

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.10.001

溴化十六烷基吡啶在硫酸溶液中对钢的缓蚀性能研究

徐昕, 李向红*

(西南林业大学 化学工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 采用失重法、动电位极化曲线、电化学阻抗谱(EIS)、扫描电子显微镜(SEM)及原子力显微镜(AFM)研究了阳离子表面活性剂溴化十六烷基吡啶(HDPB)在1.0 mol/L H₂SO₄溶液中对冷轧钢的缓蚀性能。结果表明:HDPB具有良好的缓蚀性能,缓蚀率随缓蚀剂浓度和温度的增加而增大,50 °C时100 mg/L HDPB的最大缓蚀率可高达98.2%。HDPB属于混合抑制型缓蚀剂,添加HDPB后电荷转移电阻显著增大,且SEM与AFM的微观形貌进一步证实了HDPB有效减缓了冷轧钢表面的腐蚀程度。

关键词: 溴代十六烷基吡啶;缓蚀;硫酸;冷轧钢;吸附

中图分类号: TG174.42

文献标识码: A

Study on the Inhibition Action of Hexadecylpyridinium Bromide on Steel in Sulfuric Acid Solution

XU Xin, LI Xianghong*

(College of Chemical Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: The inhibition action of the cationic surfactant hexadecylpyridinium bromide (HDPB) on cold rolled steel in 1.0 mol/L H₂SO₄ solution was studied by weight loss method, potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM). The experimental results showed that the HDPB was a good inhibitor, and inhibition efficiency increased with the inhibitor concentration and temperature in general. At 50 °C, the maximum inhibition efficiency of 100 mg/L HDPB obtained from weight loss method was as high as 98.2%. HDPB was a mixed inhibitor. The charge transfer resistance was increased to more extent with the addition of HDPB. SEM and AFM micro-morphologies of steel surfaces confirmed that the corrosion degree of steel surface was efficiently retarded by HDPB.

Keywords: hexadecylpyridinium bromide; inhibition; sulfuric acid; cold rolled steel; adsorption

使用缓蚀剂技术具有用量少、使用方便、适用性强等优点,因而在化工行业中广泛用于金属材料表面的防护^[1]。表面活性剂分子结构中同时具有亲水极性基团与疏水非极性基团,作为缓蚀剂应用时,亲

水基团吸附在金属/溶液界面,而疏水基团则可在溶液中形成斥水屏障,有效阻隔金属被腐蚀介质腐蚀,从而表现出良好的缓蚀作用^[2]。

目前,已有大量关于阴离子表面活性剂^[3]、非离

收稿日期: 2020-06-09

修回日期: 2020-06-25

作者简介: 徐昕(1994—),硕士生, email: 972655706@qq.com

通信作者: 李向红(1981—),男,博士,教授,研究方向为缓蚀剂。 email: xianghong-li@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(51761036);云南省中青年学术和技术带头人培养项目(2015HB049);云南省万人计划“青年拔尖人才”专项(51900109)

子表面活性剂^[4]、两性表面活性剂^[5]在酸溶液中对钢的缓蚀性能研究报道。结果表明,表面活性剂分子能够有效抑制酸溶液在钢表面的腐蚀行为,且缓蚀性能与表面活性剂分子的亲水基团、疏水基团结构及酸介质密切相关。除此之外,季铵盐阳离子表面活性剂的亲水基团带有正电荷的 N^+ ,其在钢/酸界面上的吸附有独特的吸附特性,且缓蚀之外还兼具杀菌功能,故越来越多相关报道针对表面活性剂在酸溶液中的缓蚀性能进行研究^[6]。Schweinsberg D P和Ashworth V^[7]系统研究了三种碘化季铵盐 $C_4H_9N(CH_3)_3I$ 、 $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3I$ 和 $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3I$ 在 $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的缓蚀作用,表明缓蚀性能随疏水烷基链的长度增加而不断增强。Elachouri M等^[8]进一步研究表明2-(烷基(C_nH_{2n+1}))双甲基溴化铵($n=11\sim 15$)对铁在 1.0 mol/L HCl 中具有良好的缓蚀性能,为阴极抑制型缓蚀剂。Vasudevande T等^[9]研究了十六烷基苄基二甲基氯化铵(CBD-MAC)对软钢在 HCl 和 H_2SO_4 溶液中的缓蚀作用,研究表明CBDMAC在 H_2SO_4 中为阳极型缓蚀剂而在 HCl 中为混合抑制型缓蚀剂。Saleh M M和Atia A A^[10]通过对比研究得出了亲水基团结构对缓蚀性能的影响规律,结果表明杂化的亲水基团更易在金属表面发生吸附,从而具有更佳的缓蚀效果。

