

# 硫酸介质中丙氨酸复合缓蚀剂的研究

黄文恒<sup>1</sup>, 黄茜<sup>1,2</sup>, 鲜磊<sup>1</sup>, 曹琨<sup>1</sup>

(1.内江师范学院 化学化工学院, 四川 内江 641112;  
2.材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

**摘要:** **目的** 研究丙氨酸和碘化钾共同存在于硫酸溶液中, 对碳钢的协同缓蚀作用。**方法** 采用极化曲线、交流阻抗谱、扫描电镜、X 射线光电子能谱 (XPS) 以及 El-Awady 动力学模型, 对丙氨酸、丙氨酸与碘化钾复配缓蚀剂对碳钢在硫酸介质中的缓蚀性能和吸附机理进行探究。**结果** 在 10% 的硫酸体系中, 对碳钢的缓蚀性能随着缓蚀剂浓度增大而增强。单独使用丙氨酸作为缓蚀剂, 丙氨酸分子在碳钢表面呈单分子层吸附, 缓蚀效率最高仅达到 29%, 缓蚀效果不明显。经过丙氨酸与碘化钾复配后, 缓蚀效果显著提高, 当丙氨酸质量浓度为 300 mg/L, 碘化钾质量浓度为 250 mg/L 时, 缓蚀效率达到 92% 以上。XPS 谱图表明, 缓蚀剂主要是通过分子中的 N 原子与碳钢表面 Fe 原子形成共价键, 吸附在碳钢的表面, 与 KI 复配后, I<sup>-</sup> 吸附在碳钢表面, 并部分氧化, 形成 I<sub>3</sub><sup>-</sup>。El-Awady 动力学模型研究说明该复配缓蚀剂为混合型缓蚀剂, 且在碳钢表面自发形成多分子层吸附膜。**结论** 在 10% 的硫酸溶液中, 丙氨酸分子通过物理吸附或化学吸附作用, 吸附在碳钢表面, 减缓腐蚀反应发生。碘化钾添加后, 发挥连接缓蚀剂分子和碳钢表面的桥梁作用, 从而协助丙氨酸吸附到碳钢表面, 提高丙氨酸在碳钢表面的覆盖率, 在提高缓蚀效率的同时, 减少了丙氨酸的使用量, 有效地抑制了钢材的腐蚀。

**关键词:** 缓蚀剂; 电化学方法; 碳钢; 协同作用; 丙氨酸

**中图分类号:** TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)11-0356-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.041

## Complex Corrosion Inhibitor of Alanine in Sulfuric Acid Medium

HUANG Wen-heng<sup>1</sup>, HUANG Xi<sup>1,2</sup>, XIAN Lei<sup>1</sup>, CAO Kun<sup>1</sup>

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641112, China;  
2. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the synergistic effect of alanine and KI coexisting in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution on corrosion inhibition of carbon steel. The anticorrosion performance and adsorption mechanism of alanine and complex inhibitor of alanine and KI on carbon steel were studied with dynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy, SEM, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and El-Awady dynamic model. The anticorrosion performance of corrosion inhibitors on

收稿日期: 2019-03-27; 修订日期: 2019-09-14

Received: 2019-03-27; Revised: 2019-09-14

基金项目: 四川省教育厅重点项目 (17ZA0220); 材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金资助 (2019CL14); 内江师范学院校级科研基金项目基金资助 (17JC01)

Fund: Supported by the Key Founding of Sichuan Province Education Department (17ZA0220), the Opening Project of Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan province (2019CL14) and the Project of Neijiang Normal University (17JC01)

作者简介: 黄文恒 (1987—), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。

Biography: HUANG Wen-heng (1987—), Female, Master, Lecturer, Research focus: metal corrosion and protection.

