

## 3种有机胺在盐酸溶液中的缓蚀性能对比研究

李晓杰<sup>1</sup>, 郭庆行<sup>2</sup>, 赵景茂<sup>1,3</sup>

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 中海油能源发展股份有限公司  
工程技术分公司, 天津 300452; 3. 材料电化学过程与技术北京市重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 目的 研究十八胺、不饱和十八胺、N-十八烷基丙撑二胺等3种有机胺在1 mol/L的盐酸溶液中的缓蚀性能,探讨3种有机胺在金属表面的成膜性及其缓蚀机理。方法 采用静态挂片质量损失法、动电位极化曲线测试、接触角测试及AFM力曲线测试研究3种有机胺在碳钢表面的成膜性及膜的均匀性。结果 不饱和十八胺的缓蚀率明显高于另外两种,为阴极抑制型缓蚀剂。接触角测试表明,不饱和十八胺的疏水性达到了优等级,高于另外两种有机胺;其缓蚀机理为在金属表面形成一层致密的疏水性保护膜,有效隔离了金属与腐蚀介质的接触。在粘附力测试实验中,不饱和十八胺在金属表面测量数据分布较为平均,其标准偏差最小,说明这种胺在金属表面成膜最好。另外,不饱和十八胺在金属表面的平均粘附力最大。结论 不饱和十八胺具有最好的缓蚀性能。

**关键词:** 有机胺; 缓蚀剂; 成膜性; 盐酸; 碳钢

中图分类号: TG174.42

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)07-0103-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.07.019

## Comparative Study on the Inhibition Performance of Three Amines in HCl Solution

LI Xiao-jie<sup>1</sup>, GUO Qing-xing<sup>2</sup>, ZHAO Jing-mao<sup>1,3</sup>

(1. College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. China National Offshore Oil Corporation, Enertech-Drilling & Production Co., Tianjin 300452, China;

3. Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, Beijing 100029, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To investigate the inhibition performances of three amines including octadecylamine, unsaturated octadecylamine and N-octadecyl trimethylene diamine in the 1 mol/L HCl solution and further explore the film-forming property and inhibition mechanism of the three organic amines. **Methods** Static weight-loss method, potentiodynamic polarization, contact angle and AFM force curve measurement were used to investigate the film-forming ability and the film uniformity of these three organic amines on the metal surface. **Results** The inhibition efficiency of unsaturated octadecylamine, belonging to the cathode type inhibitor, was significantly higher than the other two organic amines. The contact angle measurement showed that the hydrophobicity of the unsaturated octadecylamine film reached the excellent grade, higher than the other two organic amines. Its inhibition mechanism was to form a dense and hydrophobic film on the metal surface so as to prevent the metal from contacting with the corrosive medium. In the

收稿日期: 2015-02-26; 修订日期: 2015-04-04

Received: 2015-02-26; Revised: 2015-04-04

作者简介: 李晓杰(1990—),女,辽宁人,硕士研究生,主要研究方向为金属腐蚀与防护。

**Biography:** LI Xiao-jie(1990—), Female, from Liaoning, Master graduate student, Research focus: metal corrosion and protection.

通讯作者: 赵景茂(1965—),男,河北人,博士,教授,主要研究方向为腐蚀与防护。

**Corresponding author:** ZHAO Jing-mao(1965—), Male, from Hebei, Doctor, Professor, Research focus: metal corrosion and protection.

adhesion strength test, the measured data distribution of the unsaturated octadecylamine on the metal surface was more uniform, and its standard deviation was the smallest, indicating that its film homogeneity was the best. Additionally, the mean adhesion force of the unsaturated octadecylamine on the metal surface was the highest. **Conclusion** The unsaturated octadecylamine has the best corrosion performance among the three amines.