溴化十六烷基吡啶(HDPB)作为常见的阳离子表面活性剂,亲水基团中有吡啶杂环,对钢在盐酸^[11]、磷酸^[12]、氢氟酸^[13]等酸溶液介质中均具有良好的缓蚀性能,即HDPB可作为钢在酸介质中的优良缓蚀剂,但其在钢/酸界面上的吸附作用机理仍需深入探究。在此基础上,本文采用失重法、动电位极化曲线、电化学阻抗谱(EIS)研究了HDPB在 $1.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中的缓蚀作用,同时采用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)对冷轧钢表面进行表面分析测试,旨在阐释HDPB在钢/酸界面上的吸附行为,深入探究缓蚀作用机理。

1 实验方法

1.1 材料与试剂

冷轧钢(攀枝花钢铁厂)的主要化学成分(质量分数%): 0.06 C 、 0.03 S 、 0.28 Mn 、 0.02 P 、余量 Fe 。溴化十六烷基吡啶为化学纯, H_2SO_4 (98%)为分析纯。

1.2 失重法

将冷轧钢裁剪成 $25\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}$ 的冷轧钢片试样,采用200目、800目、1500目砂纸逐级打磨,用脱脂棉蘸取丙酮溶液擦拭打磨好的钢片,脱脂后在蒸馏水下清洗,冷风吹干,称取初始质量,置于 250 mL 不含或含一定浓度HDPB的 $1.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中浸泡6 h,取出样片清洗、干燥、称量得反应后质量,得出钢片浸泡前后的质量差,然后计算出缓蚀率(η_w):

$$\eta_w = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_0 、 W 分别为不含和含缓蚀剂时的钢片浸泡前后的质量差。

1.3 电化学实验

测试仪器为PARSTAT 2273电化学工作站,测试时采用传统三电极系统:参比电极为饱和甘汞电极,铂电极作为对电极,工作电极是由 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}$ 钢片所制备,将其用环氧树脂与聚酰胺树脂按照一定比例灌封钢片制成工作电极。将工作电极放入待测溶液中浸泡2 h,使其开路电位充分稳定,然后进行动电位极化曲线和EIS测试。动电位极化曲线测试的扫描区间为 $\pm 0.25\text{ V}$,扫描速率为 0.5 mV/s 。EIS测量频率范围为 $0.01\sim 10^5\text{ Hz}$,交流激励幅值设置为 10 mV 。

1.4 SEM与AFM测试

将打磨好的冷轧钢片置于添加和未添加缓蚀剂溶液中浸泡6 h后,采用Quanta 650扫描电子显微镜(美国FEI公司)与SPA-400 SPM Unit原子力显微镜(日本精工)检测钢片表面的微观形貌分析测试。

2 结果与讨论

2.1 HDPB的缓蚀性能及吸附等温式(失重法)

图1为失重法测试的 $20\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 时HDPB对冷轧钢在 $1.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中缓蚀率(η_w)与缓蚀剂质量浓度(c)的变化曲线。由图1可知,HDPB对冷轧钢在 $1.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 η_w 随缓蚀剂浓度增加而不断增大,这可能是由于低浓度HDPB未完全吸附覆盖钢片表面,而当浓度逐渐增大后能有效吸附覆盖钢片表面,缓蚀效果不断增强。值得注意的是,在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时缓蚀率达到最高98.2%;而在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时,最高缓蚀率下降为92.8%,说明高温有利于HDPB发挥出较好的缓蚀效果,这可能与高温时钢在未添加

