

## 氨基酸类酸洗缓蚀剂缓蚀机理及其缓蚀性能的影响因素研究

柳鑫华, 杜娇, 王庆辉, 孙彩云

(河北理工大学 轻工学院, 唐山 063000)

**[摘要]** 采用失重法、电化学法研究了在硫酸介质中, 氨基酸类复合缓蚀剂对碳钢的缓蚀性能及缓蚀机理。动电位极化曲线测试证明, 氨基酸复合酸洗缓蚀剂是抑制阳极和阴极反应的混合型缓蚀剂; 交流阻抗测试了 Nyquist 图、Bode 图及 phase angle 图, 通过分析阻抗  $R_t$ 、双电层电容  $C_{dl}$ 、阻抗模值  $|Z|$  和相角的大小, 证明三元氨基酸类复合缓蚀剂各组分有很好的协同效应, 缓蚀率很高。通过失重法确定, 在酸洗时间 0~16 h, 酸洗温度 30~50 °C, 硫酸浓度 0.4~2.0 mol/L 范围内, 该三元复合缓蚀剂的缓蚀率都在 90% 以上。

**[关键词]** 硫酸; 碳钢; 氨基酸类缓蚀剂; 缓蚀机理; 影响因素

**[中图分类号]** TG174.42

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)06-0051-04

### Study on Inhibition Mechanism and Inhibition Action of Amino Acid Pickling Corrosion Inhibitor

LIU Xin-hua, DU Jiao, WANG Qing-hui, SUN Cai-yun

(College of Light Industry, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063000, China)

**[Abstract]** Inhibition action of steel on inhibitor of amino acid and inhibition mechanism were studied by weight-loss and electrochemical method in  $H_2SO_4$  solutions. The potentiodynamic polarization curve results manifested that compound amino acid pickling inhibitors were mixed-type inhibitors which inhibit the reactions of anode and cathode. AC impedance results showed that the ternary complex inhibitors had a good synergistic effect and a high inhibition efficiency which could be proved by Resistance( $R_t$ ), double-layer capacitance( $C_{dl}$ ), resistance modulus( $|Z|$ ), and phase angle from the Nyquist chart, Bode chart and phase angle chart. The weight-loss method showed that the corrosion efficiency of composite amino acids was over 90% in 0~16 hours, 30~50 °C and 0.4~2.0 mol/L sulfuric acid.

**[Key words]** sulfuric acid; carbon steel; amino acid inhibitor; inhibition mechanism; influence factor

用强酸清洗表面锈蚀和污垢, 是金属材料表面预处理、管道和锅炉系统清洁除垢的重要手段, 迄今仍在金属材料、机械、冶金、电力、化工等行业有着广泛的用途。由于强酸的腐蚀性, 酸洗过程中常出现“过蚀”现象, 即清洗过程中不仅清除了表面的锈蚀和污垢, 同时也将部分金属基材一并清洗掉。因此, 酸洗过程既造成金属材料、酸洗液的极大浪费, 还会产生大量的酸洗废液, 造成严重的环境污染。据估计, 我国每年产生的酸洗废液大约数百万立方米, 而处理酸洗废液的费用也高达数千万元之巨。由此可见, 从源头上减少酸洗废液的产生量, 不仅是降低生产成本的需要, 对于减少污染负荷更有深远的意义<sup>[1]</sup>。

由于表面锈蚀、污垢量相对较少, 大部分酸洗液耗于金属基材的腐蚀, 所以添加缓蚀剂减缓金属基材的腐蚀, 又可降低酸洗液的消耗量。此种防腐方法不需

要改变原有的工艺和设备, 有利于减少酸液的用量, 应用极为广泛<sup>[2]</sup>。但在实际酸洗过程中, 会遇到酸洗液温度、浓度、pH 值的变化问题, 所以还应考虑如何最大限度发挥缓蚀剂的保护效果。为此, 文中对缓蚀机理和缓蚀性能的影响因素进行了分析研究。

