

## L-苯丙氨酸对 Q235 钢在硫酸中的缓蚀作用

郑兴文, 龚敏, 曾宪光, 姜春梅, 卢立娟, 捷克子沙  
(四川理工学院, 自贡 643000)

[摘 要] 采用电化学方法,研究了 L-苯丙氨酸对 Q235 钢在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的缓蚀作用及缓蚀机理,分析了其缓蚀剂类型。结果表明:L-苯丙氨酸的缓蚀效率随浓度的增加而增大,而且随着温度的升高,Q235 钢表面单个活性位点上吸附的缓蚀剂分子数量增加,缓蚀效率也增大;L-苯丙氨酸属于混合抑制型缓蚀剂,作用机理为几何覆盖效应,其在 Q235 钢表面的吸附为单分子吸附,且吸附规律符合 El-Awady 动力学模型。

[关键词] L-苯丙氨酸; Q235 钢; 缓蚀剂; 吸附行为

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)03-0033-04

## Corrosion Inhibition of L-phenylalanine for Q235 Steel in Sulfuric Acid Solutions

ZHENG Xing-wen, GONG Min, ZENG Xian-guang, JIANG Chun-mei, LU Li-juan, JIEKE Zi-sha

(Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

[Abstract] The corrosion inhibition performance and inhibition mechanism of L-phenylalanine (LPHA) for Q235 steel in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions were evaluated using electrochemical methods. The corrosion inhibitor type was analyzed. The results indicated that the inhibition efficiency of LPHA for Q235 steel in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions increased with increasing the concentration of LPHA, and with increasing temperature, due to the increase of the number of inhibitor molecules adsorbed on one active site, the inhibition efficiency increased; LPHA was a mixed-type inhibitor and the inhibition mechanism of which was coverage effect. The adsorption of LPHA on the surface of Q235 steel was monolayer adsorption and conformed with El-Awady dynamic model.

[Key words] L-phenylalanine; Q235 steel; corrosion inhibitor; adsorption behavior

酸洗可以有效去除金属表面的腐蚀产物、轧制过程中形成的氧化皮及溶解锅炉和换热器等热力设备内部形成的水垢,达到洁净表面的目的,在冶金、机械、电力、化工等行业有着广泛的用途<sup>[1]</sup>。但在酸洗过程中,由于酸的腐蚀性,会造成金属材料 and 设备的过腐蚀,而且会产生大量的酸洗废液,造成严重的环境污染,因此,在酸洗过程中需要添加缓蚀剂。随着人们环境保护意识的增强,传统缓蚀剂由于本身具有一定的毒性,其使用范围受到一定限制<sup>[2]</sup>,研发新型环境友好型缓蚀剂越来越受到重视<sup>[3]</sup>。氨基酸是蛋白质的基本构成物质,分子中含有氨基和羧基等具有缓蚀作用的基团,而且对环境没有毒性,在自然环境中能够全部分解,因而在 20 世纪 80 年代后成为备受关注的环境友好型缓蚀剂<sup>[4-5]</sup>。文中采用电化学方法研究了 L-苯丙氨酸在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中对 Q235 钢的缓蚀作用和缓蚀机理,为开发新型环境友好型缓蚀剂提供参考依据。

## 1 实验

L-苯丙氨酸(LPHA)为生物试剂,其纯度>99%,购于上海如吉生物科技发展有限公司。电极材料为 Q235 钢,制作成直径为 1 cm 的圆柱,底面为工作面,面积为 0.785  $\text{cm}^2$ ,非工作表面以环氧树脂涂封。

采用三电极体系,工作电极为 Q235 钢电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极。工作电极经 280#~1000# 金相砂纸逐级打磨后,依次用无水乙醇、丙酮和蒸馏水清洗,再利用 PARSTAT2273 电化学工作站测试各种电化学曲线。首先测试开路电位(OCP)时间曲线,时间为 30 min;然后进行电化学阻抗测试,扰动电位为 5 mV,频率范围为 10 mHz~100 kHz;最后测试极化曲线,扫描速度为 1 mV/s,扫描范围为-250 mV~+250 mV(vs. OCP)。