缓蚀剂的 H_2SO_4 溶液中的腐蚀速率较大有关,或与高温时HDPB在钢表面发生了较强的化学吸附相关^[14]。

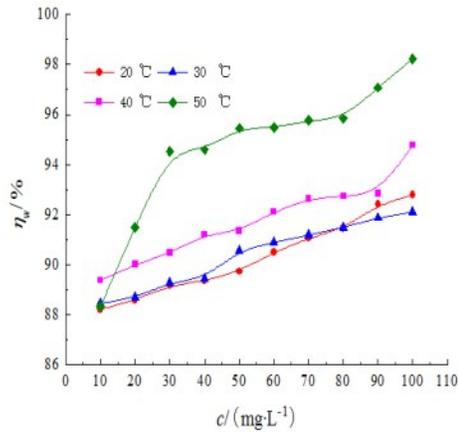


图1 1.0 mol/L H_2SO_4 溶液中缓蚀率(η_w)与HDPB浓度(c)关系

Fig.1 Relationship between inhibition efficiency (η_w) and HDPB concentration (c) in 1.0 mol/L H_2SO_4 solution

采用吸附等温式拟合实验数据,表明HDPB符合Langmuir吸附等温式^[15]:

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + c \quad (2)$$

式中: θ 为HDPB分子在钢片表面的表面覆盖度,其值与缓蚀率(η_w)近似相等; K 为吸附平衡常数; c 为缓蚀剂浓度。

根据(2)式,拟合各温度的 c/θ - c 直线,结果见图2。表1为相应的 c/θ - c 直线拟合参数,线性相关系数(r^2)和斜率(slope)接近于1,说明HDPB遵循Langmuir吸附方程,随着温度升高, K 值逐渐增大,说明HDPB在钢/酸界面的吸附行为为吸热过程。

表1 c/θ - c 线性拟合参数

Tab.1 Linear regression parameters of c/θ - c

$T/^\circ\text{C}$	R^2	slope	$K/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$
20	0.9998	1.08	0.9272
30	0.9999	1.07	0.9333
40	0.9998	1.06	0.9467
50	0.9998	1.01	0.9856

2.2 冷轧钢在含HDPB的 H_2SO_4 溶液中的动电位极化曲线

图3为20 °C下冷轧钢片在不同HDPB浓度下的动电位极化曲线(1.0 mol/L H_2SO_4 介质)。由图3

可知,随着HDPB浓度的增加,钢电极的阴极极化曲线发生明显负移,而阳极极化曲线正移,且整个极化曲线向腐蚀电流密度小的方向移动,说明HDPB对冷轧钢在 H_2SO_4 中既能有效抑制阳极溶解,同时又抑制了阴极析氢反应,故HDPB属于混合抑制型缓蚀剂。添加HDPB后,极化曲线的形状基本未发生变化,故HDPB添加后未对冷轧钢在 H_2SO_4 中的腐蚀电化学机理发生改变。

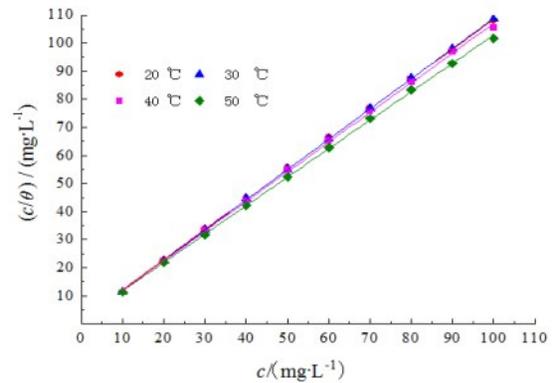


图2 20~50 °C时1.0 mol/L H_2SO_4 溶液中 c/θ - c 直线

Fig.2 Straight lines of c/θ - c in 1.0 mol/L H_2SO_4 solution at 20-50 °C

腐蚀电化学参数采用Tafel直线外推法拟合,结果列于表2。极化曲线法的缓蚀率(η_p)由下式计算^[16]:

$$\eta_p = \frac{i_{\text{corr}(0)} - i_{\text{corr}(\text{inh})}}{i_{\text{corr}(0)}} \times 100 \% \quad (3)$$