**KEY WORDS:** organic amine; corrosion inhibitor; film-forming ability; hydrochloric acid; carbon steel

热力设备在停运期间如果保护不当,会受到溶解氧、水、二氧化碳的共同侵蚀,如果水中存留一定的氯离子等,腐蚀会更加严重。热力设备停运期间的腐蚀不仅会带来巨大的经济损失,而且还会危及设备安全运行。因此,近年来热力设备停运期间的腐蚀防护越来越受到重视<sup>[1]</sup>。

一个主要的防护方法是加入十八胺缓蚀剂<sup>[2-3]</sup>。十八胺在停机期间被加入热力系统,随蒸汽挥发而进入整个水汽系统,能在金属表面形成一层疏水薄膜,使金属和空气隔绝,防止空气中的氧气、二氧化碳等对金属的腐蚀<sup>[4]</sup>。十八胺加入后,氨基吸附在金属表面,烷基朝向腐蚀环境发挥屏蔽作用<sup>[5]</sup>,阻止水、氯离子和氧离子等腐蚀性物质和金属接触,从而达到保护热力设备的目的。采用此种方法,系统停运后不需要封闭,可以打开以便修理;更为重要的是十八胺可以渗透到一些水垢的内部,将部分粘附在金属表面的水垢剥离下来,随污垢排出系统。

十八胺分为饱和十八胺和不饱和十八胺,之前的文献报道中没有明确分类,另外 N-十八烷基丙撑二胺有着优良的表面活性,也是一种很好的缓蚀剂<sup>[6]</sup>。因此本文分别研究了十八胺、不饱和十八胺及 N-十八烷基丙撑二胺在 1 mol/L HCl 溶液中的缓蚀性能。

## 1 实验

实验所用试片为 Q235 钢,尺寸为 50 mm×10 mm×3 mm。实验前,将试片用去污粉清洗,去除防锈油,自来水冲洗,再将其分别置于无水乙醇、丙酮中浸泡,而后用冷风吹干,称量。

在广口玻璃瓶中分别加入 1 mol/L 的 HCl 溶液,并加入不同含量的有机胺,混合均匀后放入 80 °C 恒温水浴锅中,然后将试片悬挂于溶液中,盖好玻璃塞,4 h 后取出。试片先在酸洗液中浸泡,依次用去污粉、自来水、无水乙醇、丙酮溶液处理,冷风吹干称量,密封保存。

使用 Gamry INTERFACE 1000 测试试片电化学性能,测试溶液为 1 mol/L HCl 溶液;采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,工

作电极为试片,工作面积为 0.25 cm<sup>2</sup>。测试前,工作电极分别用 240 目、360 目、600 目、800 目、1000 目、1500 目砂纸打磨至光亮,并用水、乙醇、丙酮清洗干净,冷风吹干。极化曲线电位扫描范围为 +0.2 ~ -0.2 V (相对于开路电位),电位扫描速度为 0.5 mV/s<sup>[7]</sup>。

对试片进行疏水性测试,试片在 1 mol/L 的盐酸溶液及分别加入 3 种有机胺的 1 mol/L 的盐酸溶液中浸泡 30 min,吹干,密封。成膜试片水平放置,在其表面滴出一个约 5 mm 的小液滴。根据水滴与试片表面的接触角,判断成膜试片憎水性的强弱,从而判断缓蚀剂对金属表面疏水性能<sup>[8]</sup>。

使用美国 Bluker 公司的 MultiMode-8 原子力显微镜进行 AFM 力曲线测试,通过检测试片表面和微型力敏感元件之间的极微弱的原子间作用力,可获得表面形貌结构信息、表面粗糙度信息以及力关系曲线<sup>[9]</sup>。

将试片在 1 mol/L 的盐酸溶液及分别加入 3 种有机胺的 1 mol/L 的盐酸溶液中浸泡 30 min,吹干,牢固粘贴于圆形载物片上,在试片表面随机取 10 个点测量,取平均值计算粘附力<sup>[10]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 静态质量损失分析