通讯作者: 曹琨 (1984—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面处理、腐蚀与防护。邮箱: kevin\_cao0811@126.com

Corresponding author: CAO Kun (1984—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface process, corrosion and protection. E-mail: kevin\_cao0811@126.com

carbon steel improved with increasing of concentration in the 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution. When the alanine was used as corrosion inhibitor alone, the adsorption of the alanine molecular was monolayer, the inhibition efficiency was only up to 29% and the corrosion inhibition effect was not significant. However, when the alanine and KI coexisted in the solution, the corrosion inhibition effect was improved remarkably. When the mass concentration of alanine was 300 mg/L, and KI mass concentration was 250 mg/L, the corrosion inhibition efficiency could reach about 92%. XPS results showed that the corrosion inhibitor was mainly adsorbed on the surface of carbon steel by forming covalent bonds between N and Fe atoms. When KI was added,  $\text{I}^-$  was adsorbed on the metal surface and oxidized to  $\text{I}_3^-$  partly. The El-Awady dynamic model indicated that the compounded corrosion inhibitor was mixed type and the adsorption process was multi-molecular layer adsorption. In 10% sulfuric acid solution, alanine molecules are adsorbed on the surface of carbon steel through physical adsorption or chemical adsorption to slow down corrosion reaction. After added, the KI acts as a bridge connecting inhibitor molecules with the carbon steel surface, thus assisting alanine to adsorb to the carbon steel surface, improving the coverage rate of alanine on the carbon steel surface, increasing the corrosion inhibition efficiency, reducing the use amount of alanine, and effectively inhibiting the corrosion of steel.

**KEY WORDS:** corrosion inhibitor; electrochemical method; carbon steel; synergetic effect; alanine

材料腐蚀是不容忽视的重要问题。腐蚀是材料和环境发生化学、电化学或其他反应,造成材料本身损坏或恶化的现象。腐蚀会导致材料破坏和设施功能失效,从而引起工程设施的结构损伤,缩短使用寿命,还可能导致油气等危险品泄漏,引发灾难性事故,污染环境,对人民生命财产安全造成重大威胁。钢铁及其制品因具有优异的性价比,所以用量巨大,但由于其化学性质活泼、耐腐蚀性能差,腐蚀问题几乎随处可见。目前,有机缓蚀剂是金属及其制品腐蚀防护应用中最简单、经济的一种方法,既可以单独使用,也可以作为功能填料在涂层中发挥作用。有机缓蚀剂分子中通常含有不饱和键,芳香环以及杂原子(N、O、S、P等)能够通过与金属原子外层空轨道共用电子对吸附,在金属表面形成吸附膜,隔离腐蚀性粒子与活泼金属的接触,从而发挥缓蚀作用<sup>[1-5]</sup>。有机杂环类化合物虽然有较强的缓蚀性能,但是通常生物毒性较大。目前工业上主要使用磷酸酯和磺酸盐作为缓蚀剂,但是不能降解成为无害的小分子是这类缓蚀剂的一个致命缺点。另外,当磷酸酯被转化为正磷酸盐时,这类物质使水体富营养化,导致藻类过度繁殖<sup>[6-9]</sup>。

氨基酸生产工艺简单,生产成本低,可通过水解蛋白质获得,且在自然环境中易分解<sup>[10]</sup>,具有来源广泛、生物降解快、绿色环保等特性,在抑制金属腐蚀方面具有巨大的潜力<sup>[11-13]</sup>。氨基酸分子是含有碱性氨基和酸性羧基的两性化合物,O、N杂原子含有孤对电子,能与金属形成配位键,吸附在溶液和金属形成的界面上,使得界面双电层结构改变,反应活化能增大,使阴极或阳极反应减慢,从而对金属起到缓蚀作用<sup>[14]</sup>。Mendonca等<sup>[15]</sup>利用电化学对比研究了六种氨基酸在硫酸溶液中对碳钢和铜的缓蚀作用,并通过量子化学计算建立预测模型,从理论上解释了不同氨基酸的缓蚀效果。Fawzy等<sup>[16]</sup>合成了三种氨基酸基表面活性剂,三种缓蚀剂主要通过物理吸附形成单分子吸

附层,以抑制阳极反应为主。

人们通过大量的研究发现,与单一的缓蚀剂相比,复配后的缓蚀剂所表现出的缓蚀率会显著提高<sup>[17-18]</sup>。本文在 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  体系中,以丙氨酸及其碘化钾复配作为缓蚀剂,研究不同含量的缓蚀剂对碳钢的缓蚀性能和协同效果,探究该缓蚀剂的吸附过程和缓蚀机理。

