

# 量热法研究氨基硫脲对铝在盐酸溶液中的缓蚀作用

陈恕华 舒和庆

(江苏大学化学系, 镇江 212003)

[摘要] 用量热法研究了氨基硫脲对铝在盐酸溶液中的缓蚀作用. 讨论了温度与缓蚀剂的浓度对缓蚀率的影响. 发现氨基硫脲对铝的缓蚀作用类型属于置换型的吸附. 求得平均吸附热为  $33.8 \text{ kJ/mol}$ , 其吸附等温线基本服从 Langmuir 吸附等温式.

[关键词] 量热法, 氨基硫脲, 铝, 缓蚀

[中图分类号] O647.32; [文献标识码] A; [文章编号] 1001-4616(2001)04-0072-04

含硫或氮等元素的有机化合物由于具有孤对电子, 可与金属表面的原子发生键合而化学吸附于金属表面上, 故广泛地用作金属在腐蚀介质中的缓蚀剂. 十多年来, 人们用 Langmuir 吸附理论研究有机缓蚀剂对铁、铝在酸溶液等腐蚀介质中的缓蚀机理, 取得了一些进展. 近来, 有人用电化学方法研究硫脲对铁在硫酸溶液中<sup>[1]</sup>和氨基硫脲对锌在氯化铵溶液中的缓蚀作用<sup>[2]</sup>, 并用 Sekine 方法借助于 Langmuir 吸附模型处理实验数据, 得到了一些重要的结论. 但用量热法研究含硫有机化合物对铝在盐酸溶液中的缓蚀作用还不多见. 本文采用自制的简易量热器, 利用量热法研究氨基硫脲(记为 TSC)对铝在盐酸溶液中的缓蚀作用, 且应用 Sekine 法处理实验数据, 然后讨论缓蚀与吸附作用之间的关系以及吸附特性.

## 1 实验部分

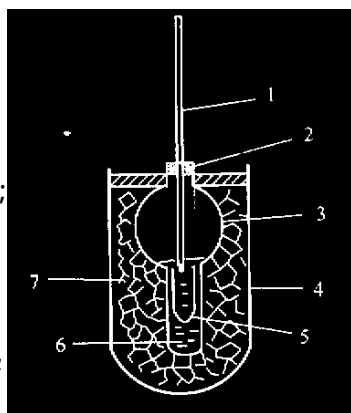
### 1.1 仪器与试剂

自制的量热器, 如图 1 所示.

铝箔,  $1 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 0.01 \text{ cm}$ , 含铝 99.5%; HCl 溶液  $4 \text{ mol/L}$ ; 氨基硫脲水溶液  $0.1 \text{ mol/L}$ , 使用时按需要稀释. 除铝箔外, 所用试剂均为 AR 级, 水为蒸馏水.

### 1.2 实验方法

将  $15 \text{ mL}$  的  $4 \text{ mol/L}$  的 HCl 溶液(或含一定量 TSC)倒入量热器. 铝箔用粒度 1000 的金相砂纸打磨后, 用四氯化碳脱脂. 再用  $1 \text{ mol/L}$  HCl 溶液浸蚀  $2 \text{ min}$ , 洗净后用滤纸吸干. 用上法处理过的铝箔弯成马蹄形放入量热器底部, 按图 1 安装精密温度计. 保持一定的起始温度, 连续记录反应时间  $t$  及系统温度  $T$ , 作出  $T \sim t$  曲线(如图 2).



1. 精密温度计 2. 软木塞 3. 反应管  
(玻璃) 4. 杜瓦瓶 5. 铝箔 6. 盐酸  
溶液 7. 泡沫塑料保温层

图 1 量热器

## 2 结果与讨论

### 2.1 氨基硫脲对铝在盐酸溶液中的缓蚀作用

在量热法研究金属的腐蚀速率时,可用反应数  $RN$  表示腐蚀速率<sup>[3]</sup>:

$$RN = \frac{T_m - T_i}{t} \quad \text{K/min} \quad (1)$$

加入缓蚀剂后 缓蚀率为

$$\eta = \frac{RN_{\text{free}} - RN_{\text{add}}}{RN_{\text{free}}} \quad (2)$$

式中  $T_m$ 、 $T_i$  分别为量热测定中达到的最高温度和反应的起始温度,  $t$  为反应液达到最高温度所需要的时间;  $RN_{\text{free}}$  和  $RN_{\text{add}}$  分别表示未加缓蚀剂与加入缓蚀剂后的反应数。

