氨基乙酸在预腐蚀A3钢表面的吸附行为

李晓伟 高延敏* 李燕熙 韩晓宇
(江苏科技大学材料科学与工程学院 镇江 212003)

摘 要 采用极化曲线法及交流阻抗技术,研究了$NaHCO_3$溶液中氨基乙酸(GLY)在$FeCO_3$膜表面的吸附行为及其对A3钢腐蚀行为的影响。结果表明,GLY在腐蚀产物膜上形成了多层吸附,且存在脱附过程,其缓蚀机理为"几何覆盖效应"。质量浓度为100 mg/L时,具有最好的缓蚀效果;吸附过程为自发过程,GLY在低浓度和高浓度时,ΔG分别为-27.408和-13.152 kJ/mol。

关键词 $NaHCO_3$,GLY,吸附,腐蚀产物膜
中图分类号:O647.3 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2009)10-1232-04

在缓蚀剂的研究中,大多以裸露金属为对象[1,2],由于加入缓蚀剂的滞后性,在加入缓蚀剂时金属表面已经形成了腐蚀产物膜,此时缓蚀剂作用在膜上而不是在裸露金属上,即从单一的金属-腐蚀介质的界面变为金属-腐蚀产物膜-腐蚀介质的双界面层[3],从而使缓蚀剂的行为主要受腐蚀产物膜的影响,因此如果忽略了金属表面的腐蚀产物,将与实际情况产生较大的偏差[4,5]。迄今对腐蚀产物膜已进行了大量研究,如李桐等[6]研究了腐蚀产物膜的形成机理;Ikeda等[7]和Kermani等[8]则研究了腐蚀产物膜的结构,但均没有注意到腐蚀产物膜的存在对缓蚀剂所带来的影响,本文针对这一问题进行了研究,为缓蚀剂的实际应用提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

A3钢的化学成分:C(0.14%~0.22%),Mn(0.3%~0.65%),Si含量约0.3%,S含量约0.05%,P含量约0.045%;氨基乙酸(GLY)为化学纯试剂;碳酸氢钠为分析纯试剂;FA2004N型电子天平;M283型恒电位仪和1025型锁相放大器(美国EG&G公司);辅助电极为211型铂电极,参比电极为232型饱和甘汞电极。

1.2 实验方法

用未腐蚀试样A3钢制备工作电极(露出1 cm^2工作面积,外用环氧树脂+丙烯酸包裹),测试前需将电极在模拟油气田腐蚀环境的腐蚀液($HCO_3^-+O_2+H_2O$)中腐蚀4 h以形成腐蚀产物膜(整个腐蚀过程处于敞开系统中,O_2量不加控制)。电化学测试采用传统的三电极体系,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,辅助电极为铂电极。阻抗频率范围100 kHz~100 mHz,扫描速率10 mV/s,极化曲线扫描范围-0.9~0.6 V,扫描速率0.5 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀机理

将未腐蚀的A3钢电极在腐蚀液($HCO_3^-+O_2+H_2O$)中腐蚀4 h后,获得具有腐蚀产物的膜,经XRD测定腐蚀产物为$FeCO_3$(见图1)。

将室温下不同浓度GLY中预腐蚀A3钢在$NaHCO_3$溶液中的极化曲线得到的电化学参数列于表1(由于缓蚀剂对阳阴极均有影响,因此,根据自腐蚀电流的大小判断缓蚀剂的缓蚀效率。自腐蚀电流由

2008-10-06收稿,2008-11-25修回
江苏省研究生科研创新基金资助项目(CX07S_024z)
通讯联系人:高延敏,男,博士,教授;E-mail:gao-y-m12@sohu.com;研究方向:涂料,缓蚀剂,粘合剂

万方数据

表 1　由预腐蚀 A3 钢的极化曲线得到的参数 E_{corr}、I_{corr} 和 η

Table 1　Parameters E_{corr}, I_{corr} and η from polarization curves of pre-corrosion A3 steel

c(GLY)/(mg·L^{-1})	E_{corr}/mV	$10^6 I_{corr}$/(A·cm^{-2})	η/%
0	-721.3	31.40	-
50	-713.2	11.49	63.41
100	-643.3	1.929	93.86
200	-628.6	17.48	44.33
600	-673.5	19.20	38.85
1 000	-639.4	27.56	12.23