### 1 实验

试片采用 A3 标准碳钢片, 表面积为 20 cm<sup>2</sup>。所用缓蚀剂包括蛋氨酸(Met)、十六烷基三甲基溴化铵(HTAB)、碘化钾。

用 ZJ 型浸渍腐蚀试验仪通过失重法得出碳钢片的腐蚀率和缓蚀率。实验过程为: 将除油、脱脂后的 A3 标准碳钢试片悬挂于未加或加有缓蚀剂的 0.5 mol/L 的硫酸溶液(恒温 30 °C)中, 8 h 后取出, 再在硫

酸酸洗溶液中浸泡 3 min,取出后迅速用蒸馏水冲洗,之后立即浸入碱洗溶液中约 3 min,取出后用蒸馏水冲洗并用脱脂棉擦干,然后在无水乙醇中浸泡约 30 s,取出后置于干燥器中干燥 2 h,称量。按式(1)计算碳钢片的腐蚀速率  $b$  [ $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ],进而按式(2)计算缓蚀剂对 A3 碳钢片的缓蚀率  $W$ ,每组实验选用 3 个试样做平行试验,结果取平均值。

$$b = \frac{(m - m_0) \times 10^4}{A \cdot t} \quad (1)$$

式中: $m$  为原始试片的质量,  $\text{g}$ ;  $m_0$  为试片试验后的质量,  $\text{g}$ ;  $A$  为试片的表面积,  $\text{cm}^2$ ;  $t$  为试片腐蚀的时间,  $\text{h}$ 。

$$W = \frac{b_0 - b}{b_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $b_0$ ,  $b$  分别为未加缓蚀剂时和加缓蚀剂后碳钢片的腐蚀率。

极化曲线和交流阻抗谱测试由德国 ZAHNER IM6/6e 电化学工作站完成,工作电极的材质是 A3 标准碳钢片,工作面积为  $1 \text{ cm}^2$ ,其余部分用环氧树脂封嵌。测试之前,工作电极依次用 400#, 600#, 800#, 1 000# 金相砂纸打磨至镜面光亮,用脱脂棉蘸取丙酮、无水乙醇擦拭并于室温晾干。工作电极放入电解液,待自然腐蚀电位稳定后开始测试。采用恒电位法测试电极的极化曲线和交流阻抗谱。测极化曲线的参数为:扫描幅度 150 mV,扫描速率 0.152 mV/s,测试温度 30 ℃;测交流阻抗的参数为:测量频率 100 mHz~1 kHz,交流激励信号幅值 5 mV,测试温度 30 ℃。

## 2 结果与讨论

通过挂片法筛选出 0.5 mol/L 硫酸(30 ℃)中,碳钢的氨基酸类复合三元酸洗缓蚀剂最佳配方为:蛋氨酸 20 mg/L, HTAB 10 mg/L, KI 20 mg/L。后文研究中的三元酸洗缓蚀剂均为此复配缓蚀剂。

### 2.1 通过电化学测试研究缓蚀机理

#### 2.1.1 极化曲线测试法

图 1 为碳钢试片浸泡于 30 ℃ 含有和不含缓蚀剂的硫酸介质中 30 min 后测得的极化曲线,表 1 给出了采用塔菲尔外推法得到的相关电化学参数及计算出的缓蚀率。由极化曲线测试结果可知:与未添加缓蚀剂时相比,添加了 800 mg/L 蛋氨酸时的极化曲线腐蚀电位正移,腐蚀电流密度减小,说明形成了一层保护膜,但保护膜并不致密,缓蚀率仅为 86.60%;当同时加入 800 mg/L 蛋氨酸和 800 mg/L 碘化钾时,腐蚀电位进一步正移,腐蚀电流密度显著降低,缓蚀率可达到 98.00%,说明蛋氨酸与碘化钾之间存在显著的协同效