式中: $i_{\text{corr}(0)}$ 、 $i_{\text{corr}(\text{inh})}$ 分别为冷轧钢电极在不含和含HDPB的1.0 mol/L H_2SO_4 溶液中的腐蚀电流密度,单位为 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

由表2可以看出, i_{corr} 随着HDPB浓度增加而显著下降,而 η_p 不断增大,当HDPB浓度达到100 mg/L时, η_p 为81.5%,故HDPB在1.0 mol/L H_2SO_4 溶液中对冷轧钢确实具有优良的缓蚀效果。腐蚀电位(E_{corr})与空白 H_2SO_4 溶液相比基本没有发生改变,且阴极Tafel斜率(b_c)和阳极Tafel斜率(b_a)基本无变化,表明加入HDPB后钢片在 H_2SO_4 中的腐蚀机理没有本质变化,即HDPB缓蚀剂的作用机理可能为“几何覆盖效应”^[16]。

2.3 冷轧钢在含HDPB的 H_2SO_4 中的交流阻抗曲线

图4为在1.0 mol/L H_2SO_4 溶液中添加不同浓度HDPB后的Nyquist图谱,容抗弧随着HDPB浓度的

升高而越来越大,表明H₂SO₄溶液对冷轧钢的腐蚀作用随着HDPB浓度的增加而不断减弱。Nyquist图谱不是完整的半圆,这主要是由于钢腐蚀过程中电极界面的异质性、粗糙度等而引起的弥散效应^[17]。

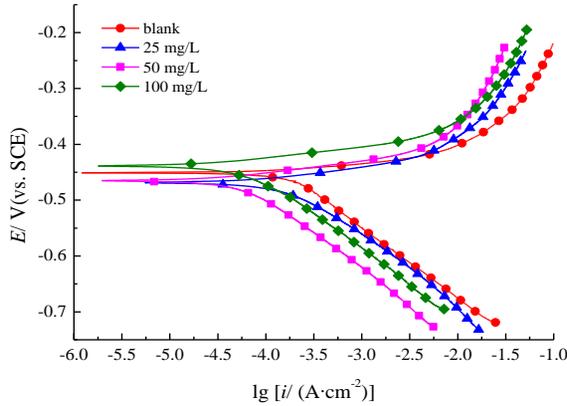


图3 钢在不同HDPB浓度的1.0 mol/L H₂SO₄溶液中的动电位极化曲线

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of steel in 1.0 mol/L H₂SO₄ solution with different HDPB concentrations

表2 钢在不同HDPB浓度的1.0 mol/L H₂SO₄溶液中的极化曲线参数

Tab.2 Polarization parameters of steel in 1.0 mol/L H₂SO₄ solution with different HDPB concentrations

<i>c</i> /(mg·L ⁻¹)	<i>E</i> _{corr} /(mV vs. SCE)	<i>i</i> _{corr} /(μA·cm ⁻²)	<i>b</i> _c /(mV·dec ⁻¹)	<i>b</i> _a /(mV·dec ⁻¹)	<i>η</i> _p /%
0	-458	297	-124	70	—
25	-455	85	-113	79	71.4
50	-465	60	-102	74	79.8
100	-436	55	-108	80	81.5

结合Nyquist图谱的单一弥散容抗弧特征,采用R_s(QR_i)的等效电路图拟合EIS数据,其中R_s为电解质溶液电阻,R_i为电荷转移电阻,Q为常相位角元件(包含弥散效应系数*a*)。界面双电层电容(C_{dl})可通过下式Q进行如下式转换^[18]:

$$C_{dl} = Q \times (2\pi f_{max})^{a-1} \quad (4)$$

式中:*f*_{max}为最大特征频率,Hz。

EIS法的缓蚀率(*η*_R)可通过下式计算:

$$\eta_R = \frac{R_{t(inh)} - R_{t(0)}}{R_{t(inh)}} \times 100\% \quad (5)$$

式中:*R*_{t(inh)}、*R*_{t(0)}分别为钢电极在不含和含HDPB的

1.0 mol/L H₂SO₄溶液中的电荷转移电阻,Ω·cm²。

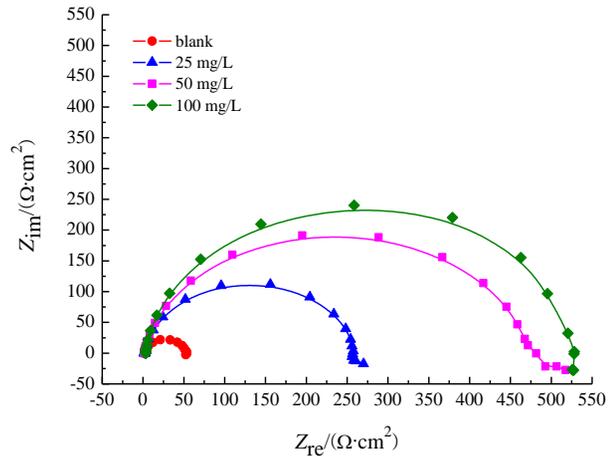


图4 钢在不同HDPB浓度的1.0 mol/L H₂SO₄溶液中的Nyquist图谱

Fig.4 Nyquist spectra of steel in 1.0 mol/L H₂SO₄ solution with different HDPB concentrations

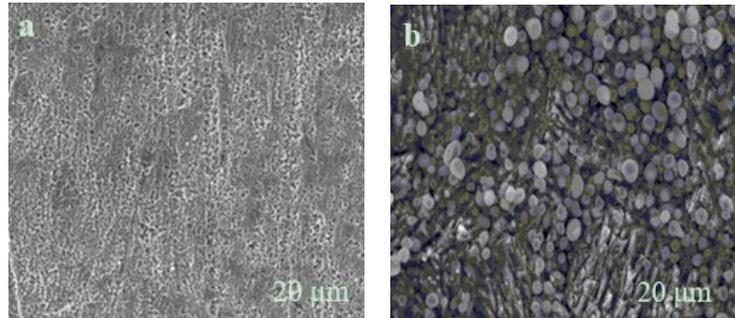
表3为EIS拟合参数,数据拟合卡方(*χ*²)值较小,表明所采用的有效电路图拟合实验数据误差较小;*R*_s低于3 Ω·cm²,说明可以忽略1.0 mol/L H₂SO₄溶液溶液本身的电阻。添加缓蚀剂HDPB后,*a*值几乎无明显变化,这说明钢/酸界面的弥散效应没有随着HDPB的添加而发生显著改变。整个吸附过程中*R*_i随着HDPB浓度的增大而增大,故与之对应的*η*_R随HDPB浓度的升高而增大,在100 mg/L时最大缓蚀率为90.0%,表明HDPB能有效降低钢在H₂SO₄中的腐蚀。添加HDPB后C_{dl}呈现减小趋势,减小的原因可能是由于HDPB分子吸附到钢片表面时取代了介电常数较大的水分子,使得水分子数量减少,且随着HDPB浓度逐渐增加,冷轧钢表面的缓蚀剂吸附层会变厚。

2.4 冷轧钢表面SEM形貌

图5(a)为表面处理好的钢表面SEM形貌,表面平整,但仍有许多砂纸打磨留下的痕迹及颗粒状物质,这可能是由于钢表面本身的缺陷或被空气氧化的产物。图5(b)为未添加缓蚀剂在1.0 mol/L H₂SO₄中浸泡6 h后的钢片表面,相比于图5(a),其表面变得极其粗糙,并且表面附着了大量颗粒状腐蚀产物,分布较为均匀。图5(c)为20 °C时钢片在含有100 mg/L HDPB的1.0 mol/L H₂SO₄中浸泡6 h后的SEM照片,整个表面形成了一层致密的膜层,从而起到了良好的缓蚀作用。

表3 冷轧钢在不同HDPB的1.0 mol/L H₂SO₄溶液中的EIS拟合参数Tab.3 EIS fitted parameters of cold rolled steel in 1.0 mol/L H₂SO₄ solution with different HDPB concentrations