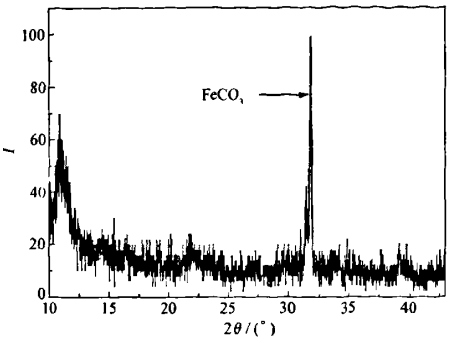


图 1　A3 钢在腐蚀介质中腐蚀 4 h 后的产物膜的 XRD 图

Fig. 1　XRD pattern of corrosion film on A3 steel after corrosion in corrosive solution for 4 h

Tafel 直线外推法获得)。表中可以看出,GLY 质量浓度为 100 mg/L 时,具有最好的缓蚀效果,腐蚀电位与空白溶液中的电位相差不大。由此可推断,GLY 为混合型缓蚀剂,能同时抑制阳极反应和阴极反应,具有"几何覆盖效应",使有效作用面积减小,达到缓蚀效果。

2.2　缓蚀性能

图 2 为预腐蚀试样在含不同浓度氨基乙酸的 $NaHCO_3$ 溶液中的 Nyquist 图。从图中可以看出,添加 GLY 后,A$_3$钢的阻抗均有所增加,这说明缓蚀剂分子已经在表面形成了吸附层,减小了与腐蚀介质的接触面积,抑制了腐蚀反应的进行。GLY 质量浓度为 100 mg/L 时的阻抗值最大,具有最好的缓蚀效果。因为在 GLY 浓度变化时存在脱附过程,从而导致某一浓度的腐蚀速率增加。

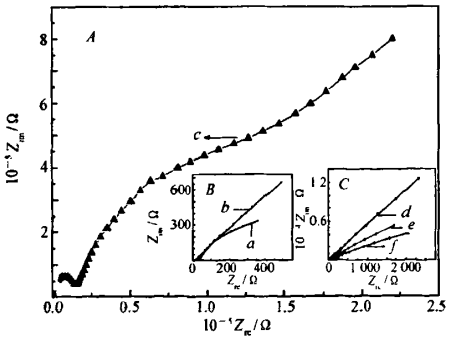


图 2　预腐蚀 A3 钢的 Nyquist 图

Fig. 2　Nyquist plots of pre-corrosion A3 steel

c(GLY)/(mg·L^{-1}): *a*. 0; *b*. 50; *c*. 100; *d*. 200; *e*. 600; *f*. 1 000

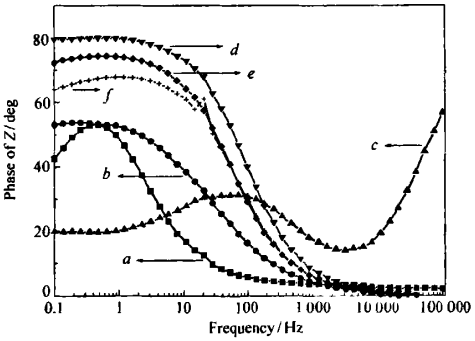
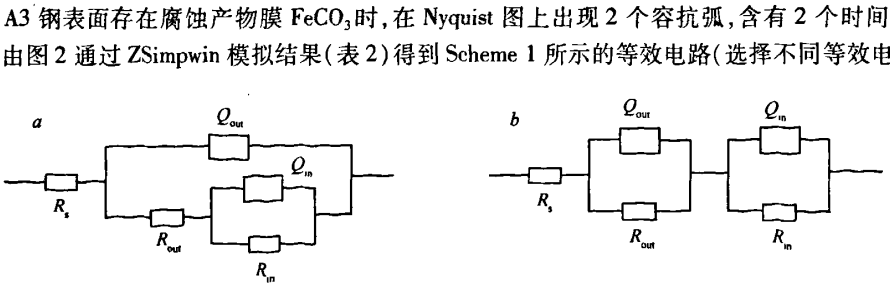


