模值均逐步增大，这说明 MIT 分子被吸附在碳钢表面形成了吸附膜，抑制了碳钢表面的腐蚀反应活性点位，且其抑制腐蚀性能随其浓度的增加而增强。

表 1 293 K 下不同浓度 MIT 在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中对碳钢的缓蚀效率
Tab.1 Inhibitive efficiency of MIT for carbon steel in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution at 293 K

Concentration of MIT/(mg·L ⁻¹)	Initial mass/g	Weight loss of 12 h/g	Inhibition efficiency of 12 h/%	Weight loss of 24 h/g	Inhibition efficiency of 24 h/%
0	14.204 7	1.227 4	—	2.008 0	—
60	14.012 5	0.311 9	74.6	0.508 4	74.7
120	15.953 7	0.199 9	83.7	0.305 9	84.8
180	14.293 7	0.171 6	86.0	0.246 7	87.7
240	14.362 8	0.056 2	95.4	0.079 8	96.0
300	15.981 1	0.053 0	95.7	0.070 5	96.5

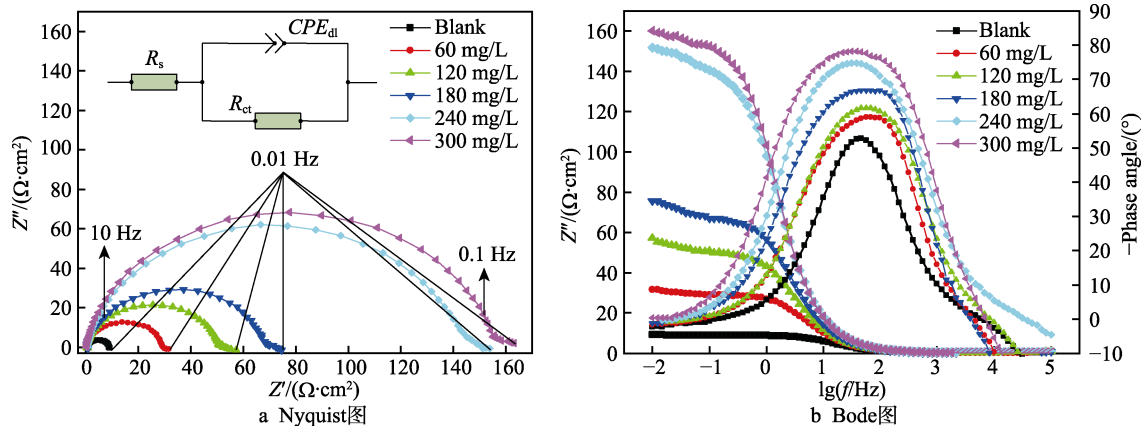


图 2 293 K 下碳钢在不同浓度 MIT 的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的 EIS 图
Fig.2 Nyquist (a) and Bode plots (b) recorded for carbon steel in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution without and with different concentrations of MIT at 293 K

EIS 采用图 2a 中的等效电路进行拟合,表 2 所示为 EIS 拟合所得参数,其中 R_s 表示溶液电阻, R_{ct} 表示电荷转移电阻,考虑到弥散效应,理想双电层电容 C_{dl} 采用常相位角元件 CPE_{dl} 代表,通过式 (3) 计算可获得 MIT 对碳钢的缓蚀效率 η 值。由表 2 可以看出,随着 MIT 浓度的增加, R_{ct} 逐渐增大,表明腐蚀反应的阻力增加,缓蚀性能提高。此外, C_{dl} 值随着 MIT 浓度的增加呈现递减趋势,这表明在金属碳钢表面发生了 MIT 分子的吸附行为,被吸附的 MIT 分子逐渐替代碳钢/溶液界面处的水分子^[12],而 MIT 分子介电常数比水的小,从而导致 C_{dl} 值减小。

$$\eta = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100\%$$

(3)

表 2 在不同浓度 MIT 的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中碳钢的 EIS 拟合参数

Tab.2 Fitted parameters of EIS results for carbon steel in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution with different concentrations of MIT

Concentration of MIT/(mg·L ⁻¹)	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	CPE		$\eta/\%$
			$C_{dl}/(\text{F}\cdot\text{cm}^2)$	n	
0	0.54±0.03	5.01±0.77	$(1.47\pm0.11)\times10^{-3}$	0.907 4	—
60	0.19±0.02	15.42±1.55	$(1.31\pm0.10)\times10^{-3}$	0.963 3	67.5
120	0.29±0.05	27.68±2.36	$(1.20\pm0.13)\times10^{-3}$	0.970 5	81.9
180	0.21±0.02	36.71±2.23	$(7.32\pm0.32)\times10^{-4}$	0.911 9	86.4
240	0.23±0.03	83.85±3.57	$(5.67\pm0.29)\times10^{-4}$	0.938 7	94.0
300	0.18±0.03	87.83±2.91	$(2.39\pm0.17)\times10^{-4}$	0.951 1	94.3