[收稿日期] 2011-12-26; [修回日期] 2012-02-22

[基金项目] 材料腐蚀与防护四川省重点实验室项目(2009CL008)

[作者简介] 郑兴文(1980-),男,山西山阴人,硕士,讲师,主要研究方向为应用电化学。

2 结果与讨论

2.1 极化曲线分析

图 1a 和 b 分别为 25 ℃ 和 40 ℃ 下, Q235 钢在含不同浓度 LPHA 的 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的极化曲线, 通过仪器自带软件, 经 Tafel 拟合, 所得电化学参数见表 1, 其中缓蚀效率  $\eta$  的计算公式如下:

$$\eta = \left(1 - \frac{J_{\text{corr}}}{J_{\text{corr},0}}\right) \times 100\% \tag{1}$$

式(1)中:  $J_{\text{corr},0}$ ,  $J_{\text{corr}}$  分别为加入缓蚀剂前、后的腐蚀电流密度。

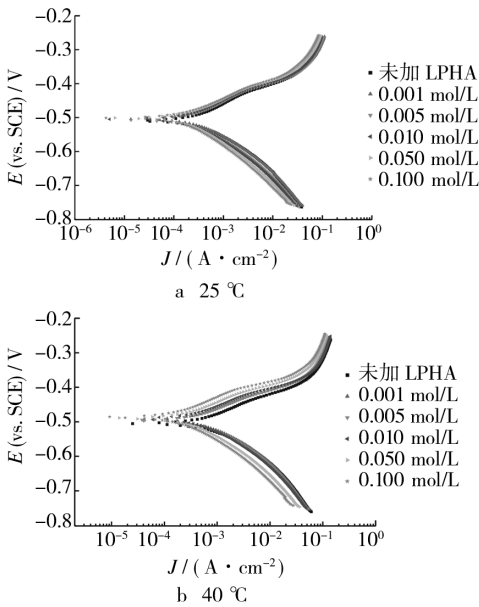


图 1 极化曲线

Fig. 1 Polarization curves

表 1 拟合的极化曲线参数

Tab. 1 The fitting parameters of polarization curves						
<i>t</i>	LPHA 浓度	<i>E</i> <sub>corr</sub>	<i>J</i> <sub>corr</sub>	β <sub>a</sub>	β <sub>c</sub>	η
/°C	/(mol·L <sup>-1</sup> )	/V	/(mA·cm <sup>-2</sup> )	/mV	/mV	/%
25	0	-0.509 1	0.448 5	95.5	124.1	
	0.001	-0.503 7	0.390 4	90.9	120.1	13.0
	0.005	-0.506 7	0.332 6	88.6	121.0	25.8
	0.010	-0.504 9	0.304 7	88.7	122.3	32.1
	0.050	-0.501 6	0.237 2	79.5	119.8	47.1
	0.100	-0.501 0	0.203 6	78.1	119.8	54.6
40	0	-0.505 0	1.096 6	104.4	137.6	
	0.001	-0.494 6	0.901 9	100.7	136.2	17.8
	0.005	-0.495 5	0.755 8	91.5	131.3	31.1
	0.010	-0.491 0	0.666 6	93.1	131.0	39.2
	0.050	-0.489 7	0.387 0	83.7	123.7	64.7
	0.100	-0.486 5	0.262 5	84.7	121.3	76.1

由图 1 和表 1 可见, 与在空白溶液中相比, Q235 钢电极在含有 LPHA 的溶液中, 腐蚀电位发生了一定

程度的正移, 但正移幅度很小, 小于 20 mV, 而且随 LPHA 浓度的增加, 腐蚀电位变化很小。同时, 加入 LPHA 后, Q235 钢电极的阴、阳极极化电流密度均减小, 说明 LPHA 的加入能同时抑制 Q235 钢的阳极反应和阴极反应, 因此, LPHA 对 Q235 钢在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中属混合抑制型缓蚀剂, 作用机理为几何覆盖效应<sup>[6]</sup>。