缓蚀率(IE)由式(1)计算得到:

$$IE = (W_0 - W_1) / W_0 \quad (1)$$

式中:  $W_0$  和  $W_1$  分别表示空白和加入缓蚀剂后样品的质量损失速率, g/(m<sup>2</sup>·h)。

3 种有机胺的静态挂片实验结果如图 1 所示,3 种胺在一定程度上均对碳钢有缓蚀作用。饱和十八胺的缓蚀率随着质量浓度的增大而逐渐增加,在 100 mg/L 时,缓蚀率为 90.53%;不饱和十八胺的缓蚀率也随着质量浓度的增大而增加,当浓度到达 80 mg/L 时,缓蚀率出现了最大值(91.95%),而后呈下降趋势,这可能是到达了临界胶束浓度;而 N-十八烷基丙撑二胺在整个实验浓度范围内,缓蚀率均不高,最大为 77.03%。因此,不饱和十八胺的缓蚀效果较好,饱

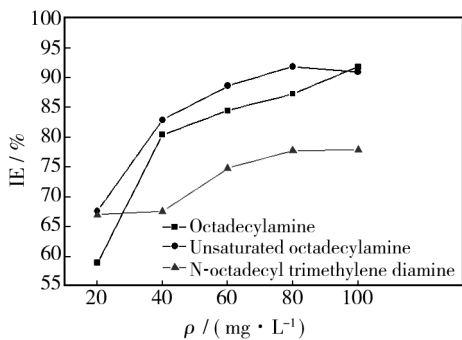


图 1 饱和十八胺、不饱和十八胺、N-十八烷基丙撑二胺的缓蚀率与缓蚀剂用量的关系

Fig. 1 The relationship between the corrosion rate and the dosage for octadecylamine, unsaturated octadecylamine and N-octadecyl trimethylene diamine

和十八胺次之,N-十八烷基丙撑二胺最差。

3 种有机胺的氮原子均含有孤对电子,在盐酸溶液中可与氢质子结合,形成阳离子<sup>[11]</sup>;而盐酸溶液中氯离子的大量存在使金属表面带有负电荷,正负相吸引,因而促进了有机胺在金属表面的电性吸附,起到了缓蚀作用。此为物理吸附,吸附的作用力相对较小。

不饱和十八胺与饱和十八胺在结构上相差一个碳碳双键,可能由于不饱和十八胺中的大  $\pi$  键很容易与金属表面铁原子的 d 空轨道相互作用而形成配位键,发生较强的化学吸附,提高了不饱和十八胺在金属表面的吸附牢固性,从而缓蚀效果好于饱和十八胺<sup>[12]</sup>。

饱和十八胺与 N-十八烷基丙撑二胺疏水基相同、亲水基不同,后者的亲水链长于前者。缓蚀效果较差,可能是因为亲水链较长时,疏水链大小同整个分子大小的比例下降,当其吸附在金属表面时,疏水链很难形成紧密卷曲状<sup>[13]</sup>,从而使缓蚀效果下降。

2.2 电化学分析

从图 2 中可以看到,与空白极化曲线相比较,加入缓蚀剂后,自腐蚀电位没有发生明显的变化,而缓蚀剂主要对阴极过程有明显的抑制作用,因此 3 种胺主要为阴极型缓蚀剂<sup>[14]</sup>。从表 1 可以知道,加入不饱和十八胺后,自腐蚀电流密度相对于空白减小的程度最大,缓蚀率明显高于饱和十八胺与 N-烷基丙撑二胺。尽管与质量损失法测得的缓蚀率的绝对值不一致,但其趋势是一致的。

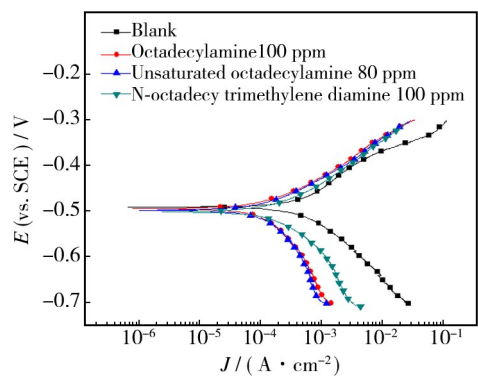


图 2 碳钢在含有不同胺的 1 mol/L 的盐酸溶液中的极化曲线

Fig. 2 The polarization curves of carbon steel in 1 mol/L HCl solution containing different amines