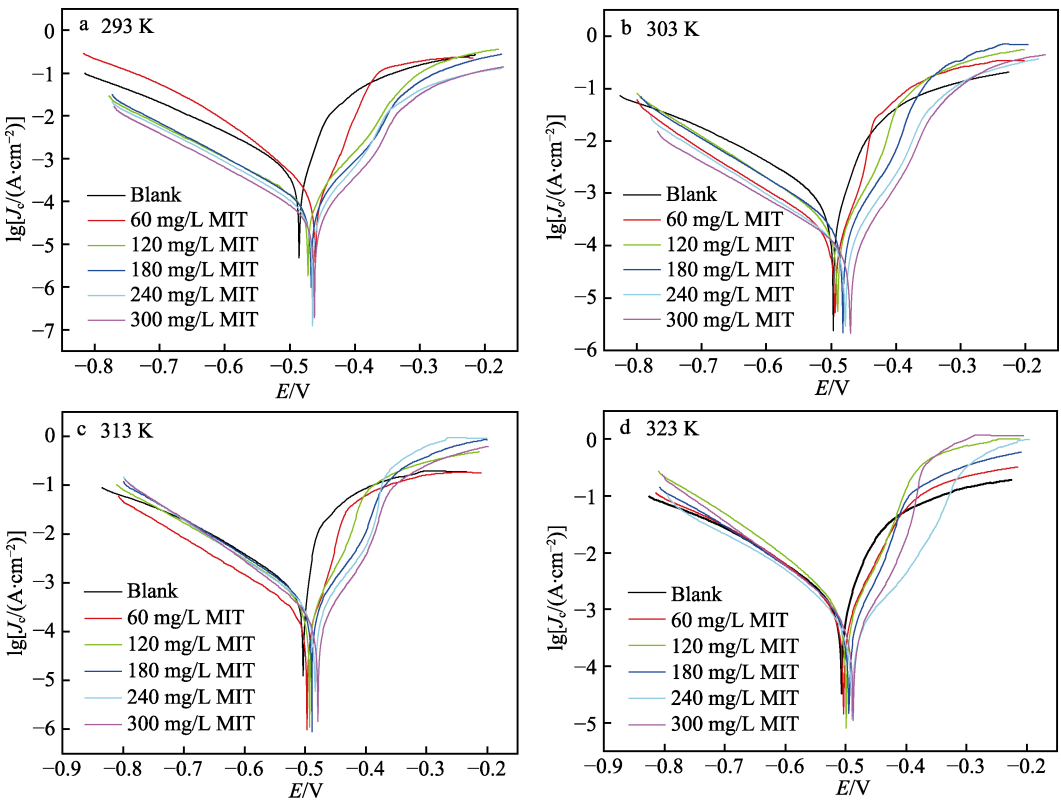


图 3 不同温度下碳钢在不同浓度 MIT 的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 PDP 曲线
Fig.3 PDP curves of carbon steel in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution with different concentrations of MIT

表 3 不同温度下碳钢在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 PDP 曲线拟合参数
Tab.3 Fitting parameters of PDP curves for carbon steel in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution at different temperatures

MIT concentration/ (mg·L ⁻¹)	Temperature/K	E_c /mV	$-\beta_c$ /(mV·dec)	β_a /(mV·dec)	J_c /(A·cm ²)	η /%
0	293	-486±5	96±3	125±6	$(7.07\pm0.11)\times10^{-4}$	—
	303	-497±4	97±3	134±6	$(8.73\pm0.17)\times10^{-4}$	—
	313	-503±6	142±5	126±7	$(1.12\pm0.05)\times10^{-3}$	—
	323	-507±5	121±6	136±5	$(2.25\pm0.09)\times10^{-3}$	—
60	293	-481±3	50±4	84±4	$(1.55\pm0.02)\times10^{-4}$	78.1
	303	-495±4	90±3	130±3	$(2.55\pm0.06)\times10^{-4}$	70.8
	313	-497±3	114±5	131±5	$(3.76\pm0.09)\times10^{-4}$	66.6
	323	-503±5	62±7	123±5	$(9.53\pm0.11)\times10^{-4}$	57.6
120	293	-472±6	50±3	128±3	$(1.12\pm0.02)\times10^{-4}$	84.2
	303	-490±6	38±2	121±3	$(1.86\pm0.01)\times10^{-4}$	78.7
	313	-493±5	43±2	123±5	$(3.13\pm0.01)\times10^{-4}$	72.2
	323	-499±7	39±3	114±7	$(7.66\pm0.07)\times10^{-4}$	65.9
180	293	-467±4	49±3	118±6	$(7.94\pm0.10)\times10^{-5}$	88.8
	303	-482±7	34±3	128±6	$(1.60\pm0.03)\times10^{-4}$	81.7
	313	-489±8	35±5	121±5	$(2.62\pm0.04)\times10^{-4}$	76.7
	323	-495±5	46±6	128±7	$(5.90\pm0.05)\times10^{-4}$	73.8
240	293	-465±7	40±3	115±6	$(4.63\pm0.05)\times10^{-5}$	93.5
	303	-478±3	42±2	131±6	$(9.85\pm0.13)\times10^{-5}$	88.7
	313	-483±3	28±2	121±5	$(1.72\pm0.02)\times10^{-4}$	84.7
	323	-490±4	68±5	117±3	$(4.61\pm0.11)\times10^{-4}$	79.5
300	293	-462±5	45±2	117±5	$(3.44\pm0.03)\times10^{-5}$	95.1
	303	-470±5	41±2	137±5	$(7.59\pm0.11)\times10^{-5}$	91.3
	313	-479±3	32±3	107±4	$(1.30\pm0.05)\times10^{-4}$	88.5
	323	-487±4	28±2	120±4	$(3.01\pm0.07)\times10^{-4}$	86.6