从表 1 还可以看出, 温度一定时, 随着 LPHA 浓度的增加, Q235 钢电极的腐蚀电流密度减小, 缓蚀效率增大。对比 25 ℃ 和 40 ℃ 的数据可以发现, LPHA 浓度相同时, 温度升高, Q235 钢电极的腐蚀电流密度增大, 说明其腐蚀速度增大; 但缓蚀效率也增大, 说明随温度的增加, LPHA 对 Q235 钢电极反应的抑制作用增强。

2.2 吸附等温方程

利用表 1 数据, 对 LPHA 在 Q235 钢表面的吸附等温方程进行了拟合, 发现在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, LPHA 在 Q235 钢表面的吸附规律符合 El-Awady 动力学模型<sup>[7-8]</sup>, 见(2)式。

$$\ln \frac{\theta}{1-\theta} = y \ln c + \ln K' \tag{2}$$

式(2)中:  $\theta$  为覆盖度, 对于混合抑制型缓蚀剂,  $\theta = \eta$ ;  $y$  代表 Q235 钢表面一个活性位点上吸附的缓蚀剂分子数;  $c$  为缓蚀剂浓度;  $K'$  为平衡常数, 其中吸附平衡常数  $K_{\text{ad}} = K'^{1/y}$ 。可以根据  $y$  值的大小来判断吸附分子的吸附形态,  $y$  大于 1, 表示一个活性点上吸附多个缓蚀剂分子, 属多分子吸附, 反之则为单分子吸附<sup>[9]</sup>。

根据表 1 数据, 作  $\ln [\theta/(1-\theta)] - \ln c$  拟合曲线, 如图 2 所示, 拟合参数见表 2。表征吸附分子与金属表面相互作用的吉布斯自由能  $\Delta G_{\text{ad}}^{\circ}$  可由公式(3)<sup>[8]</sup> 计算得到, 计算结果也见表 2。

$$K_{\text{ad}} = \frac{1}{55.5} \exp \left( \frac{\Delta G_{\text{ad}}^{\circ}}{RT} \right) \tag{3}$$

式(3)中: 55.5 为 1 L 溶液中水的物质的量;  $R$  为

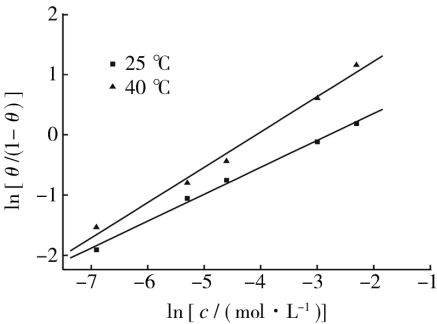


图 2 El-Awady 动力学模型

Fig. 2 El-Awady dynamic model

摩尔气体常数;  $T$  为热力学温度。

表 2 等温方程拟合所得的参数

Tab.2 Linear fitting parameters of LPHA to kinetic-thermodynamic model

$t/^\circ\text{C}$	$y$	$K'$	$K_{\text{ad}}$	$\Delta G_{\text{ad}}^\circ/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
25	0.446 1	3.471	16.27	-16.870
40	0.585 2	10.875	59.03	-21.074