应;在二元缓蚀剂的基础上加入具有缓蚀剂作用的 HTAB 时,虽然与二元缓蚀剂相比,此三元缓蚀剂各组分的使用浓度极大地降低了,但可以达到更高的缓蚀率(98.23%),说明三组分之间存在更优异的协同效应。上述一元、二元和三元缓蚀剂都同时抑制了阳极铁溶解反应和阴极析氢反应,属于混合型缓蚀剂。

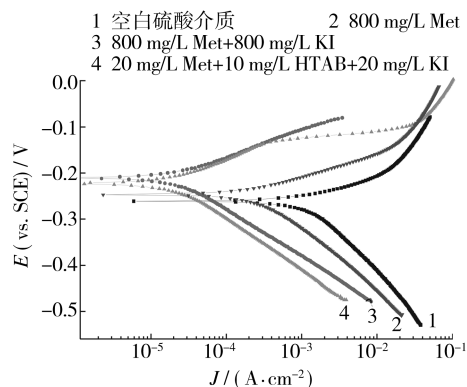


图 1 碳钢的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of carbon steel

表 1 电化学极化参数及缓蚀率

Tab. 1 Electrochemical polarization data and the corrosion efficiency

| 缓蚀剂 | 腐蚀电位<br>(vs. SCE)/mV | 腐蚀电流密度<br>/( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) | 缓蚀率<br>/% |
|-----|----------------------|---|-----------|
| 空白  | -253                 | 903   |           |
| 蛋氨酸 | -239                 | 121   | 86.60     |
| 二元  | -207                 | 18  | 98.00     |
| 三元  | -220                 | 16  | 98.23     |

图 1 中的曲线 4 为添加三元缓蚀剂时的极化曲线。随着阳极极化的增强,阳极极化曲线出现了特征不同的 3 个区域:第 1 段为缓蚀剂起到缓蚀作用的缓蚀区;第 2 段为腐蚀电流密度急剧增大,电极表面的缓蚀剂被认为是逐渐发生大量脱附的“腐蚀平台”区,此处电位下金属开始发生阳极溶解;第 3 段为无缓蚀作用区,此时吸附的缓蚀剂可能已经脱附殆尽<sup>[3]</sup>。缓蚀剂的脱附行为除与其本身的分子热运动有关外,还与阳极极化足够大时,电极表面组分的部分溶解而带动缓蚀剂分子从电极表面离开有关,极化程度越高,这种带动作用就越强,致使最终缓蚀剂分子全部离开,从而出现了图中无缓蚀作用的区域。

#### 2.1.2 交流阻抗测试法

图 2a 为 Nyquist 图,其相关电化学阻抗参数列于表 2。图 2a 中的容抗弧都近似半圆,半圆直径的大小表明金属溶解时电荷转移阻抗  $R_t$  的大小,半径越大,则  $R_t$  值越大,缓蚀剂的缓蚀效果越好。在硫酸溶液中添加三元复配缓蚀剂时的半圆最大,表明其缓蚀效果最好。从表 2 可以看出,  $R_t$  的大小依次为:三元 > 二

元>蛋氨酸>空白,双电层电容  $C_{dl}$  的大小则相反。 $C_{dl}$  减小反映了缓蚀剂分子在电极表面形成的双电层厚度增加,说明缓蚀剂分子在电极表面与溶液之间形成的吸附层发挥了防护性能,有效地抑制了发生在电极表面与溶液之间的电荷传递<sup>[4]</sup>。