实验表明,在 293.2~308.2 K 的各起始温度下,加入浓度大于  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的 TSC 后,铝在盐酸溶液中的反应数下降。当 TSC 的浓度十分低(如  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ )时,TSC 对铝在盐酸溶液中的溶解反而有促进作用,致使缓蚀率出现负值。据报道<sup>[4,5]</sup>,在其它缓蚀体系中有类似的实验事实。例如,  $T_i = 298.2 \text{ K}$  时实验得到的  $T \sim t$  曲线如图 2 所示。其它温度下也可画出类似的  $T \sim t$  曲线。由图 2 可见,加入浓度  $C \geq 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的 TSC 后,  $T_m$  变化很小,但达到  $T_m$  所需的反应时间  $t$  随 TSC 浓度  $C$  的增大而延长,故反应数  $RN_{\text{add}}$  随 TSC 浓度  $C$  的增大而减小。可见,TSC 对铝在盐酸溶液中的缓蚀作用是明显的。

### 2.2 温度与 TSC 浓度对缓蚀率的影响

不同起始温度下缓蚀率  $\eta$  与 TSC 的浓度  $C$  的关系如图 3 所示。由图可见,在一定起始温度时,缓蚀率  $\eta$  随 TSC 的浓度  $C$  的增大而上升;当 TSC 的浓度  $C$  一定时,缓蚀率  $\eta$  随反应的起始温度的升高而上升。在其它体系中,前人也曾获得类似的结果<sup>[6,7]</sup>。为了讨论这种现象,可假设缓蚀作用是由于 TSC 被吸附在铝表面上引起的。可见 TSC 在铝表面上的吸附能力随温度的升高而增强,故吸附热  $\Delta H_m^\phi$  应大于 0,这与实验结果一致。

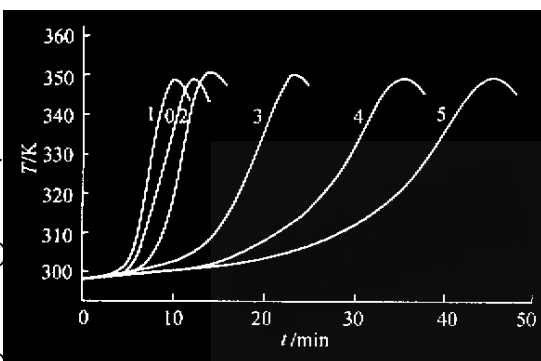
### 2.3 TSC 分子在铝表面上的吸附特性

由缓蚀剂的研究可知,缓蚀率  $\eta$  等于吸附型缓蚀剂在金属表面上的覆盖度  $\theta$ <sup>[8]</sup>。如果 TSC 在铝表面上的吸附规律服从 Langmuir 等温式,则有  $\theta = KC/(1 + KC)$ ,式中  $K$  为吸附常数, $C$  为 TSC 的物质的量浓度。此式可改写为:

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K} \quad (3)$$

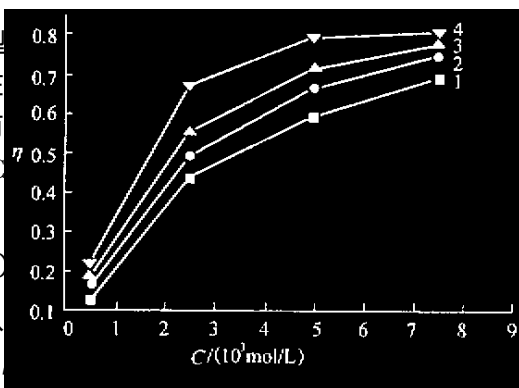
上式表明,若 TSC 在铝表面上的吸附服从 Langmuir 等温式,则  $C/\theta$  与  $C$  之间呈线性关系,且直线斜率为 1,截距等于  $1/K$ 。