表 1 碳钢在含有不同胺的 1 mol/L 盐酸溶液中的电化学参数

Tab.1 The electrochemical parameters of carbon steel in 1 mol/L HCl solution containing different amines

Inhibitor species	$E_c$ /mV	$J_c$ / ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	IE/%
Blank	-492.06	56.51	
Octadecylamine	-495.45	16.89	70.11
Unsaturated octadecylamine	-497.69	13.76	75.65
N-octadecyl trimethylene diamine	-501.88	26.32	53.42

2.3 疏水性分析

接触角的大小可以直观反映出试片表面疏水性的强弱,从而判断是否形成疏水性薄膜。测试时,每 2 s 记录一次图像,记录液滴刚接触到碳钢表面(0 s)到 12 s 内的变化。表 2 为相对应的接触角。可以看出 3 种有机胺均提高了碳钢表面的疏水性,接触角均有提高,而吸附不饱和十八胺和饱和十八胺后的接触角较大,均在“优”等级,吸附 N-十八烷基丙撑二胺的接触角在“优良”等级。这是由于极性氨基吸附在金属表面,作为疏水基的烷基链伸向溶液,在样品表面形成了一层疏水膜,降低了样品表面的亲水性,抑制了腐蚀。

表 2 接触角与接触时间的关系

Tab.2 The relationship between contact angle and contact time

Time /s	Blank	Octadecyl- amine	Unsaturated octadecylamine	N-octadecyl trimethylene diamine
0	71°	100°	102°	84.5°
12	55°	98.5°	99°	73°

不饱和十八胺对应的接触角最大,可以认为不饱和十八胺在碳钢表面形成的疏水膜能更好地阻止腐蚀相关的电荷或物质转移<sup>[15]</sup>。通过观察,可以发现液滴在加入 N-十八烷基丙撑二胺的样品表面具有一个铺展的过程,接触角由滴在样品表面瞬间的 84.5°减小到 73°。液滴在加入不饱和十八胺及饱和十八胺的样品表面,接触角随时间几乎没有变化,这进一步说明了饱和十八胺和不饱和十八胺具有良好的疏水性。

## 2.4 AFM 力曲线测试分析

试片分别浸泡在空白溶液以及含有 3 种有机胺(其质量浓度为缓蚀率最高时的质量浓度)的溶液中,每个样品表面随机取 10 个点记录,测得的粘附力分布情况如图 3 所示。相对于空白样品的粘附力值,加入饱和十八胺、不饱和十八胺,N-烷基丙撑二胺后样品表面的粘附力值主要分布为 3~6 nN,5~8.5 nN,2~5 nN。因为取点是随机性的,所以表 3 中的标准偏差在一定程度上反应了数据的离散程度,也反映了缓蚀剂在金属表面的吸附是否均匀<sup>[16]</sup>。加入不饱和十八胺后样品的标准偏差较小,近似认为加入不饱和十八胺后,其在金属表面成膜较为均匀。

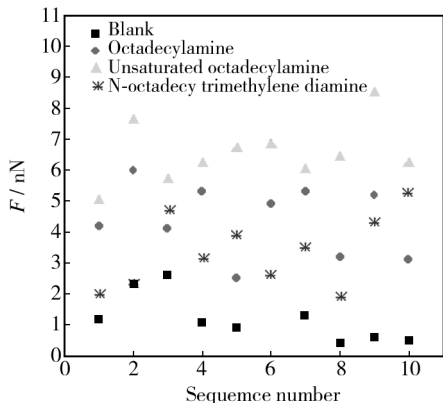


图 3 不同有机胺溶液中金属表面的粘附力 10 次测量值  
Fig. 3 Adhesion force values measured ten times on the metal surface for different amines solution

表 3 不同缓蚀剂下金属表面的粘附力平均值和标准偏差  
Tab.3 Mean values and standard deviations of adhesive force on the metal surface for different inhibitors