## 1 试验

### 1.1 电解液及试样前处理

试验所用腐蚀介质为 10% 的稀硫酸溶液,单一缓蚀剂为丙氨酸(AP),质量浓度为 50~400 mg/L,复配缓蚀剂为丙氨酸和碘化钾(AP+KI),其中 AP 的质量浓度为 300 mg/L, KI 的质量浓度为 50~300 mg/L。以上所有试剂购置于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,使用前未做任何处理。

工作电极为 Q235 碳钢,切割成  $1\text{ cm}^3$  的立方体,与铜丝焊接后,用环氧树脂封装,测试面积为  $1\text{ cm}^2$ ,用 280#~1200# 金相砂纸逐级打磨至表面光亮后,用蒸馏水清洗,乙醇除油,干燥备用。

### 1.2 电化学测试

测试采用三电极体系,Ag-AgCl 电极为参比电极,Pt 电极为辅助电极,将制备好的工作电极置于 30 °C 的 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中,待开路电位的波动小于 2 mV/min 后,依次进行交流阻抗和极化曲线测试,阻抗频率范围为 10 mHz~100 kHz,扰动电位为 5 mV。极化区扫描速度为 1 mV/s,扫描范围为  $\pm 250\text{ mV}$ (vs. OCP)。缓蚀效率分别由交流阻抗和极化曲线拟合参数计算得到,公式如式(1)和式(2)所示:

$$\eta_R = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $R_{ct}^0$  和  $R_{ct}$  分别为添加缓蚀剂前后的电荷转移电阻。

$$\eta_i = \frac{J_{corr}^0 - J_{corr}}{J_{corr}^0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $J_{corr}^0$  和  $J_{corr}$  分别为添加缓蚀剂前后的腐蚀电流密度。

为明确缓蚀剂类型, 根据电化学参数  $\beta_a$  和  $\beta_c$ , 计算阳极作用系数  $f_a$  和阴极作用系数  $f_c$ 。计算公式如下:

$$\frac{J_{corr}}{J_{corr}^0} = f_a \exp\left(\frac{E_{corr} - E_{corr}^0}{\beta_a}\right) \quad (3)$$

$$\frac{J_{corr}}{J_{corr}^0} = f_c \exp\left(\frac{E_{corr}^0 - E_{corr}}{\beta_c}\right) \quad (4)$$

式中,  $E_{corr}^0$  和  $J_{corr}^0$  为空白介质中的腐蚀电位和腐蚀电流密度,  $E_{corr}$  和  $J_{corr}$  为加有缓蚀剂介质中的腐蚀电位和腐蚀电流密度,  $\beta_a$  和  $\beta_c$  为空白介质中用自然对

数表示的阳极和阴极反应的 Tafel 常数。

1.3 表面分析

将碳钢试片按照 1.1 小结的方法进行打磨抛光, 依次在去离子水和丙酮中超声清洗后, 浸入加有缓蚀剂的硫酸溶液中, 室温浸泡 3 h, 随后将试样表面用去离子水冲洗成中性, 氮气吹干。采用 TEDCAN VEGA 3 SBH 型扫描电子显微镜观察试样表面腐蚀形貌, 加速电压为 20 kV。利用 PHI-5400 型 X 射线光电子能谱进行表面元素分析。

2 结果与讨论

2.1 极化曲线分析

碳钢在添加丙氨酸或其复配缓蚀剂的 10% $H_2SO_4$  体系中的极化曲线如图 1 所示, 采用三参数法对极化曲线进行拟合<sup>[19]</sup>, 拟合数据见表 1。