得各参数值如表 3 所示, 缓蚀效率 η 值可通过式 (4) 计算而得。

$$\eta = \frac{J_c^\circ - J_c}{J_c^\circ} \times 100\% \quad (4)$$

式中: J_c° 和 J_c 是在添加 MIT 前后的腐蚀电流密度, A/cm²。由表 3 可知, 同一温度下 MIT 的缓蚀效率与其浓度正相关, 当 MIT 质量浓度为 240 mg/L 时, 293 K 下其 η 值提高至 93.5%, 但当 MIT 的浓度继续增大时, 其 η 值不再明显增大, 基本维持稳定, 这表明 MIT 的理想添加质量浓度为 240 mg/L。此外, 当添加 MIT 后, 碳钢的腐蚀电位正移, 但移动的幅度都小于 85 mV, 这说明 MIT 为混合型缓蚀剂, 可同时抑制阴阳极腐蚀反应过程, 且其电化学作用机理为“几何覆盖效应”。此外, MIT 的缓蚀效率随着温度的升高而逐步下降, 这可能是由于 MIT 分子被吸附在碳钢表面形成分子保护膜, 通过阻挡腐蚀介质与碳钢表面活性点位的接触而抑制腐蚀过程, 但是温度的升高会导致吸附在碳钢表面的 MIT 分子发生脱附, 从而使活性点位暴露, 腐蚀反应加快^[15]。

2.2 吸附模型分析

为研究 MIT 分子在碳钢表面的吸附行为, 采用 Langmuir、Frumkin 和 Temkin 等经典吸附等温方程对

PDP 曲线进行拟合, 结果发现 MIT 在碳钢表面的吸附过程服从 Langmuir 吸附等温方程。Langmuir 吸附等温方程如式 (5) 所示。

$$\frac{C_i}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + \frac{\alpha_L}{K_L} C_i \quad (5)$$

式中: θ 为覆盖度, 其值可采用 η 值; C_i 为 MIT 的浓度; K_{ads} 代表吸附平衡常数; α_L 和 K_L 为 Langmuir 常数。图 4 为 293~323 K 下 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中 MIT 分子在碳钢表面的 C_i/θ - C_i 吸附等温线, 不同温度下的等温线均是斜率接近于 1.0 且截距为 $1/K_{ads}$ 的直线, 线性回归系数 (R^2) 在 0.986 7~0.998 4, 均接近于 1, 表明 MIT 在碳钢表面的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温线。标准吸附自由能 ΔG_{ads}° 可由式 (6) 进行计算。

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (6)$$

式中: T 代表热力学温度 (K), 55.5 为水的浓度 (mol/L), R 代表摩尔气体常数 (8.314 J/mol·K)。经计算, 293、303、313 和 323 K 下的 ΔG_{ads}° 值分别为 -31.62、-31.89、-32.29 和 -32.37 kJ/mol, 这说明 MIT 在碳钢表面的吸附属于自发行为, 且该吸附过程是同时包含化学吸附与物理吸附的混合吸附^[16]。此外, 依据式 (7) 作 ΔG_{ads}° - T 曲线并求其斜率和截距, 可得到 MIT 分子在碳钢表面吸附的焓变 ΔH_{ads}° 和熵变

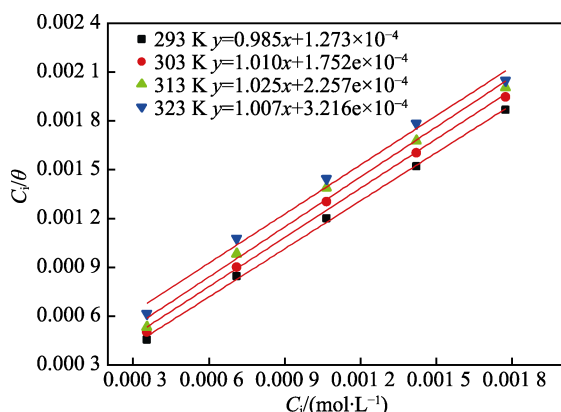


图 4 293~323 K 下 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中 MIT 在碳钢表面的吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherm curves of MIT on the carbon steel surface in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution at 293-323 K