Inhibitor species	Mean value of force/nN	Standard deviation
Blank	1.206	0.5593
Octadecylamine	4.3481	1.1521
Unsaturated octadecylamine	6.4669	0.9769
N-octadecyl trimethylene diamine	3.3638	1.1877

如图 4 所示,在针尖逐渐拔离样品的过程中,排斥力减小,引力增大;当原子力显微镜的悬臂力弹性常数超过吸引力时(即图 4 中 a 点处),针尖离开样品,在 a 点处达到一个最大粘附力,远离样品后作用力又变为 0<sup>[17]</sup>。

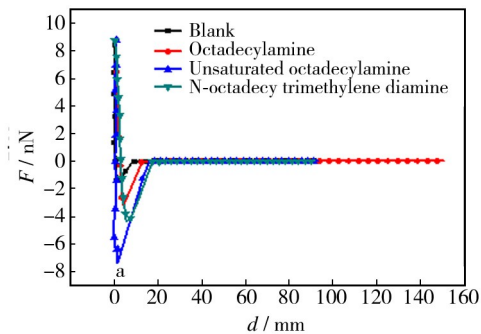


图 4 不同胺时金属表面测得的原子力-距离曲线  
Fig.4 AFM force-distance curve measured on the metal surface for different amines

从图 4 可知,样品表面吸附不饱和十八胺后,针尖从样品表面拔离时要克服的最大粘附力值比吸附另外两种缓蚀剂及未吸附前增大,这是由于疏水膜的作用而导致的。这与疏水性实验结果相符合,进一步证明了不饱和十八胺在样品表面形成的疏水性薄膜比饱和十八胺及 N-烷基丙撑二胺形成的疏水膜更加致密,分布更加均匀。

## 3 结论

三种有机胺在 1 mol/L 的盐酸溶液中对 Q235 碳钢均有一定的缓蚀效果,其中不饱和十八胺缓蚀效果最好,在 80 mg/L 处缓蚀率最高,达到 91.95%。由于在碳钢表面上形成了一层致密的、分布均匀的疏水性保护膜,因此不饱和十八胺具有更广泛的应用价值。

## 参考文献

- [1] 刘云夫,王德英,孔繁立,等. 三种不同十八胺在停炉保护中应用的性能研究[J]. 东北电力大学学报,2004,24(2):61—65.  
LIU Yun-fu, WANG De-ying, KONG Fan-li, et al. Study on the Performance of Three Different Octadecylamine in Stopped Boiler Protection Applications [J]. Journal of Northeast Dianli University, 2004, 24(2): 61—65.
- [2] 闻人勤,丁恒如,尹铁路,等. 热力设备纯十八胺停运保护技术[J]. 中国电力,2000,33(4):23—25,47.