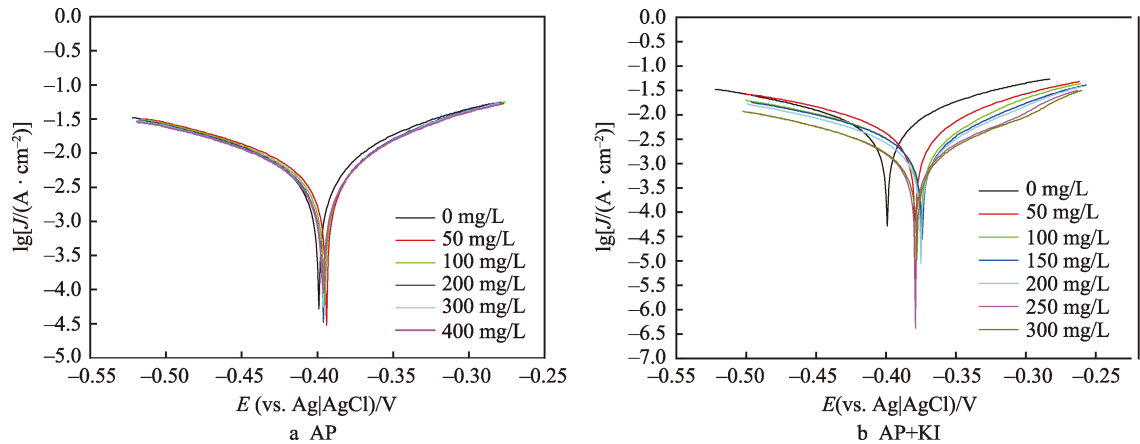


图 1 碳钢在含不同浓度缓蚀剂的 10%  $H_2SO_4$  溶液中的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of carbon steel in 10%  $H_2SO_4$  solution with different concentration of corrosion inhibitors

表 1 碳钢在添加不同浓度缓蚀剂的硫酸溶液中的极化曲线拟合参数  
Tab.1 Polarization curves fitting parameters of carbon steel in  $H_2SO_4$  solution with different concentrations of corrosion inhibitors

Inhibitors	$C/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$E_{corr}(\text{vs. Ag/AgCl})/\text{V}$	$J_{corr}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\beta_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\beta_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\eta_i/\%$
Blank	0	-0.4017	18.24	86.86	198.25	—
	50	-0.3956	17.54	87.00	184.16	3.84
	100	-0.3951	14.49	75.99	151.42	20.56
	200	-0.3985	13.48	72.40	146.08	26.10
	300	-0.3986	12.79	71.03	141.68	29.88
	400	-0.3987	13.11	73.82	150.75	28.12
AP+KI	50	-0.3809	9.41	65.81	110.22	48.41
	100	-0.3803	5.04	49.12	90.75	72.37
	150	-0.3762	3.83	46.89	74.31	79.00
	200	-0.3786	2.75	42.27	64.30	84.92
	250	-0.3825	1.31	35.69	49.49	92.82
	300	-0.3795	1.42	39.30	52.26	92.21

由图 1 和表 1 可以看出, 10% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系加入了丙氨酸后, 阴极和阳极极化曲线均下移, 与空白相比, 腐蚀电位发生正移, 但变化不明显。阴极塔菲尔常数  $\beta_c$  和阳极塔菲尔常数  $\beta_a$  减小, 腐蚀电流密度减小, 说明加入丙氨酸后在碳钢表面形成了一层吸附膜, 在 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中加入丙氨酸对碳钢有一定的缓蚀作用。随着丙氨酸含量的增加, 缓蚀效率增加, 当丙氨酸含量达到 300 mg/L 时, 腐蚀电流最小, 缓蚀效率最高为 29.88%。

通过比较复配前后可以看出, 复配后的腐蚀电流密度减小更加明显, 阳极和阴极极化系数减小幅度更加显著, 随着碘化钾含量的增加, 缓蚀效率成倍增大, 当碘化钾含量达到 250 mg/L 时, 缓蚀效率最高, 达到 92.82%, 此后随着碘化钾的添加量继续增加, 缓蚀效率维持在较高的水平上, 说明丙氨酸和碘化钾复配存在一定的协同作用。进行复配后缓蚀效率急剧增加, 是因为活性阴离子(碘离子)优先以物理吸附的形式与带正电的碳钢表面进行结合, 在碳钢表面形成了保护膜, 从而减缓了碳钢的腐蚀<sup>[11]</sup>, 使得缓蚀效果明显。

为研究丙氨酸和复配缓蚀剂的作用类型, 根据极化曲线拟合得到的电化学参数  $\beta_a$  和  $\beta_c$ , 计算阳极作用系数  $f_a$  和阴极作用系数  $f_c$ <sup>[20]</sup>, 列于表 2。