由表 2 可见, 所得  $y$  值均小于 1, 说明在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, LPHA 在 Q235 钢表面的吸附过程可理解为一个 LPHA 分子吸附在多个活性位点上, 取代了多个吸附水分子, 因此 LPHA 在 Q235 钢表面的吸附为单分子层吸附。同时, 随着温度升高,  $y$  值增大, 说明 Q235 钢表面一个活性位点上吸附的缓蚀剂分子数增加, 因此, 升高温度促进了 LPHA 在 Q235 钢表面的吸附, 相应地, 吸附平衡常数  $K_{\text{ad}}$  也随温度的升高而增大, 这可以解释为什么随着温度升高, LPHA 对 Q235 钢的缓蚀效率增大。所得的热力学参数  $\Delta G_{\text{ad}}^\circ$  小于零, 表明 LPHA 在 Q235 钢表面的吸附是自发进行的。实验温度为 25  $^\circ\text{C}$  时,  $\Delta G_{\text{ad}}^\circ > -20 \text{ kJ/mol}$ , 说明 LPHA 在 Q235 钢表面的吸附主要是物理吸附<sup>[10]</sup>; 实验温度为 40  $^\circ\text{C}$  时,  $-40 \text{ kJ/mol} < \Delta G_{\text{ad}}^\circ < -20 \text{ kJ/mol}$ , 说明此时 LPHA 在 Q235 钢表面的吸附同时存在物理吸附和化学吸附<sup>[10]</sup>。综上所述, 实验温度的升高, 不但促进了 LPHA 在 Q235 钢表面的吸附, 而且使吸附类型发生改变, 从而表现出更好的缓蚀作用。不过在 40  $^\circ\text{C}$  时,  $\Delta G_{\text{ad}}^\circ$  的值仍非常接近于 -20 kJ/mol, 说明此时 LPHA 在 Q235 钢表面的吸附仍以物理吸附为主。

### 2.3 电化学阻抗

图 3 为 40  $^\circ\text{C}$  条件下, Q235 钢在 LPHA 浓度不同的 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的电化学阻抗谱(EIS)。由图 3 可见, 与在空白溶液中相比, 加入 LPHA 后, 随着 LPHA 浓度的增加, 除 Nyquist 图高频区的容抗弧半径增大外, 电化学阻抗谱并没有其它显著变化, 均由高频容抗弧和低频感抗弧两部分组成。这说明, LPHA 的加入, 并没有改变电极上的腐蚀反应, 只是通过在金属表面上的吸附起到缓蚀作用, 即其作用机理为几何覆盖效应, 这与极化曲线的测试结果相一致<sup>[6,11]</sup>。

高频区域出现的容抗弧是由电荷传递电阻( $R_{\text{ct}}$ )和双电层电容( $C_{\text{dl}}$ )的时间常数引起的<sup>[12-13]</sup>。低频区出现的感抗弧, 一般认为是由阳极反应引起的<sup>[14]</sup>, 产生的原因可能是由于电极表面吸附的  $\text{SO}_4^{2-}$  脱附, 因为测试电化学阻抗时所施加的扰动电位是正的 5 mV<sup>[11,13]</sup>; 但也可能是由于“钝化”的金属表面重新溶解, 金属表面的这种钝化是由缓蚀剂的吸附和腐蚀产