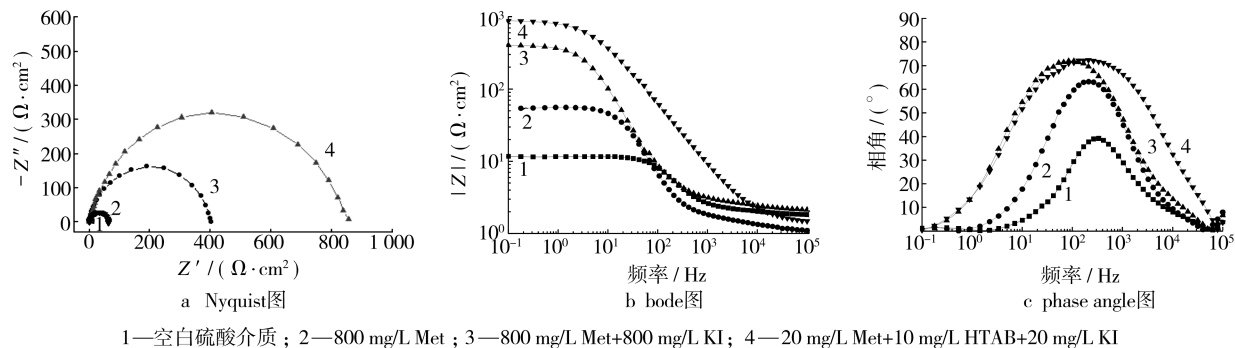


图 2 碳钢的电化学阻抗谱

Fig. 2 Electrochemical impedance plots of carbon steel

表 2 电化学阻抗参数

Tab. 2 Electrochemical impedance parameters

| 缓蚀剂 | 阻抗半径<br>$/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | 电容<br>$/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$ | 缓蚀率<br>/% |
|-----|---------------------------------------|---|-----------|
| 空白  | 9.73                                  | 122.03                                      |           |
| 蛋氨酸 | 63.58                                 | 77.28                                       | 84.69     |
| 二元  | 401.54                                | 55.46                                       | 97.57     |
| 三元  | 850.51                                | 37.58                                       | 98.85     |

以上三种阻抗图都说明,实验中复配的三元缓蚀剂各组分之间具有较好的协同效应,因而表现出了优异的缓蚀性能,这与极化曲线所测的结果一致。

## 2.2 酸洗时间对三元缓蚀剂缓蚀性能的影响

图 3 为添加三元复配缓蚀剂时与未添加任何缓蚀剂时,碳钢试片的腐蚀速率随酸洗时间的变化。图 4 为在添加三元缓蚀剂的硫酸中,缓蚀剂对碳钢的缓蚀率随时间的变化。由图 3 可看出,随着酸洗时间延长,空白酸中碳钢的腐蚀速率基本保持在  $30 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  左右,浸泡 8 h 以后略有下降,这可能是因为随着时间的延长,碳钢表面被形成的腐蚀产物所覆盖,使得碳钢片内部不易受到腐蚀。结合图 3 和图 4 可知,在添加三元缓蚀剂的硫酸介质中,碳钢的腐蚀速率大约为  $0.5 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,基本没有变化,而缓蚀率约在 95% 以上,且随时间的延长还略有提高,稳定性很好。可能是因为缓蚀剂中的原子与铁空轨道的相互作用是化学吸附,因此在碳钢表面形成了一层稳定、致密的保护膜<sup>[6]</sup>。

## 2.3 酸洗温度对缓蚀性能的影响

在酸洗过程中,温度的变化很大,酸洗液温度的高低会影响缓蚀剂吸附的性能,进而影响缓蚀效果。在实际的酸洗过程中,酸洗液温度一般不会超过  $60^\circ\text{C}$ ,为考察介质温度对缓蚀剂缓蚀效果的影响,设计了不

图 2b 为 Bode 图,电极的耐蚀性可由低频点的阻抗模值  $|Z|$  表示,  $|Z|$  越大,缓蚀效果越好。图 2c 为 phase angle 图,相角越大,则缓蚀效果越好。由图 2b 和图 2c 可以看出,添加三元缓蚀剂的硫酸溶液中碳钢的  $|Z|$  和相角最大,说明具有最高的缓蚀率<sup>[5]</sup>。