值分别为 -23.88 kJ/mol 和 $26.50 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 。 $\Delta H_{\text{ads}}^\circ$ 值小于 0, 这说明 MIT 的吸附过程是一个放热过程, 且再次表明吸附过程属于混合型吸附。 $\Delta S_{\text{ads}}^\circ$ 大于 0, 这说明吸附过程是一个熵增过程, 且 MIT 分子在碳钢表面具有和水分子的竞争行为。

$$\Delta G_{\text{ads}}^\circ = \Delta H_{\text{ads}}^\circ - T\Delta S_{\text{ads}}^\circ \quad (7)$$

2.3 碳钢表面分析

2.3.1 XPS 分析

图 5 为 293 K 下在添加 240 mg/L MIT 的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中浸泡 24 h 后碳钢表面的 XPS

图谱及其对应参数。从全谱图可知 (图 5a), 浸泡后碳钢表面主要含有 Fe、C、N 和 S 等元素, 其中 C、N 和 S 元素可能与被吸附于碳钢表面的 MIT 分子有关。如图 5b 所示, 碳钢表面 Fe 2p 的双峰为两相自旋分量 Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p_{3/2}, 自旋分量 Fe 2p_{3/2} 可拟合为分别位于 710.0、711.9 和 718.4 eV 的 3 个去卷积峰, 分别对应于 Fe^0 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 和 satellite Fe^{3+} , 自旋分量 Fe 2p_{1/2} 可拟合为分别位于 723.4 和 725.1 eV 的 2 个去卷积峰, 分别对应于 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 FeOOH 。在碳钢表面出现 Fe^0 , 这可能是缓蚀剂 MIT 对碳钢表面氧化腐蚀反应有效抑制的结果^[17-18]。分析如图 5c~e 所示的 C、N 和 S 的精细谱图, 可以发现碳钢表面含有 C—H、C—C、C—N、C=N、C=S、N—Fe 和 S—Fe 等化学键, C—H、C—C、C—N、C=N 和 C=S 键来源于 MIT 分子, 再次表明在碳钢表面存在被吸附的 MIT 分子^[19-20]。N—Fe 和 S—Fe 键主要源于 MIT 分子与 Fe 发生络合反应的产物, 由此可推断出 MIT 分子中的 N、S 原子与金属 Fe 发生了化学络合反应并被吸附于其表面, 从而有效抑制了碳钢的腐蚀过程。

2.3.2 腐蚀形貌分析

如图 6 所示, 图 6a 空白碳钢试片表面打磨的划痕清晰可见, 没有出现被腐蚀的痕迹。从图 6b 可以发现, 碳钢试片在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中浸泡 24 h 后被严重腐蚀, 表面凹凸不平, 出现较大的腐蚀孔洞, 且依然分布着较多的腐蚀产物。如图 6c 所示, 将碳钢试片在添加 240 mg/L 缓蚀剂 MIT 的 0.5 mol/L