$c/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$R_f/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q/(\mu\Omega^{-1}\cdot\text{s}^a\cdot\text{cm}^2)$	a	$C_{dl}/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2)$	χ^2	$\eta_R/\%$
0	52.7	1.9	258	0.9072	209	4.5×10^{-3}	—
25	257.8	1.9	140	0.9281	121	4.9×10^{-3}	79.6
50	477.8	1.4	123	0.9082	106	1.1×10^{-3}	89.0
100	528.2	2.8	121	0.9340	94	4.9×10^{-3}	90.0



(a) 浸泡前

(b) 未添加HDPB

(c) 100 mg/L HDPB

图5 冷轧钢表面SEM照片

Fig.5 SEM images of cold rolled steel surfaces

2.5 冷轧钢表面AFM形貌

图6为冷轧钢表面的3D-AFM形貌测试,图6(a)为浸泡前的钢片,表面平整,可观察到砂纸打磨留下的痕条;图6(b)是在20℃下被1.0 mol/L H₂SO₄腐蚀6 h后的钢片表面,表面凹凸不平,像“山峦”一样起伏较大,表明钢表面遭受较为严重的腐蚀;图6(c)为钢片在添加100 mg/L HDPB的H₂SO₄溶液中浸泡6 h后的3D-AFM形貌图,表面均匀平整,腐蚀程度下降,即HDPB的缓蚀性能优良。

2.6 HDPB缓蚀机理

冷轧钢在H₂SO₄溶液中发生析氢腐蚀($\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$),腐蚀速率较大,当向H₂SO₄溶液中添加HDPB后,腐蚀速率显著降低,即HDPB表现

出良好的缓蚀作用。HDPB在水中会发生电离:



图7为HDPB在钢表面吸附作用的示意图。如图7(a)所示,钢表面在H₂SO₄溶液中带正电荷^[19],故溶液中的Br⁻会通过静电引力吸附到钢表面,继而通过静电引力HDP⁺会物理吸附在金属表面。此外,HDP⁺中吡啶环上的N原子通过孤对电子与Fe原子的空3d轨道形成配位键,发生化学吸附,见图7(b)。从图7(c)也可看出,HDPB中吡啶环的共轭π电子与Fe原子3d空轨道发生配位化学吸附。当亲水基吸附在钢表面后,疏水基-C₁₆H₃₃则背对金属表面在溶液中形成斥水的屏障层,从而有效屏蔽了酸溶液对钢表面的腐蚀,发挥了较好的缓蚀效果。