图 3　预腐蚀 A3 钢的 Bode 图

Fig. 3　Bode plots of pre-corrosion A3 steel

c(GLY)/(mg·L^{-1}): *a*. 0; *b*. 50; *c*. 100; *d*. 200; *e*. 600; *f*. 1 000

当 A3 钢表面存在腐蚀产物膜 $FeCO_3$ 时,在 Nyquist 图上出现 2 个容抗弧,含有 2 个时间常数(如图 3)。由图 2 通过 ZSimpwin 模拟结果(表 2)得到 Scheme 1 所示的等效电路(选择不同等效电路依据:



Scheme 1　Equivalent circuit of pre-corrosion A3 steel with GLY added

R_{out}: the resistance of adsorption film for GLY; Q_{out}: Imperfect capacitor of adsorption film for GLY;

R_{in}: the resistance of corrosion film; Q_{in}: Imperfect capacitor of corrosion film

万方数据

一是真实的阻抗谱与ZSimpwin阻抗模拟软件中固有等效电路的吻合情况，二是结合实验本身的实际情况）。

模拟电路中，Q 为常相位角元件：

$$Q=\frac{1}{Y_0}\cdot(j\omega)^{-n}$$

式中，n 为弥散系数，$0<n<1$；Y_0 为常数项。

从表2可以看出，等效电路在GLY质量浓度为100 mg/L时发生转变，这归因于GLY在浓度大时易于吸附。n、电阻值随着GLY质量浓度的增加逐渐增加，表明金属表面越光滑，有效接触面积越小，耐蚀性越好。在GLY质量浓度为100 mg/L时具有最大的 n、R_{out} 和 R_{in} 值，即此时GLY在 $FeCO_3$ 表面具有最大的覆盖度，在GLY和 $FeCO_3$ 的协同作用下达到了最好的抑制A3钢腐蚀的能力。当GLY浓度继续增加时，n 值减小，表明此时GLY存在脱附现象，使腐蚀速度增加。

表2 预腐蚀A3钢的EIS结果分析

Table 2 Analysis result of EIS of pre-corrosion A3 steel

c(GLY)/(mg·L^{-1})	R_s/Ω	Q_{out}-Y_0	Q_{out}-n	R_{out}/Ω	Q_{in}-Y_0	Q_{in}-n	R_{in}/Ω	Equivalent circuit
Blank	26.46	5.004E-4	0.656 6	10.2	2.103E-3	0.854 5	914.1	(a)
50	19.02	7.597E-4	0.708 7	6.683	8.403E-4	0.619 3	6 721	(a)
100	40.92	3.042E-11	1	1.075E5	1.602E-7	0.476 4	2.891E6	(b)
200	24.11	5.169E-3	0.543 7	3.804	1.190E-4	0.903	3.386E5	(b)
600	21.58	2.651E-4	0.861 1	5.507E4	2.328E-3	0.670 6	1.872	(b)
1 000	25.45	1.095E-3	0.735 8	481.1	3.248E-4	0.877 6	2.073E4	(b)

2.3 GLY在腐蚀产物膜表面的吸附行为

有机物在金属表面的吸附过程一般被认为是溶液中有机物分子Org(aq)与吸附在金属表面的水分子 $H_2O(s)$ 之间通过取代方式进行的[9]：

$$Org(aq)+xH_2O(s)=Org(s)+xH_2O(aq)$$

式中，x 为1个有机物分子取代吸附在金属表面水分子的个数。

覆盖度：

$$\theta=1-\frac{i}{i_0}$$

式中，i_0、i 分别表示空白腐蚀溶液和添加缓蚀剂的腐蚀溶液中的腐蚀电流密度(A/cm^2)。

覆盖度 θ 与缓蚀剂浓度 c(mol/L)之间的关系可用Flory-Huggins等温方程[10]描述：

$$\theta/(1-\theta)^x=(c/55.5)\exp(-\Delta G/RT)$$

转化后得：

$$\lg(\theta/c)=\lg\frac{\exp(-\Delta G/RT)}{55.5}+x\lg(1-\theta)$$

即：

$$\lg(\theta/c)=\lg K+x\lg(1-\theta)$$

式中，55.5为1 L溶液中水的物质量，ΔG 为吸附自由能(kJ/mol)，与温度有关，与覆盖度 θ 的变化无关。K 为常数。$x\geq1$ 表明缓蚀剂是单分子层吸附，$x<1$ 则为多分子层的吸附。由极化测试，得到的 θ 列于表3。