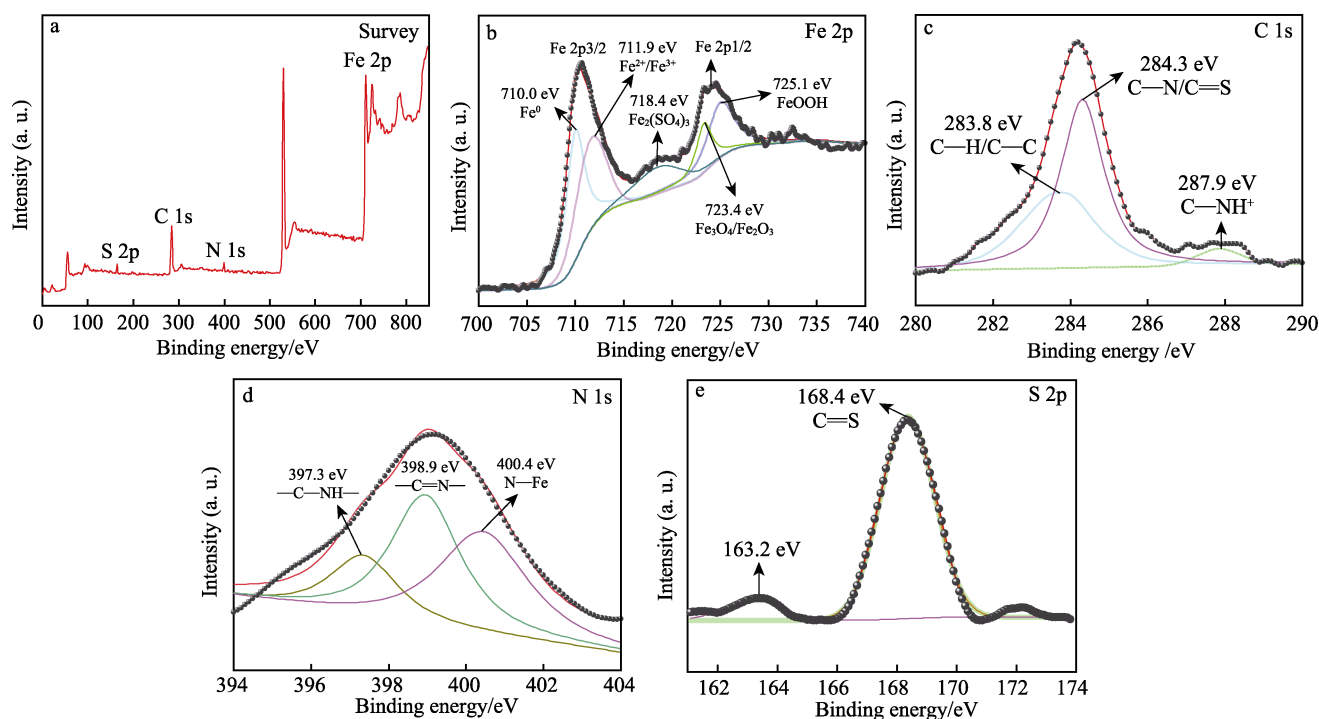


图 5 293 K 下在添加 240 mg/L MIT 的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中浸泡 24 h 后碳钢表面的 XPS 图谱
Fig.5 XPS spectra of carbon steel surface after being exposed in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution with 240 mg/L MIT at 293 K for 24 h.

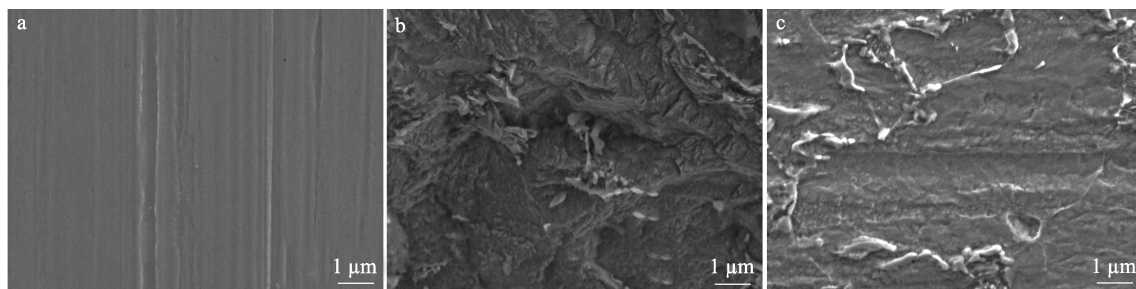


图6 空白碳钢片 (a) 以及在不添加 (b) 和添加 (c) 缓蚀剂 MIT 的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中浸泡 24 h 后的碳钢试片

Fig.6 SEM images for carbon steel panels: a) pretreated surface; b) mild steel panels placed in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution without MIT inhibitor; c) mild steel panels placed in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution with MIT inhibitor

H_2SO_4 溶液中浸泡 24 h 后, 其表面虽然有轻微的被腐蚀现象和腐蚀产物, 但是其表面依然平整, 仍然可观察到打磨痕迹, 进一步表明缓蚀剂 MIT 在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中能够有效地保护碳钢片不被侵蚀。

2.4 理论计算研究

2.4.1 量子化学分析

为研究 MIT 分子结构与其缓蚀能力之间的关系, 运用 DFT 对 MIT 分子结构进行了量子化学计算分析。图 7 为 MIT 分子及其 2 种质子化状态 (p-MIT1 和 p-MIT2) 的前线轨道分布图及 Fukui 势能分布, 表 4 为 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 、 ΔE_{gap} 、 μ 和 χ 等相应的量子化学参数。如图 7 所示, 在 MIT 分子中的 N 和 S 原子上具有相对更大的 Fukui 指数, 表明 N 和 S 原子更容易接受质子, 其质子化反应过程如图 8 所示, 这正是 MIT 分子易与 Fe 原子发生络合反应而生成配合物的原因。MIT 和 p-MIT1 的 HOMO 轨道及 Fukui(+) 主要位于 S 原子上, 这说明在 MIT 和 p-MIT1 分子中 S 原子均是亲核反应的中心, Fe 原子的 d 空轨道易与 MIT 和 p-MIT1 分子中 S 原子上的自由电子相结合形成共价键。此外, p-MIT2 分子中的亲核中心位置分散且向 N 杂环上延伸, 这就导致 p-MIT2 分子更易于

被平铺在 Fe(110) 表面, 从而让 p-MIT2 分子在碳钢表面的吸附更加紧密。

根据前线轨道理论, 分子的反应活性与其最高占据分子轨道和最低空分子轨道密切相关。低 E_{LUMO} 值意味着分子更易于接受电子, 高 E_{HOMO} 值表明分子的供电子能力较强, ΔE_{gap} 反映了有机分子的化学稳定性, ΔE_{gap} 值越低则缓蚀剂分子越易于被吸附在金属基体表面, 且其缓蚀性能越好。高偶极矩对双电层有显著影响并能增强缓蚀剂分子在金属基体表面的吸附, 从而促进缓蚀性能的提高。电负性与体系的化学势有关, χ 值越高表明缓蚀剂分子的缓蚀性能越好^[21]。如表 4 所示, 经计算 MIT 分子的 ΔE_{gap} 值为 400.70 kJ/mol, 相较之下其 ΔE_{gap} 值较小, 且 $\Delta E_{\text{gap}}(\text{MIT}) > \Delta E_{\text{gap}}(\text{p-MIT2}) > \Delta E_{\text{gap}}(\text{p-MIT1})$, 这表明 MIT 分子在 H_2SO_4 溶液中对碳钢具有显著的缓蚀性能, 且其质子化状态具有更高的缓蚀效率。此外, 相较于 MIT, p-MIT1 和 p-MIT2 分子具有较高的 μ 值和 χ 值^[22], 再次表明 MIT 分子在 H_2SO_4 溶液中可有效抑制碳钢的腐蚀。

