

# 氢氧化钠溶液中丙炔醇对铝的缓蚀作用及吸附热力学研究

李春颖, 王佳, 刘明婧, 黄峰, 李佰玲, 焦庆祝  
(辽宁师范大学化学化工学院, 辽宁 大连 116029)

[摘要] 采用失重法研究了氢氧化钠溶液中丙炔醇在不同温度和浓度下对铝的缓蚀作用, 发现丙炔醇在铝表面上的吸附是产生缓蚀作用的重要原因, 且吸附规律服从 Langmuir 吸附等温式。用 Sekine 方法处理实验数据, 获得了吸附过程相关的重要热力学参数。吸附过程是吸热过程, 且熵值增大。随温度升高, 吉布斯自由能减少, 缓蚀率增大。

[关键词] 铝; 氢氧化钠; 丙炔醇; 吸附; 缓蚀; 失重法

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)03-0012-02

## Study on Corrosion Inhibition and Adsorption Thermodynamics of Propiolic Alcohol on Pure Aluminum in Sodium Hydroxide

LI Chun-ying, WANG Jia, LIU Ming-jing, HUANG Feng, LI Bai-ling, JIAO Qing-zhu

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

[Abstract] The corrosion inhibition of propiolic alcohol on pure aluminium in sodium hydroxide was investigated with different temperatures and different concentration of propiolic alcohol by weight-loss method. It is shown that the adsorption of propiolic alcohol on the surface of pure aluminium is the important reason resulted from corrosion inhibition and that the rule of adsorption conforms with Langmuir's isotherm. The experimental data are treated by the Sekine method and the correlative thermodynamics parameters are obtained. The adsorption process is the endothermic process and the entropy is increased. With the rapid increasing of the temperature, the Gibbs free energy is steadily decreased and at the same time, the inhibition efficiency is increased.

[Key words] Aluminium; Sodium hydroxide; Propiolic alcohol; Adsorption; Corrosion inhibition; Weight-loss method

## 0 引言

金属铝具有外观美, 密度小, 导热导电性好, 耐腐蚀(氧化产物附着力强), 腐蚀产物(氧化物)无色无毒, 不污染环境等一系列优良性能<sup>[1]</sup>, 故铝和铝合金的设备和制件在国民经济各部门有广泛应用, 尤其在化学工业与石化工业, 用于制作换热器、冷凝器、空冷器、贮槽、槽车及配管等。在建筑、交通运输、轻工与民用等行业也有大量的应用<sup>[2]</sup>。

然而, 由于受到油污和大气粉尘的影响, 在铝表面常常会有污蚀现象产生, 而这些油质污垢清除的有效药剂是碱性含表面活性剂的清洗剂。由于铝的腐蚀电位非常低(在  $-1.6\text{V}$  以下), 在全 pH 范围内铝都能够发生析氢腐蚀, 它与碱性溶液发生激烈的反应, 因此, 研究开发碱性介质中铝缓蚀剂具有重要意义<sup>[3]</sup>。

前人已在碱性介质中铝缓蚀剂研究方面做了大量工作, 早期多使用硅酸盐、铬酸盐和高锰酸盐等无机盐作为碱性介质中

铝用缓蚀剂。此后, 开始使用明胶和阿拉伯树脂等有机高分子化合物作为铝在碱性溶液中的缓蚀剂, 近年又注意研究有机螯合剂作铝的缓蚀剂<sup>[4]</sup>。丙炔醇以其  $\pi$  电子吸附于金属表面而产生良好的缓蚀性能<sup>[5]</sup>, 但关于丙炔醇在碱性溶液中的缓蚀研究却并无报道, 因此我们试图研究丙炔醇在碱性溶液中对铝的缓蚀作用。本文采用经典的失重法, 从热力学吸附角度研究丙炔醇在碱液中铝表面的吸附和缓蚀性能, 并获得重要的热力学参数。

## 1 试验部分

### 1.1 试剂与仪器

主要试剂: 丙炔醇(分析纯, 上海化学试剂总厂), 氢氧化钠(纯度  $\geq 96\%$ , 沈阳新兴试剂厂); 主要仪器: BS210S 型电子分析天平(北京赛多利仪器系统有限公司,  $1/10000$ ), M-2 型金相试样预磨机(上海日用电机厂), DGL-2001 型电热鼓风干燥箱(中国龙口市先科仪器公司)。