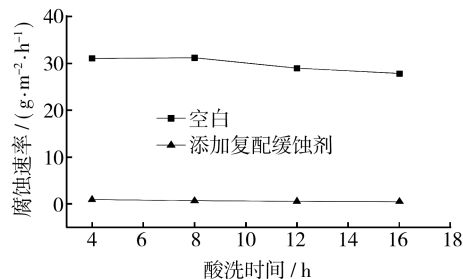


图 3 酸洗时间对碳钢腐蚀速率的影响

Fig. 3 The effect of pickling time on corrosion rate of carbon steel

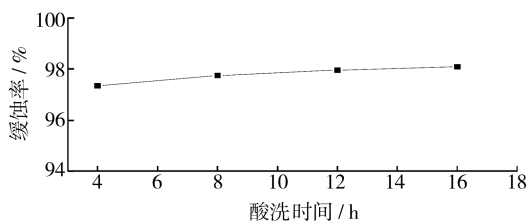


图 4 酸洗时间对缓蚀率的影响

Fig. 4 The effect of pickling time of inhibition rate

同温度( $30, 40, 50, 60^\circ\text{C}$ )下的实验。在添加三元复配缓蚀剂的硫酸介质和在空白硫酸介质中,碳钢试片的腐蚀速率随酸洗温度的变化见图 5。图 6 为在添加三元缓蚀剂的硫酸介质中,缓蚀率随酸洗温度的变化。

由图 5 可见,在空白酸中,碳钢的腐蚀速率随温度的升高而增大,从  $30^\circ\text{C}$  的  $31.18 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  增加到  $60^\circ\text{C}$  的  $151.05 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。结合图 5 和图 6,在添加三元缓蚀剂的硫酸介质中,酸洗温度在  $30 \sim 50^\circ\text{C}$  之间时,碳钢的腐蚀速率基本不变,缓蚀率略有下降;高于  $50^\circ\text{C}$  时,腐蚀速率升高,缓蚀率则显著降低。由此可知,在  $30 \sim 50^\circ\text{C}$  进行酸洗时,三元缓蚀剂可起到有效

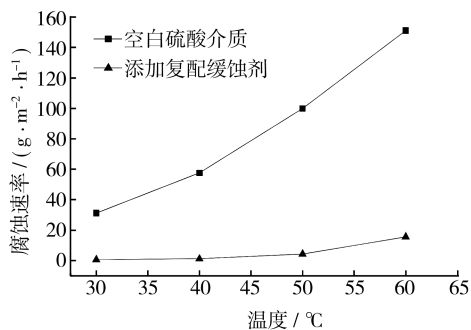


图5 酸洗温度对碳钢腐蚀速率的影响

Fig. 5 The effect of pickling temperature on corrosion rate of carbon steel

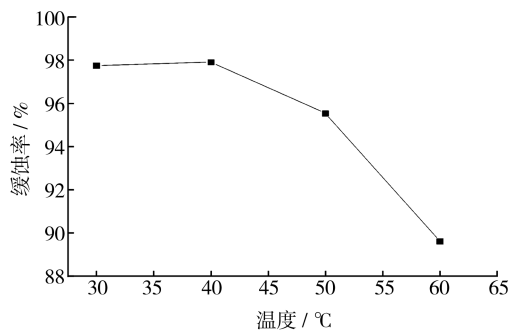


图6 酸洗温度对缓蚀率的影响

Fig. 6 The effect of pickling temperature on inhibition rate

的保护作用,进一步证明在碳钢表面形成了一层稳定、致密的保护膜;但温度过高,缓蚀率降低的幅度加大了,这层保护膜的破坏几率加大。

## 2.4 硫酸浓度对缓蚀性能的影响

图7为添加三元复配缓蚀剂的硫酸介质中与空白硫酸介质中,碳钢试片的腐蚀速率随硫酸浓度的变化情况。图8为添加三元缓蚀剂的硫酸介质中,缓蚀率随硫酸浓度的变化情况。由图7可见,在空白硫酸介质中,碳钢的腐蚀速率随硫酸浓度的增加而增大,从31.18 g/(m²·h)增大到65.56 g/(m²·h)。结合图7和图8,在添加了三元缓蚀剂的硫酸介质中,随着硫酸浓度的增加,碳钢的腐蚀速率基本不变,仅在0.7~