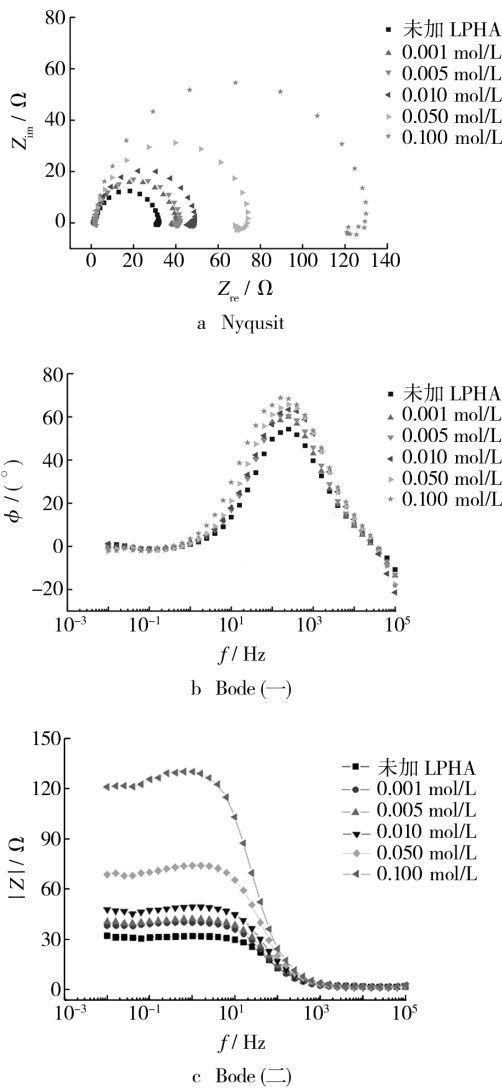


图 3 电化学阻抗谱

Fig. 3 Electrochemical impedance spectroscopy

物的覆盖共同造成的<sup>[11,13]</sup>。图 3 的电化学阻抗谱可利用图 4 所示的等效电路进行拟合<sup>[11,13]</sup>。图 4 中, CPE 为常相位角元件,  $R_s$  为溶液电阻,  $R_{\text{ct}}$  为电荷传递电阻,  $L$  为电化学感抗,  $R_L$  为与感抗相对应的电阻。用 ZSimp Win 软件拟合所得到的电化学阻抗参数见表 3。表 3 中,  $Y_0$  为常相位角元件 CPE 的拟合值,  $n$  为弥散常数,  $C_{\text{dl}}$  为界面双电层电容,  $\eta$  为缓蚀效率。  $C_{\text{dl}}$  和  $\eta$  的计算公式如下:

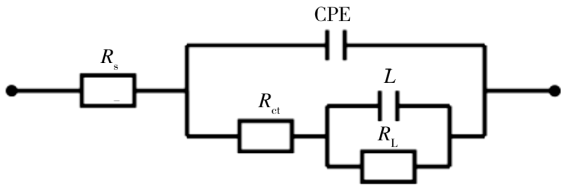


图 4 电化学阻抗谱的等效电路

Fig. 4 Equivalent circuits of EIS

表 3 电化学阻抗参数

Tab.3 The parameters for EIS

$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$R_s/\Omega$	$Y_0 \times 10^6/(\text{S} \cdot \text{s}^n)$	$n$	$R_{ct}/\Omega$	$C_{dl}/\mu\text{F}$	$L/H$	$R_L/\Omega$	$\eta/\%$
0	1.7	261.5	0.862 3	29.4	21.55	0.58	1.5	
0.001	1.4	234.1	0.888 0	36.7	17.28	2.84	2.3	19.8
0.005	1.4	201.9	0.892 1	38.5	16.46	2.11	2.5	23.6
0.010	1.3	161.7	0.906 5	45.2	14.01	2.22	2.9	35.0
0.050	1.6	133.4	0.906 0	66.7	9.49	5.43	6.5	55.9
0.100	1.7	120.2	0.897 6	118.8	5.33	15.44	11.2	75.3

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{Z_{im}-max} R_{ct}} \quad (4)$$

式(4)中:  $f_{Z_{im}-max}$  为  $Z_{im}$  最大时的频率, 其值为 Bode 图中相位角最大时所对应的频率值<sup>[11]</sup>。

$$\eta = \frac{R_{ct,0} - R_{ct}}{R_{ct,0}} \times 100\% \quad (5)$$

式(5)中:  $R_{ct,0}$  和  $R_{ct}$  分别为加入缓蚀剂前、后的电荷传递电阻。

由图 3 和表 3 可见, 随着 LPHA 浓度的增加, Nyquist 图高频区的容抗弧半径增大, 电荷传递电阻  $R_{ct}$  增加, 说明金属发生阳极溶解的阻力增大, LPHA 的缓蚀效率增大。加入 LPHA 后, 界面电容  $C_{dl}$  减小, 说明 LPHA 分子在 Q235 钢表面发生了吸附, 且随 LPHA 浓度的增加, LPHA 分子在 Q235 钢表面的覆盖度增大, 界面电容  $C_{dl}$  减小。这是由于 LPHA 分子在 Q235 钢表面的吸附, 首先是 LPHA 分子排挤掉吸附在 Q235 钢表面的水分子, 然后吸附在 Q235 钢表面的活性位点上, 由于水的介电常数比 LPHA 分子的介电常数大得多, 因此, 有 LPHA 分子吸附的双电层的界面电容比只有水分子吸附的双电层的界面电容小, 且 LPHA 分子吸附的双电层的界面电容随 LPHA 分子在 Q235 钢表面覆盖度的增加而减小<sup>[6,15]</sup>。