### 1.2 试验方法

将两片  $30\text{mm} \times 20\text{mm} \times 0.4\text{mm}$  纯铝试片打磨光滑, 用无水乙醇和丙酮脱脂处理, 干燥后精确称重。将纯铝试片悬于  $100\text{mL}$  含有不同浓度丙炔醇的  $5\%$  氢氧化钠溶液中, 在一定温

[收稿日期] 2007-01-21

[作者简介] 李春颖(1980-), 女, 辽宁大连人, 硕士生, 研究方向: 金属腐蚀与防护。

度下反应 1h 后,取出纯铝试片,求出两片纯铝试片的平均失重量  $\Delta W$ 。改变温度(25 ~ 55℃)重复上述试验,得到不同温度下不同丙炔醇浓度时纯铝试片的失重量,作出失重量  $\Delta W$  与丙炔醇浓度  $C$  关系曲线,按 Sekine<sup>[6]</sup>方法进行数据处理。

## 2 结果与讨论

根据试验数据作出不同温度下  $\Delta W$ - $C$  曲线(见图 1)。

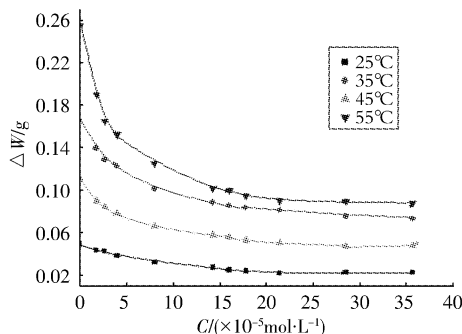


图 1 不同温度下纯铝的失重曲线

Figure 1 Weight-loss curves at different temperature

由图 1 可见,在 5% 溶液中,不同温度下,随着丙炔醇浓度的增加,失重量逐渐变小,即腐蚀速率逐渐变小。可以表明缓蚀作用随着浓度增大而增强,当浓度增大到一定值以后  $\Delta W$ - $C$  曲线趋于水平,缓蚀作用基本保持不变。

假设缓蚀作用是由于缓蚀剂分子被吸附在纯铝表面上引起的,当丙炔醇浓度从 0 增大到一定值时,纯铝试片失重量  $\Delta W$  逐渐减小到最低恒定值,缓蚀作用逐渐增强,丙炔醇分子逐步吸附在纯铝表面,最终达到饱和单分子层吸附,覆盖度  $\theta$  趋于 1,有效地保护了铝片。由此可定义:

$$\theta = (\Delta W_0 - \Delta W) / (\Delta W_0 - \Delta W_m)$$

式中,  $\Delta W_0$  为未加丙炔醇时的失重量,  $\Delta W$  为某浓度丙炔醇时的失重量,  $\Delta W_m$  为最小失重量。

假设丙炔醇分子在纯铝表面的吸附规律服从 Langmuir 等温式。即有:

$$\theta = Ka / (1 + Ka)$$

式中,  $\theta$  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,  $a$  为丙炔醇的活度,因丙炔醇浓度很低,  $a \approx C$ , 上式可写为:

$$\theta = KC / (1 + KC)$$

改写为:  $C/\theta = 1/K + C$

若以上假设成立,  $C/\theta$  与  $C$  应为线性关系,斜率为 1,截距为  $1/K$ 。但是纯铝在氢氧化钠溶液中的失重量不仅仅与丙炔醇在纯铝试片表面的吸附有关,还可能受到纯铝试片的表面状态、腐蚀电位、发生多层吸附等其他复杂因素的影响,因此以失重量计算覆盖度  $\theta$  并不能真正反映丙炔醇在纯铝表面的吸附情况,应引入校正系数  $f$  对其进行校正,改写为:

$$f\theta = KC / (1 + KC)$$

则有:  $C/\theta = f/K + fC$

这样,  $C/\theta$  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。

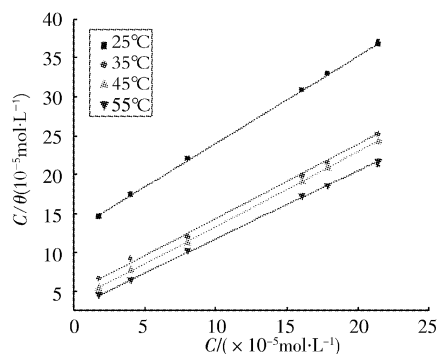


图 2 不同温度下的  $C/\theta$ - $C$  曲线

Figure 2  $C/\theta$ - $C$  curves at different temperature

计算各试验温度下不同丙炔醇浓度时的  $\theta$ ,并作  $C/\theta$ - $C$  曲线,分别得到 4 条相关系数在 0.999 以上的直线(如图 2)。