- WEN Ren-qin, DING Huan-ru, YIN Tie-lu, et al. Protection Technology of Thermal Power Equipment during Shutdown Period using Pure Octaamine [J]. Electric Power, 2000, 33 (4): 23—25.
- [3] 崔轩营, 王文兵. 十八胺用于热力发电机组停用保护技术进展[J]. 全面腐蚀控制, 2003, 17(3): 35—38.
- CUI Xuan-ying, WANG Wen-bing. The Advances of Layoff Corrosion Protection in Thermal Power Generation Units with Octadecylamine [J]. Total Corrosion Control, 2003, 17 (3): 35—38.
- [4] 杨昌柱, 张敬东. 一种改性十八胺缓蚀性能的电化学研究[C]//第九届全国电化学会议暨全国锂离子蓄电池研讨会论文摘要集, 1997.
- YANG Chang-zhu, ZHANG Jing-dong. Electrochemical Study on Corrosion Inhibition Performance of a Modified Octadecylamine [C]//The Ninth National Conference and the Electrochemical Lithiumion Battery Seminar Abstracts, 1997.
- [5] 何兴威, 张会成, 杨洪梅, 等. 低温缓蚀剂的成膜特性研究[J]. 科学技术与工程, 2014, 14(15): 160—163.
- HE Xing-wei, ZHANG Hui-cheng, YANG Hong-mei, et al. Study on Membrane Properties of Low Temperature Corrosion Inhibitor [J]. Science Technology and Engineering, 2014, 14(15): 160—163.
- [6] 常致成. N-烷基丙撑二胺及其系列衍生产品的开发应用 [C]//2000 工业表面活性剂技术经济文集, 2000.
- CHANG Zhi-cheng. Development and Application of N-alkyl Trimethylene Diamine and a Series of Derivative Products [C]//2000 Industrial surfactant Technology economic paper, 2000.
- [7] 刘建平, 李正奉, 周晓湘, 等. 十八胺乳状液在热力设备停用保护中的应用研究[J]. 材料保护, 2002, 35(3): 27—29.
- LIU Jian-ping, LI Zheng-feng, ZHOU Xiao-xiang, et al. Application of Octadecylamine Emulsion for Lay-up Protection of Thermal Power Equipments [J]. Material protection, 2002, 35(3): 27—29.
- [8] 韩建伟, 曹顺安. 十八胺在 20G 碳钢表面高温成膜条件研究[J]. 表面技术, 2011, 40(3): 44—47.
- HAN Jian-wei, CAO Shun-an. Conditions of Film for Mation of Octadecylamine on 20G Carbon Steel Surface at High Temperature [J]. Surface technology, 2011, 40(3): 44—47.
- [9] XIONG Y, BROWN B, KINSELLAS B, et al. Atomic Force Microscopy Study of the Adsorption of Surfactant Corrosion Inhibitor Films [J]. Corrosion Science Section, 2014, 70 (3): 247—260.
- [10] WANG B, DU M, ZHANG J, et al. Electrochemical and Surface Analysis Studies on Corrosion Inhibition of Q235 Steel by Imidazoline Derivative Against CO<sub>2</sub> Corrosion [J]. Corrosion Science, 2011, 53: 353—361.
- [11] 王晋宏. 十八胺缓蚀剂的制备与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
- WANG Jin-hong. Study on the Synthesis and Properties of Octadecylamine Inhibitor System [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [12] 赵雄. H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> 体系中咪唑啉缓蚀剂分子结构对其缓蚀性能的影响研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- ZHAO Xiong. The Influence of Molecular Structure of Imidazoline Derivatives on Inhibition Performance in H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> Environment [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [13] 刘瑞斌. 咪唑啉类缓蚀剂的合成与缓蚀性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2004.
- LIU Rui-bin. Synthesis and Study on Corrosion Inhibition Performance of Imidazoline Corrosion Inhibitor [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2004.
- [14] 朱一帆, 万小山. AMT 在碳钢 5% HCl 体系中的缓蚀行为及其机理研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 6(10): 332—336.
- ZHU Yi-fan, WAN Xiao-shan. The Corrosion Behavior of AMT in Carbon Steel 5% HCl System and Mechanism Research [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1998, 6(10): 332—336.
- [15] 张忠义, 张卫娣, 祁利明, 等. 正十八胺乳浊液在热力设备停用保护上的应用[J]. 内蒙古电力技术, 2005, 23(3): 43—44.
- ZHANG Zhong-yi, ZHANG Wei-di, QI Li-ming, et al. Application of Positive C18H39N Emulsion to Protection of Thermal Equipments during Period of Shut Down [J]. Inner Mongolia Electric Power Technology, 2005, 23(3): 43—44.
- [16] 屈钧娥, 郭兴蓬, 张金枝, 等. 缓蚀膜电化学行为与微观粘附力特征[J]. 物理化学学报, 2008, 24(8): 1507—1512.
- QU Jun-e, GUO Xing-peng, ZHANG Jin-zhi, et al. Electrochemical Behavior and Micro Adhesive Force Characteristic of Corrosion Inhibition Film [J]. Journal of Chemical Physics, 2008, 24(8): 1507—1512.
- [17] 陈振宇. 基于原子力显微镜和电化学方法的缓蚀剂机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2010.
- CHEN Zhen-yu. Study on the Inhibitor Mechanism of Atomic Force Microscopy and Electrochemical Method [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2010.