表3 不同GLY浓度下的覆盖度

Table 3 Coverage θ at different concentration of GLY

c/(mol·L^{-1})	θ	lg(θ/C)	lg(1−θ)	c/(mol·L^{-1})	θ	lg(θ/C)	lg(1−θ)
6.667E-4	0.634 1	2.98	−0.44	2.667E-3	0.443 3	2.22	−0.25
1.067E-3	0.887 8	2.92	−0.95	8E-3	0.388 5	1.69	−0.21
1.333E-3	0.938 6	2.85	−1.21	1.333E-2	0.122 3	0.96	−0.06

万方数据

将表 3 中的数据分别代入上式,以 lg (θ/c) 对 lg (1 − θ) 作图得拟合直线。

当 GLY 质量浓度 < 100 mg/L 时,lg (θ/c) = 3.06 + 0.161lg (1 − θ),即 x = 0.16 < 1,表明 GLY 在腐蚀产物膜上为多分子层吸附,属于物理吸附,ΔG = −27.408 kJ/mol;当 GLY 质量浓度 > 100 mg/L 时,lg (θ/c) = 0.56 − 6.15lg (1 − θ),即 x = −6.15,表明此时 GLY 存在严重的脱附现象,ΔG = −13.152 kJ/mol。

ΔG < 0 表明,GLY 在 $FeCO_3$ 上的吸附过程是自发过程,ΔG 随其浓度的增大而增大,说明存在脱附过程。

参 考 文 献

1 GUO Rui(郭睿),ZHANG Chun-Sheng(张春生),BAO Liang(包亮),YAO Zhan-Jing(姚占静). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J],2008,**25**(4):494

2 GAN Fu-Xing(甘复兴),DAI Zhong-Xu(戴忠旭),WANG Di-Hua(汪的华),YAO Lu-An(姚禄安). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J],1998,**15**(4):45

3 Douherty J A,Stegimann D W. *Mater Performance*[J],1996,**35**(4):47

4 Ramachandran S. *Corrosion*[J],2001,**57**(6):508

5 LI Ai-Kui(李爱魁),LI Guo-Min(李国敏),GUO Xing-Peng(郭兴蓬). *Electrochemistry*(电化学)[J],2003,**9**(3):314

6 LI Tong(李桐),GAO Ke-Wei(高克玮),LU Min-Xu(路民旭). *J Chinese Soc Corr Prot*(中国腐蚀与防护学报)[J],2007,**27**(6):338

7 Ikeda A,Ueda M,Mukai S. Advances in CO_2 Corrosion(Vol. 1)[C]. Houston:NACE,1984:39

8 Kermani M B,Morshed A. *Corrosion*[J],2003,**59**(8):659

9 Ei-Awady A A,Abd-Ei-Nabey B A,Aziz S G. *Electrochem Soc*[J],1992,**139**(8):2 149

10 Abd El Rehim S S,Ibrahim Magdy A M,Khalid K F. *Mater Chem Phys*[J],2001,**70**(3):268

Adsorption Behaviour of Glycine on Pre-corrosion A3 Steel

LI Xiao-Wei, GAO Yan-Min*, LI Yan-Xi, HAN Xiao-Yu

(*School of Material Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang* 212003)

Abstract The adsorption behavior of glycine(GLY) on the surface of $FeCO_3$ film and its inhibition mechanism in sodium bicarbonate solution were studied by polarization curves and electrochemical impedance spectrum(EIS). Results indicate that GLY forms multi-layer on the surface of pre-corrosion A3 steel and there is a desorption process. The inhibition mechanism is geometric blocking effect and inhibition effect is better at a concentration of 100 mg/L. The adsorption is spontaneous, and the Gibbs free energy is −27.408 kJ/mol at a low concentration of GLY, and is −13.152 kJ/mol at a high concentration of GLY.

Keywords sodium bicarbonate, glycine, adsorption, corrosion film

万方数据