根据  $C/\theta = f/K + fC$  对图 2 进行数据处理,并由  $(\Delta W_0 - \Delta W_m) / \Delta W_0 \times 100\%$  计算出不同温度下的缓蚀率,结果见表 1。

由图 2 和表 1 可知,在 25 ~ 55℃ 下,  $C/\theta$ - $C$  均为直线,说明此温度范围内丙炔醇在纯铝表面的吸附符合 Langmuir 吸附方程,  $K$  值大小反映吸附能力的强弱,随温度升高,截距变小,  $K$  值增大,表明丙炔醇在纯铝表面的吸附能力增强,缓蚀率相应升高。当丙炔醇浓度增加达到一定值时,分子在纯铝表面形成单分子吸附,达到饱和,从而使缓蚀效率达到最高。

表 1 温度与缓蚀作用的关系

Table 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/%
25	0.9998	12.87	1.122	87.19	54.56
35	0.9991	4.984	0.9324	187.2	55.97
45	0.9998	3.714	0.9585	258.1	56.56
55	0.9997	3.132	0.8739	263.9	65.67

表 2 吸附过程的热力学函数增量

Table 2 The thermodynamic parameters in the absorption process

温度/℃	$\Delta H^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0 / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
25		-11.08	137.8
35	30.02	-12.76	138.8
45		-14.02	138.4
55		-15.21	137.8

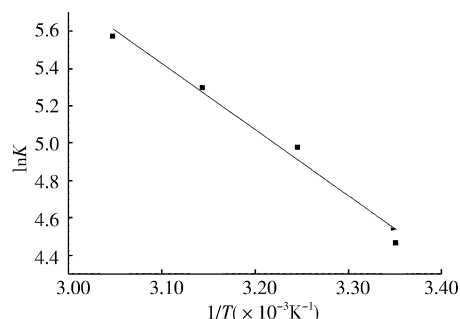


图 3 吸附系数与温度的关系

Figure 3  $\ln [K \cdot (1/T)]$  curves

在本试验温度范围内,可用 Van't Hoff 方程表示吸附系数  
(下转第 39 页)

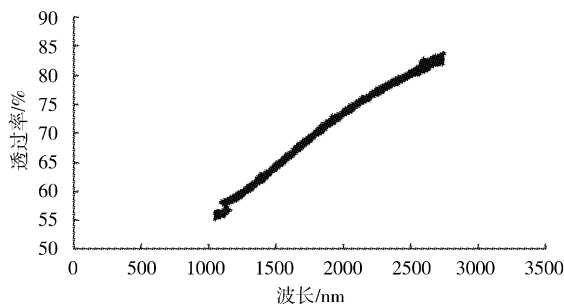


图4 薄膜的近红外光谱

Figure 4 Film's near infrared spectrum

折射率约为2.15<sup>[9]</sup>,本文薄膜的折射率随波长的变化可能是因为薄膜是非晶造成的。

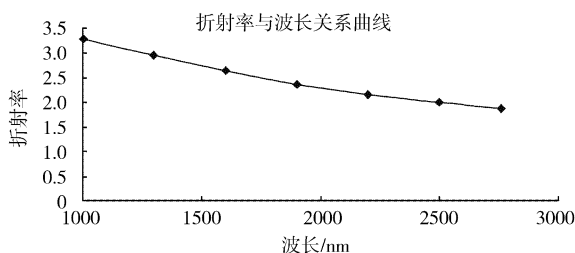


图5 薄膜对各种波长红外光的折射率

Figure 5 Film's coefficient of refraction to infrared light of different wavelength

### 3 结论

可以看出,AlN薄膜镀膜质量与工艺参数关系很大,其主要影响规律是:真空度对厚度影响最大,轰击电压次之,蒸发电压最小。在本文试验条件情况下,最佳工艺参数为蒸发电压225V,轰击电压70V,轰击时N<sub>2</sub>气压为1.5999Pa。得到薄膜厚度为12.15μm,沉积速率为0.81μm/min。拉曼光谱证实AlN薄膜的生成,近红外光谱分析薄膜对近红外光的折射率在1.88~3.29之间变化。