表 4 MIT、p-MIT1 和 p-MIT2 的量子化学参数
Tab.4 Quantum chemical parameters of MIT, p-MIT1 and p-MIT2

Compound	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\Delta E_{\text{gap}}/\text{eV}$	μ/Debye	χ/eV
MIT	-5.675	-1.522	4.153	3.770	-3.598
p-MIT1	-3.470	-1.493	1.977	5.976	-2.482
p-MIT2	-3.961	-0.830	3.131	1.435	-2.395

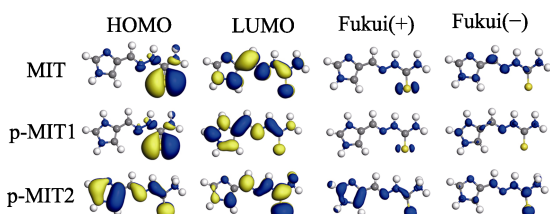


图 7 PMT、p-MIT1 和 p-MIT2 的前线轨道分布图及 Fukui 势能

Fig.7 Frontier orbital density distributions and Fukui potential of MIT, p-MIT1 and p-MIT2

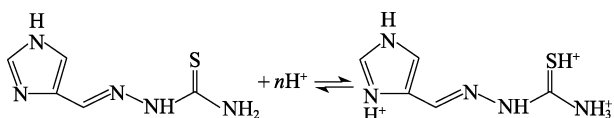


图 8 MIT 分子在 H_2SO_4 溶液中的质子化反应
Fig.8 Protonation process of MIT in H_2SO_4 solution

2.4.2 分子动力学模拟

Fe(110)在不添加和添加 MIT 分子的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的分子动力学模拟构象如图 9 所示, 在不添加 MIT 分子的溶液中 H_2SO_4 分子呈团簇状态, 且部分 SO_4^{2-} 被均匀地吸附在 Fe(110) 表面。但是在添加 MIT 的 H_2SO_4 溶液中, H_2SO_4 分子的团簇状态被打破, 部分 SO_4^{2-} 与 MIT 分子相结合, 从而导致 Fe(110) 表面和溶液中的 SO_4^{2-} 减少, 降低了溶液中自由腐蚀性颗粒的浓度。与此同时, MIT 分子都近似平行地被吸附在 Fe(110) 表面, 这种平行吸附模式可以使腐蚀

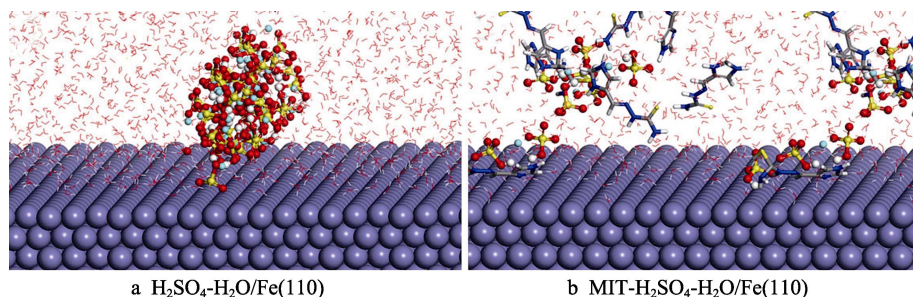
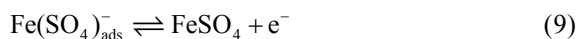
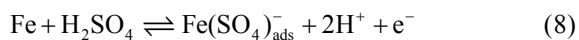


图 9 分子动力学模拟构象
Fig.9 Snapshots of MD simulations

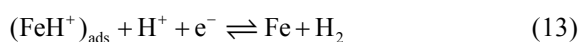
性颗粒与碳钢基体之间的接触面积最小化,从而减缓腐蚀反应。一般情况下,缓蚀剂分子与金属基体之间的吸附自由能(E_{ads})越负,则两者之间的结合力越强,缓蚀效果越好^[23]。根据 MD 模拟结果计算可得 MIT 分子与 Fe(110)表面之间的 E_{ads} 值为 $-1\ 415.92\ \text{kJ/mol}$,说明 MIT 分子在碳钢表面的吸附在热力学上是一个自发过程,且相较之下其值更负^[24],再次表明 MIT 在 H_2SO_4 溶液中对碳钢具有显著的缓蚀性能。

2.5 缓蚀机理分析

在 $0.5\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中碳钢的腐蚀反应过程可用反应方程式 (8) ~ (13) 表示。碳钢/溶液界面的阳极溶解过程^[25]:



在阳极产生的电子可以迁移到阴极,然后导致如下阴极析氢反应的发生^[26]:



当添加缓蚀剂 MIT 后,一方面 MIT 分子可与溶液中的腐蚀性离子相结合,减少了腐蚀介质中的腐蚀离子,抑制了碳钢的腐蚀;另一方面,MIT 分子中 N、S 原子及其他不饱和基团上的孤对电子可与 Fe 的 d 空轨道结合形成配位键,从而使 MIT 分子通过化学吸附在碳钢表面,抑制了腐蚀反应的发生,MIT 分子与 Fe 的络合反应可用式 (14) 表示^[26]。



此外,由于 MIT 分子和碳钢表面之间的静电力和范德华相互作用力,MIT 分子在碳钢表面发生物理吸附,从而使缓蚀剂分子吸附膜更加稳固,有效阻止了碳钢腐蚀的阴阳极反应。

3 结论

1) 通过一步亲核加成反应制备了 1 种 Schiff 碱化合物 MIT,反应产率为 79%,通过 FT-IR、NMR

和 EI-MS 等方法表征了其分子结构。MIT 在 H_2SO_4 介质中对碳钢的缓蚀性能随其浓度的增加而增强,随温度的升高而降低,293 K 下 MIT 在 $0.5\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的最佳质量浓度为 $240\ \text{mg/L}$,其相应的缓蚀效率可达 95.4%,添加量小,缓蚀性能优异。

2) MIT 是一种混合型缓蚀剂,可以同时抑制阴阳极腐蚀反应,其电化学缓蚀机理为“几何覆盖效应”。MIT 分子在碳钢表面的吸附过程是一个热力学自发过程 ($\Delta G_{\text{ads}}^\circ = -31.62\ \text{kJ/mol}$, 293 K),服从 Langmuir 吸附定律,且属于包含化学吸附和物理吸附的混合吸附。XPS 分析结果表明,MIT 分子的化学吸附源于其与 Fe 发生了化学络合反应。

3) 理论计算研究结果进一步证实了 MIT 分子可通过化学和物理混合吸附在碳钢表面形成坚韧的吸附膜,经计算可得 ΔE_{gap} 和 E_{ads} 值分别为 400.70、 $-1\ 415.92\ \text{kJ/mol}$,再次表明 MIT 分子在 $0.5\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中对碳钢的优异缓蚀性能。MIT 的缓蚀性能一方面源于 MIT 分子被吸附在碳钢表面形成了坚韧的保护膜,抑制了腐蚀反应活性位点;另一方面 MIT 的加入减少了溶液中的腐蚀性离子,减缓了腐蚀反应。

参考文献:

- [1] 强玉杰. 新型含氮类有机分子缓蚀行为的电化学与分子模拟研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
QIANG Y J. Electrochemical and Molecular Simulation Study on Corrosion Inhibition Behavior of Novel Nitrogen-containing Organic Molecules[D]. Chongqing: Chongqing University, 2019.
- [2] 雷然, 李向红, 石成杰, 等. 荞麦提取物对钢在 HCl 介质中的缓蚀机理[J]. 表面技术, 2023, 52(1): 162-177.
LEI R, LI X H, SHI C J, et al. Inhibition Mechanism of Fagopyrum Esculentum Moench. Extract on Steel in HCl Media[J]. Surface Technology, 2023, 52(1): 162-177.
- [3] QIANG Y J, ZHANG S T, XU S Y, et al. Experimental and Theoretical Studies on the Corrosion Inhibition of Copper by two Indazole Derivatives in 3.0wt.% NaCl Solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 472: 52-59.
- [4] 魏健, 谢斌, 赖川, 等. 盐酸介质中 N, N'-二(二苯基磷