### 3 结论

1) LPHA 对 Q235 钢在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中为混合抑制型缓蚀剂, 作用机理为几何覆盖效应, 缓蚀效率随 LPHA 浓度的增加而增大。此外, 随着温度的增加, 由于 Q235 钢表面单个活性位点上吸附的缓蚀剂分子数增加, 缓蚀效率也增大。

2) LPHA 分子在 Q235 钢表面的吸附过程为自发过程, 吸附自由能小于零, 且 LPHA 分子在 Q235 钢表面的吸附为单分子层吸附, 吸附规律符合 El-Awady 动力学模型。

#### [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] 许淳淳, 何海平. 钨酸钠与十二烷基苯磺酸钠协同缓蚀作用研究[J]. 表面技术, 2005, 34(3): 33—35.

[3] 王慧龙, 郑家桑. 环境友好缓蚀剂的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(5): 275—279.

[4] ASHASSI-SORKHABI H, GHASEMI Z, SEIFZADEH D. The Inhibition Effect of Some Amino Acids towards the Corrosion of Aluminum in 1 M HCl + 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Solution [J]. Applied Surface Science, 2005, 249: 408—418.

[5] AKSUT A A, Bilgic S. The Effect of Amino Acids on the Corrosion of Nickel in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [J]. Corrosion Science, 1992, 33(3): 379—387.

[6] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008, 195—215.

[7] EL-AWADY A A, ABD-EL-NABEY B A, AZIZ S G. Kinetic-thermodynamic and Adsorption Isotherms Analyses for the Inhibition of the Acid Corrosion of Steel by Cyclic and Open-chain Amines [J]. J Electrochem Soc, 1992, 139: 2149—2154.

[8] 刘福国, 杜敏, 张静, 等. 咪唑啉衍生物缓蚀剂对碳钢在  $\text{CO}_2$  盐水中的缓蚀机理[J]. 物理化学学报, 2008, 24(1): 138—142.

[9] ATEYA B G, EL-ANADOULIA B E, EL-NIZAMY F M. The Adsorption of Thiourea on Mild Steel [J]. Corrosion Science, 1984, 24(6): 509—515.

[10] ÖZCAN Muzaffer, KARADAĞ Faruk, DEHRI Flyas. Interfacial Behavior of Cysteine between Mild Steel and Sulfuric Acid as Corrosion Inhibitor [J]. 物理化学学报, 2008, 24(8): 1387—1392.

[11] AMIN Mohammed A, KHALED K F, FADL-ALLAH Sahar A. Testing Validity of the Tafel Extrapolation Method for Monitoring Corrosion of Cold Rolled Steel in HCl Solutions—Experimental and Theoretical Studies [J]. Corrosion Science, 2010, 52: 140—151.

[12] 王春涛, 陈慎豪, 赵世勇, 等. 烯丙基硫脲和十二烷基硫醇对铜的缓蚀作用[J]. 化学学报, 2003, 61(2): 151—155.

[13] ASHASSI-SORKHABI H, ASGHARI E. Effect of Hydrodynamic Conditions on the Inhibition Performance of L-methionine as a "Green" Inhibitor [J]. Electrochimica Acta, 2008, 54: 162—167.

[14] 邵海波, 王建明, 张昭, 等. 钙作为合金元素对铝在碱溶液中的缓蚀作用及其与酒石酸盐的协同效应[J]. 化学学报, 2003, 61(9): 1420—1424.

[15] 李言涛. 羧甲基壳聚糖与其他缓蚀剂的协同缓蚀效能[J]. 装备环境工程, 2010(1): 1—5.