#### [参考文献]

- [1] Balasubramanian K R, Chang Kai Chieh, Feroz A. Mohammad, Growth and structural investigations of epitaxial hexagonal YMnO<sub>3</sub> thin films deposited on wurtzite GaN (001) substrates [J]. Thin Solid Films, 2006, 515(4): 1807-1813
- [2] Xiao Wende, Jiang X. Optical and mechanical properties of nanocrystalline aluminum oxy-nitride films prepared by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 264(1-3): 165-171
- [3] Venkataraj S, Severin D, Drese R, et al. Optical and mechanical properties of aluminium nitride films prepared by reactive DC magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2006, 502(1/2): 235-239
- [4] 于毅,赵宏锦,高占友,等. 直流磁控反应溅射制备硅基AlN薄膜[J]. 压电与声光, 2005, 27(1): 53-55
- [5] Men Chuanling, Lin Chenglu. A comparison of pulsed-laser-deposited and ion-beam-enhanced-deposited AlN thin films for SOI application

[J]. Materials Science and Engineering: B, 2006, 133(1-3): 124-128

- [6] Ristescu C, Ducu C, Socol G. Structural and optical characterization of AlN films grown by pulsed laser deposition [J]. Applied Surface Science, 2005, 248(1-4): 411-415
- [7] Beshkova M, Zakhariev Z, Abrashev M V, et al. Properties of AlN epitaxial layers on 6H-SiC substrate grown by sublimation in argon, nitrogen, and their mixtures [J]. Materials Science and Engineering: B, 2006, 129(1-3): 228-231
- [8] 许小红,武海顺,张富强,等. 反应溅射制备AlN薄膜中沉积速率的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(3): 209-212
- [9] 黄继顺,王连卫,林成鲁. 性能优异的多功能宽禁带半导体AlN薄膜[J]. 功能材料, 1999, 30(2): 141-142
- [10] 杨武保,范松华,张谷令. 非平衡磁控溅射法类金刚石薄膜的制备及分析[J]. 物理学报, 2005, 54(10): 4944-4948

(上接第13页)

K与温度T之间的关系:

$$\ln K = -\Delta H^0/RT + B$$

式中,  $\Delta H^0$  可看作吸附热。由表1数据求出  $\ln K$  并对  $1/T$  作图, 得到图3所示一条直线, 相关系数  $r = 0.9913$ , 由斜率  $m = -3.611K^{-1}$  求得  $\Delta H^0 = -mR = 30.02kJ/mol$ 。表明吸附过程是吸热的, 温度升高有利于丙炔醇在纯铝表面的吸附, 因而缓蚀率随之增大。对于吸附过程, 有  $\Delta G^0 = -RT \ln K$ , 可算出  $\Delta G^0$ 。再根据吉布斯-亥姆霍兹方程式  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ , 即可求出吸附过程的  $\Delta S^0$ , 结果见表2。

吸附过程的  $\Delta G^0 < 0$ , 且随温度的升高,  $\Delta G^0$  值逐渐减小, 说明丙炔醇在纯铝表面的吸附过程可以自动发生, 而且随温度的升高, 吸附作用逐渐加强,  $\Delta S^0 > 0$ , 表明随着丙炔醇的吸附, 挤走了铝表面上的更多水分子, 从而使体系的混乱度增加, 得到了较好的缓蚀效果。

### 3 结论

综上所述, 在氢氧化钠介质中丙炔醇对纯铝产生 Langmuir 吸附, 故对纯铝具有良好的缓蚀作用。吸附过程是吸热过程, 且熵值增大, 随温度升高, 吉布斯自由能减少, 缓蚀率增大。通过对丙炔醇在纯铝表面吸附性能的研究, 对深入了解缓蚀机理, 从而可以为在碱性溶液中寻找更好性能的铝用缓蚀剂提供指导!

#### [参考文献]

- [1] 焦庆祝, 邢娜. 几种盐酸酸洗缓蚀剂对铝的缓蚀性能研究. 高师理科学刊, 2005, 25(1): 28-31
- [2] 余存焯. 铝的缓蚀剂[J]. 化学清洗, 1997, 13(3): 46-48
- [3] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 466
- [4] 曹楚南, 王晓燕. 铝在碱性介质中的缓蚀与电化学行为研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005. 15-16
- [5] 杨文治, 黄魁元, 王清, 等. 缓蚀剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989, 49-50
- [6] Sekine I, Hirakawa Y, Effect 1—hydroxyethylidene—1. 1. diphosphonin acid on the corrosion of ss 41 steel in 0.3% sodium chloride solution [J]. Corrosion, 1986, 42(5): 272-277