为了便于进行量热测定并减小实验误差,本文采取减少盐酸溶液体积和增大铝箔与盐酸溶液方数据



TSC 的浓度  $C$  (mol/L) 0.0; 1  $2.0 \times 10^{-5}$ ; 2  $5.0 \times 10^{-4}$ ; 3  $2.5 \times 10^{-3}$ ; 4  $5.0 \times 10^{-3}$ ; 5  $7.5 \times 10^{-3}$

图 2 298.2 K 不同 TSC 浓度时的  $T \sim t$  曲线



$T_i/\text{K}$  值分别为 1 293.2 2 298.2 3 303.2 4 308.2

图 3 温度与 TSC 浓度对缓蚀率的影响

液的接触面积(即用狭长的铝箔)两个措施,使得  $T_m$  与  $T_i$  之差约为 50 K. 由于缓蚀率与反应温度相关,故实验测得的是  $T_i \sim T_m$  温度范围内的平均缓蚀率.

按(2)式计算得不同起始温度  $T_i$  下不同 TSC 浓度的缓蚀率  $\eta$ (等于  $\theta$ ),并作  $C/\theta \sim C$  曲线,结果得到 4 条斜率为 1 的直线(图 4),其截距随温度  $T_i$  的升高而降低(表 1). 这些结果表明前面的假设基本成立,即 TSC 对铝在盐酸溶液中的缓蚀作用很可能是由吸附引起的.

表 1 由  $C/\theta \sim C$  直线计算  $K$  与  $\Delta G_m^\phi$

$T/K$	斜率	截距	$K$	$\Delta G_m^\phi$ (kJ/mol)
320.0	1.00	0.003 3	303	- 15.2
325.5	1.01	0.002 6	385	- 16.1
331.0	1.01	0.002 1	476	- 17.0
335.0	1.02	0.001 8	555	- 17.6

注 表 1 中  $T=(T_m+T_i)/2$   $\Delta G_m^\phi=-RT\ln K$ .

由 Langmuir 吸附理论, $K$  值的大小反映吸附能力的强弱,铝表面对 TSC 的吸附能力愈强, $K$  值就愈大,吸附自由能  $\Delta G_m^\phi$  就愈负. 温度与吸附常数之间的关系可用 Van 't Hoff 方程的积分形式表示:

$$\ln K=-\frac{\Delta H_m^\phi}{RT}+\text{常数}$$

(4)

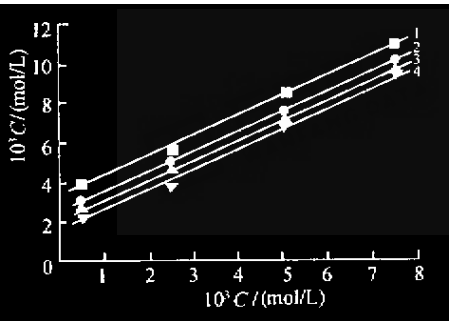
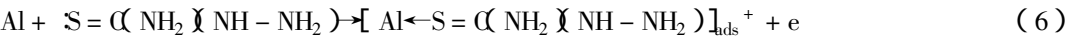
式中  $\Delta H_m^\phi$  为吸附热,显见  $\ln K$  与  $1/T$  之间呈线性关系. 由图 4 四条直线的截距可求得不同温度  $T$  下的吸附常数  $K$ (表 1),再作  $\ln K \sim 1/T$  曲线,得到直线(图 5),由斜率算得吸附热  $\Delta H_m^\phi=33.8$  kJ/mol.

按文献[9]描述,含硫有机缓蚀剂在铝表面上发生置换型的吸附. 金属表面上原先覆盖着极性的水分子,发生缓蚀作用时,这些水分子被缓蚀剂分子所置换,过程可描写为:



这说明 TSC 吸附到铝表面上时,很可能是先发生水分子从铝表面上的解吸,这一步是吸热过程,然后 TSC 分子再吸附到铝表面上去,此步为放热过程,而总的热效应实质上是以上两步热效应的代数和<sup>[10]</sup>. 由(5)式可知,在发生置换型吸附时,一个 TSC 分子要把  $n$  个水分子从铝表面上驱赶下来,体系的熵必增加. 这与本文的实验结果是一致的. 由热力学公式  $\Delta G_m^\phi=\Delta H_m^\phi-T\Delta S_m^\phi$ ,代入  $\Delta H_m^\phi$  与表 1 的  $\Delta G_m^\phi$  数据,可计算得平均吸附熵  $\Delta S_m^\phi=153$  JK<sup>-1</sup>/mol. 显然,在置换型吸附发生时,体系总熵的增加是重要的驱动力.