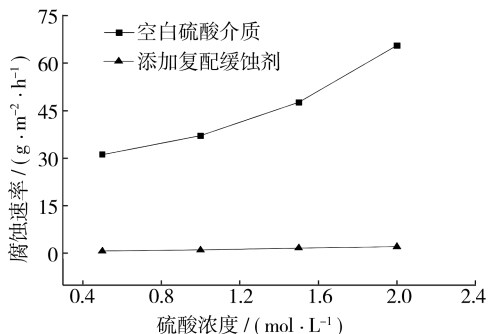


图7 硫酸浓度对碳钢腐蚀速率的影响

Fig. 7 The effect of different H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution on corrosion rate of carbon steel

2.09 g/(m²·h)之间变化,缓蚀率也基本保持不变,可能因为是在一定酸浓度范围内,碳钢表面形成的保护膜很致密的缘故。这进一步证明该三元复合缓蚀剂对酸洗介质的酸浓度有很好的适应性,说明缓蚀剂与碳钢表面的作用是稳定的。

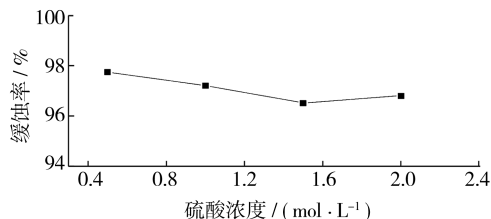


图8 硫酸浓度对缓蚀率的影响

Fig. 8 The effect of different H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution on inhibition rate

## 3 结论

1) Met, HTAB 和 KI 复配的三元缓蚀剂,三组分之间存在优异的协同效应。在硫酸介质中,单一的 Met, Met 与 HTAB 复配的二元缓蚀剂和该三元缓蚀剂都同时抑制了阳极铁溶解反应和阴极析氢反应,三元复合酸洗缓蚀剂属于混合型缓蚀剂。

2) 20 mg/L Met, 10 mg/L HTAB 和 20 mg/L KI 复配的三元缓蚀剂虽然比单一的 Met 和 Met 与 HTAB 复配的二元缓蚀剂用量低得多,但却具有更高的缓蚀率。

3) 酸洗时间、酸洗温度及硫酸浓度对该三元缓蚀剂的缓蚀效果都有一定的影响,在酸洗时间 0~16 h, 酸洗温度 30~50 °C, 硫酸浓度 0.4~2.0 mol/L 范围内,缓蚀率都在 90% 以上,保持了很高的缓蚀率。

## [参考文献]

- [1] 汤兵,陈欣义. 酸洗过程中的缓蚀剂[J]. 清洗世界, 2006, 22 (2): 22-28.
- [2] 唐光前,白晨光,欧阳奇. 酸性介质中的钢铁有机缓蚀剂[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2001, 24(1): 144-145.
- [3] Hurlen T, Lian H, Ødegard O S, et al. Corrosion and Passive Behaviour of Aluminium in Weakly Acid Solution [J]. Electrochimica Acta, 1984, 29(5): 579-585.
- [4] Waheed A B, Khaled M I, Ahlam M F. Environmentally Safe Corrosion Inhibition of the Cu-Ni Alloys in Acidic Sulfate Solutions [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2005, 35: 879-888.
- [5] Oguzie E E, Li Y, Wang F H. Effect of 2-Amino-3-Mercaptopropionic Acid (Cysteine) on the Corrosion Behaviour of Low Carbon Steel in Sulphuric Acid [J]. Electrochimica Acta, 2007, 53: 909-914.
- [6] 吕珂,肖鹏,谢学军. 碳钢用酸洗生物缓蚀剂的研究进展[J]. 清洗世界, 2009, 25(8): 24-30.