- 基)-1-苯乙胺对碳钢的缓蚀性能研究[J]. 表面技术, 2016, 45(2): 162-168.
- WEI J, XIE B, LAI C, et al. Investigation on Corrosion Inhibition of N, N'-Bis(diphenylphosphino)-1-phenylethylamine for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. Surface Technology, 2016, 45(2): 162-168.
- [5] ELBASIONY N M, BADR E E, BAKER S A, et al. Experimental and Theoretical (DFT&MC) Studies for the Adsorption of the Synthesized Gemini Cationic Surfactant Based on Hydrazide Moiety as X-65 Steel Acid Corrosion Inhibitor[J]. Applied Surface Science, 2021, 539: 148246.
- [6] SINGH A K, QURAISHI M A. Effect of Cefazolin on the Corrosion of Mild Steel in HCl Solution[J]. Corrosion Science, 2010, 52(1): 152-160.
- [7] 臧兴旺, 滕俊峰, 孙晓岩, 等. 咪唑及其衍生物的合成研究进展[J]. 化学研究, 2022, 33(1): 79-84.
- ZANG X W, TENG J F, SUN X Y, et al. Progress in the Synthesis of Imidazole and Its Derivatives[J]. Chemical Research, 2022, 33(1): 79-84.
- [8] KOVAČEVIĆ N, MILOŠEV I, KOKALJ A. How Relevant is the Adsorption Bonding of Imidazoles and Triazoles for Their Corrosion Inhibition of Copper? [J]. Corrosion Science, 2017, 124: 25-34.
- [9] PRAGATHISWARAN C, RAMADEVI P, KARTHIK KUMAR K. Imidazole and Al^{3+} Nano-material as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solutions[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 37: 2912-2916.
- [10] 徐慧, 赵起锋, 秦俊岭, 等. 一种缓蚀剂用咪唑啉的制备及性能研究[J]. 涂层与防护, 2021, 42(5): 14-18.
- XU H, ZHAO Q F, QIN J L, et al. Preparation and Performance of Imidazoline for Corrosion Inhibitor[J]. Coating and Protection, 2021, 42(5): 14-18.
- [11] TAO Z H, HE W, WANG S X, et al. Electrochemical Study of Cyproconazole as a Novel Corrosion Inhibitor for Copper in Acidic Solution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(50): 17891-17899.
- [12] OBOT I B, MADHANKUMAR A. Enhanced Corrosion Inhibition Effect of Tannic Acid in the Presence of Gallic Acid at Mild Steel/HCl Acid Solution Interface[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 25: 105-111.
- [13] ISSAADI S, DOUADI T, CHAFAA S. Adsorption and Inhibitive Properties of a New Heterocyclic Furan Schiff Base on Corrosion of Copper in HCl 1 M: Experimental and Theoretical Investigation[J]. Applied Surface Science, 2014, 316: 582-589.
- [14] TIAN H W, CHENG Y F, LI W H, et al. Triazolyl-acylhydrazone Derivatives as Novel Inhibitors for Copper Corrosion in Chloride Solutions[J]. Corrosion Science, 2015, 100: 341-352.
- [15] ALI GÜRTEN A, KELEŞ H, BAYOL E, et al. The Effect of Temperature and Concentration on the Inhibition of Acid Corrosion of Carbon Steel by Newly Synthesized Schiff Base[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 27: 68-78.
- [16] WEN J X, ZHANG X, CHEN J L, et al. Synthesis of 1, 4, 7-Triazaheptane Derivative and Its Corrosion Inhibition for Mild Steel in the Hydrochloric Medium[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 107: 333-345.
- [17] SOLOMON M M, UMOREN S A, OBOT I B, et al. Exploration of Dextran for Application as Corrosion Inhibitor for Steel in Strong Acid Environment: Effect of Molecular Weight, Modification, and Temperature on Efficiency[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(33): 28112-28129.
- [18] YAMASHITA T, HAYES P. Analysis of XPS Spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} Ions in Oxide Materials[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(8): 2441-2449.
- [19] 刘倩, 刘金彦, 王佳, 等. 2-巯基苯并咪唑与 L-半胱氨酸在 HCl 中对 Q235 钢的协同缓蚀效应[J]. 表面技术, 2022, 51(10): 250-259.
- LIU Q, LIU J Y, WANG J, et al. Synergistic Inhibition Effect of 2-Mercaptobenzimidazole and L-cysteine on Q235 Steel in HCl[J]. Surface Technology, 2022, 51(10): 250-259.
- [20] LI H, ZHANG S T, TAN B C, et al. Investigation of Losartan Potassium as an Eco-friendly Corrosion Inhibitor for Copper in 0.5 M H_2SO_4 [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 305: 112789.
- [21] QIANG Y J, ZHI H, GUO L, et al. Experimental and Molecular Modeling Studies of Multi-active Tetrazole Derivative Bearing Sulfur Linker for Protecting Steel from Corrosion[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 351: 118638.
- [22] MISHRA A, ASLAM J, VERMA C, et al. Imidazoles as Highly Effective Heterocyclic Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys in Aqueous Electrolytes: a Review[J]. Journal of the Institute of Chemical Engineers, 2020, 114: 341-358.
- [23] YAO X Q, QIANG Y J, GUO L, et al. Renewable Low-cost Brassica Rapa Subsp. Extract for Protection of Q235 Steel in H_2SO_4 Medium: Experimental and Modeling Studies[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 114: 427-437.
- [24] OUAKKI M, GALAI M, CHERKAoui M. Imidazole Derivatives as Efficient and Potential Class of Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys in Aqueous Electrolytes: a Review[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 345: 117815.
- [25] TAN B C, ZHANG S T, LIU H Y, et al. Corrosion Inhibition of X65 Steel in Sulfuric Acid by Two Food Flavonoids 2-Isobutylthiazole and 1-(1, 3-Thiazol-2-yl) Ethanone as the Green Environmental Corrosion Inhibitors: Combination of Experimental and Theoretical Researches[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 538: 519-529.
- [26] GARAI S, GARAI S, JAISANKAR P, et al. A Comprehensive Study on Crude Methanolic Extract of *Artemisia Pallens* (Asteraceae) and Its Active Component as Effective Corrosion Inhibitors of Mild Steel in Acid Solution[J]. Corrosion Science, 2012, 60: 193-204.