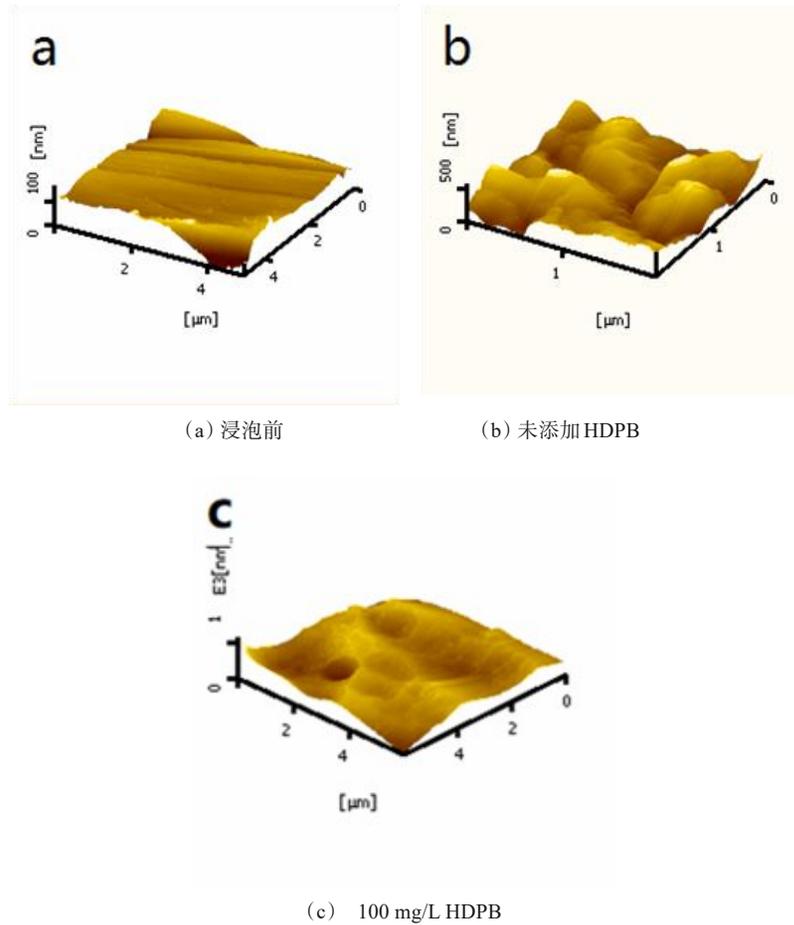


图6 冷轧钢表面3D-AFM照片

Fig.6 3D-AFM images of cold rolled steel surfaces

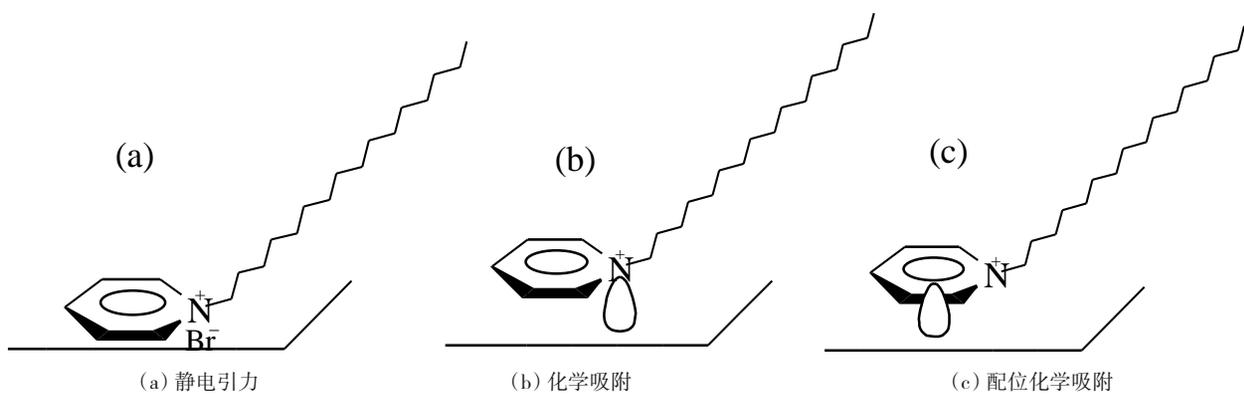


图7 HDPB在钢表面吸附作用的示意图

Fig.7 Schematic representation of the adsorption mode of HDPB on steel surfaces

3 结论

(1)HDPB对冷轧钢在1.0 mol/L H₂SO₄溶液中具有良好的缓蚀性能,缓蚀率随着HDPB浓度的增

加而增大,随着溶液温度的升高而增大,50 °C时100 mg/L HDPB的最高缓蚀率达到98.2%(失重法测试)。HDPB在钢表面的吸附服从Langmuir吸附等温式,吸附平衡常数随着温度的上升而增加。

(2)HDPB属于混合抑制型缓蚀剂,电化学机理为“几何覆盖效应”。Nyquist阻抗谱主要呈弥散容抗弧,随着HDPB浓度增大,容抗弧变大,电荷转移电阻增加,而界面双电层电容值下降。钢片的SEM与AFM检测表明加入HDPB后钢片腐蚀程度明显下降,表面较为平整。