依据文献[4]的原理,可提出 TSC 分子在铝表面中的吸附机理如下:



$T_i/K$  值为 1 293.2 ; 2 298.2 ; 3 303.2 ; 4 308.2

图 4  $C/\theta \sim C$  曲线

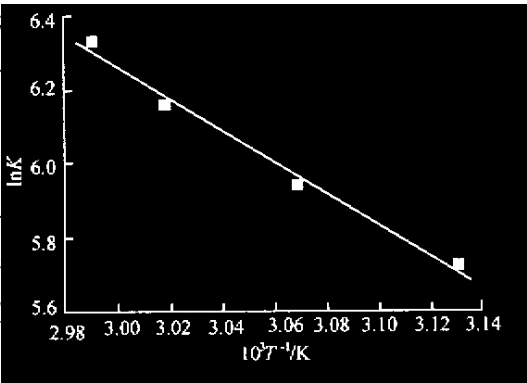


图 5  $\ln K \sim T^{-1}$  曲线

其中(6)为化学吸附步骤(7)为亲核加成反应.

综上所述,含硫有机化合物的缓蚀作用与它在铝表面上吸附性能密切相关,通过研究这种吸附的特性可进一步了解缓蚀作用机理,从而寻找保护金属的有效的缓蚀剂.

### [参考文献]

- [1] 徐海波,余家康,董俊华,等.硫酸溶液中硫脲对铁缓蚀作用的电化学和 SERS 研究[J].中国腐蚀与防护学报,1998,18(1):14—19.
- [2] 王建明,林广,陆勇,等.氨基硫脲对锌在氯化铵介质中的缓蚀作用及其吸附行为[J].中国腐蚀与防护学报,1999,19(2):105—110.
- [3] R M Abd El Gulil, A A Abd El Fattah. Inhibition Of Acid Corrosion Of Ni With 2,3,5-Triphenyl Tetrazolium Chloride [J]. Corrosion Prevention & Control, 1987(12):149—152.
- [4] 董俊华,宋光铃,林海潮,等.硫酸中硫脲影响铁腐蚀行为的机制[J].中国腐蚀与防护学报,1996,16(1):52—58.
- [5] 陈恕华,马洁倩,舒和庆.低碳钢-硫酸-硫脲缓蚀体系的研究[J].腐蚀科学与防护技术,1991,3(1):13—16.
- [6] 木冠南.溴化十六烷基吡啶自盐酸溶液中在铝表面上的吸附及其缓蚀作用[J].物理化学学报,1989,5(5):546—550.
- [7] 陈恕华,马洁倩,舒和庆.分光光度法研究炔醇对低碳钢-盐酸体系的缓蚀作用[J].化工腐蚀与防护,1990,18(4):25—27.
- [8] 郭稚弧.缓蚀剂及其应用[M].武汉:华中工学院出版社,1987.126.
- [9] Abdulaziz A. Al-Suhybani, Corrosion Of Aluminium in Hydrochloric Acid Solution-Part 3 [J]. Corrosion Prevention & Control, 1990(8):106—111.
- [10] Abdulaziz A. Al-Suhybani, Corrosion Of Aluminium In HCl-Part 2 [J]. Corrosion Prevention & Control, 1990(2):11—16.

## Study on Corrosion Inhibition of Thiosemicarbazido on Aluminium in hcl Solution by Thermometric Method

Chen Shuhua, Shu Heqing

(Department of Chemistry Jiangsu University Zhenjiang 212003, PRC)

**Abstract:** The corrosion of aluminium in HCl solution has been studied in the absence or existence of TSC with the thermometric method. The influence of temperature and concentration of TSC on the inhibition efficiency has been discussed. The inhibition of TSC for aluminium was found to be the displacement adsorption. The mean enthalpy of adsorption which had been calculated from experimental data was 33.8 kJ/mol. The adsorption isotherm approximately followed langmuir isotherm equation.

**Key words:** thermometric method; thiosemicarbazido; aluminium; inhibition

[责任编辑:孙德泉]