参考文献

- [1] Raja P B, Ismail M, Ghoreishiamiri S, et al. Reviews on corrosion inhibitors: a short view [J]. *Chemical Engineering Communications*, 2016, 203: 1145-1156.
- [2] Masroor S, Mobin M. Application of surfactants as corrosion inhibitor for different metals and alloys: a review [J]. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 2016, 12 (7): 575-584.
- [3] Migahed M A, Azzam E M S, Al-Sabagh A M. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M sulfuric acid solution using anionic surfactant [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 85: 273-279.
- [4] Li X H, Deng S D, Fu H, et al. Inhibition action of tween-80 on the corrosion of cold rolled steel in sulfuric acid [J]. *Materials and Corrosion*, 2009, 60: 969-976.
- [5] 徐昕, 邓书端, 李向红. 十八烷基二甲基甜菜碱对冷轧钢在 H_2SO_4 溶液中的缓蚀性能[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2019, 8(1): 1389-1399.
Xu X, Deng S D, Li X H. Inhibition action of dodecyl dimethyl betaine on cold rolled steel in H_2SO_4 solution [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2019, 8 (1): 1389-1399 (in Chinese).
- [6] Niu L, Zhang H, Wei F, et al. Corrosion inhibition of iron in acidic solutions by alkyl quaternary ammonium halides: Correlation between inhibition efficiency and molecular structure [J]. *Applied Surface Science*, 2005, 252: 1634-1642.
- [7] Schweinsberg D P, Ashworth V. The inhibition of the corrosion of pure iron in 0.5 M sulphuric acid by *n*-alkyl quaternary ammonium iodides [J]. *Corrosion Science*, 1988, 28: 539-545.
- [8] Elachouri M, Hajji M S, Kertit S, et al. Some surfactants in the series of 2-(alkyldimethylammonio) alkanol bromides as inhibitors of the corrosion of iron in acid chloride solution [J]. *Corrosion Science*, 1995, 37: 381-389.
- [9] Vasudevan T, Muralidharan S, Alwarappan S, et al. The influence of N-hexadecyl benzyl dimethyl ammonium chloride on the corrosion of mild steel in acids [J]. *Corrosion Science*, 1995, 37: 1235-1244.
- [10] Saleh M M, Atia A A. Effects of structure of the ionic head of cationic surfactant on its inhibition of acid corrosion of mild steel [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, 36: 899-905.
- [11] 邓书端, 李向红, 付惠. 溴化十六烷基吡啶在 HCl 中对冷轧钢的缓蚀作用[J]. *云南化工*, 2010, 37 (2): 7-9.
Deng S D, Li X H, Fu H. Inhibition effect of hexadecylpyridinium bromide on cold rolled steel in HCl solution [J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2010, 37 (2): 7-9 (in Chinese).
- [12] Li X H, Deng S D, Fu H. Adsorption and inhibitive action of hexadecylpyridinium bromide on steel in phosphoric acid produced by dihydrate wet method process [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, 41 (5): 507-517.
- [13] 张博, 孙雪, 马琳, 等. 氢氟酸溶液中溴化十六烷基吡啶在碳钢表面吸附热力学研究[J]. *清洗世界*, 2013, 29 (3): 24-27.
Zhang B, Sun X, Ma L, et al. Study on adsorption thermodynamics and corrosion inhibition of hexadecylpyridinium bromide on carbon steel in hydrochloric acid [J]. *Cleaning World*, 2013, 29(3): 24-27 (in Chinese).
- [14] Abd-El-Nabey B A, Khamis E, Ramadan M S, et al. Application of the kinetic-thermodynamic model of acid corrosion of steel by inhibitors containing sulfur and nitrogen [J]. *Corrosion*, 1996, 52: 671-679.
- [15] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1916, 38: 2221-2295.
- [16] 曹楚南. 腐蚀电化学原理(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 235-239.
- [17] Zhang Q H, Hou B S, Li Y Y, et al. Two novel chitosan derivatives as high efficient eco-friendly inhibitors for the corrosion of mild steel in acidic solution [J]. *Corrosion Science*, 2020, 164: 108346.
- [18] Mansfeld F. Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies [J]. *Corrosion*, 1981, 37: 301-307.
- [19] Schweinsberg D P, Ashworth V. The inhibition of the corrosion of pure iron in 0.5 M sulphuric acid by *n*-alkyl quaternary ammonium iodides [J]. *Corrosion Science*, 1988, 28: 539-543.