由表 2 可以看出, 在 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 加丙氨酸或其复配缓蚀剂, 阴极和阳极作用系数均小于 1。随着缓蚀剂含量的增加, 阴极和阳极作用系数随之减小, 说明缓蚀剂含量的增加阻碍了腐蚀过程的阴、阳极反应。阳极作用系数和阴极作用系数比值接近 1, 说明加入缓蚀剂同等程度上减缓了碳钢阴极和阳极的腐蚀反应进程, 属于混合型缓蚀剂。丙氨酸复配后, 阴极和阳极作用系数更小, 说明丙氨酸与碘化钾复配后, 更加有效地阻止了碳钢的腐蚀过程。

2.2 交流阻抗谱分析

碳钢在添加丙氨酸或其复配缓蚀剂的 10% $\text{H}_2\text{SO}_4$

表 2 添加不同浓度缓蚀剂的硫酸溶液中的作用系数  
Tab.2 Effect coefficient of in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution with different concentration of corrosion inhibitors

Inhibitors	Content/ (mg · L <sup>-1</sup> )	$f_a$	$f_c$	$f_a/f_c$
AP	50	0.961 555	0.961 652	0.999 899
	100	0.794 348	0.794 414	0.999 916
	200	0.739 008	0.739 047	0.999 947
	300	0.701 181	0.701 217	0.999 949
	400	0.718 725	0.718 761	0.999 950
AP+KI	50	0.515 776	0.515 845	0.999 865
	100	0.276 248	0.276 346	0.999 646
	150	0.209 916	0.210 005	0.999 578
	200	0.150 727	0.150 785	0.999 618
	250	0.071 804	0.071 827	0.999 682
	300	0.077 831	0.077 860	0.999 632

体系中的交流阻抗谱如图 2 所示。通过图 2a、c 可以看出, 添加不同浓度丙氨酸单一缓蚀剂后, 阻抗谱均呈单一的容抗弧, 具有一个时间常数。容抗弧半径增大, 表明吸附的缓蚀剂分子对碳钢表面保护作用增强<sup>[21]</sup>。除容抗弧半径增大外, 形状无任何改变, 说明缓蚀剂的加入不改变电极表面反应历程, 仅仅通过缓蚀剂分子吸附在碳钢表面形成一层吸附膜, 从而减缓了碳钢的腐蚀, 作用机理符合几何覆盖效应<sup>[22]</sup>。随着浓度的增大, 容抗弧的半径先逐渐增大, 达到最大半径后逐渐减小, 存在浓度极值的现象, 与极化曲线的现象一致。与单一丙氨酸缓蚀剂相比, 随着 KI 浓度的增加, 复配缓蚀剂在高频区和低频区各出现一个容抗弧, 结合图 2d 的 Bode 图以及前期工作可以看出, 阻抗谱具有 2 个时间常数, 分别为高频区缓蚀剂分子吸附成膜以及低频区的腐蚀界面<sup>[23]</sup>。

根据交流阻抗谱特征, 分别采用图 3a、b 两种等效电路对 KI 复配前后金属/酸溶液界面动力学行为进行拟合, 拟合数据见表 3。其中,  $R_s$  为溶液电阻;  $C_f$

表 3 碳钢在添加不同浓度缓蚀剂的硫酸溶液中的交流阻抗谱参数  
Tab.3 EIS parameters of carbon steel in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution with different concentrations of corrosion inhibitors

Inhibitors	$C/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_f/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_1$	$C_{dl}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_2$	$\eta_R/\%$
Blank	0	1.121	—	2.799	—	—	1866	0.96	—
	50	1.113	—	2.902	—	—	690.8	0.92	3.55
	100	1.073	—	3.493	—	—	549.9	0.94	19.87
	200	0.9754	—	3.693	—	—	427.4	0.92	24.21
	300	0.9129	—	3.911	—	—	216.1	0.95	28.43
	400	0.8893	—	3.865	—	—	195.2	0.92	27.58
AP+KI	50	1.964	1.27	5.361	60.76	1	1116	0.78	47.79
	100	1.237	1.87	11.10	47.03	1	912.9	0.72	74.78
	150	1.149	1.93	13.58	41.65	1	842.7	0.77	79.39
	200	1.574	2.44	18.68	37.85	1	716.6	0.1	85.02
	250	2.909	4.26	36.76	36.37	1	606.1	0.78	92.39
	300	1.328	5.43	30.29	32.53	1	682.1	0.76	90.76

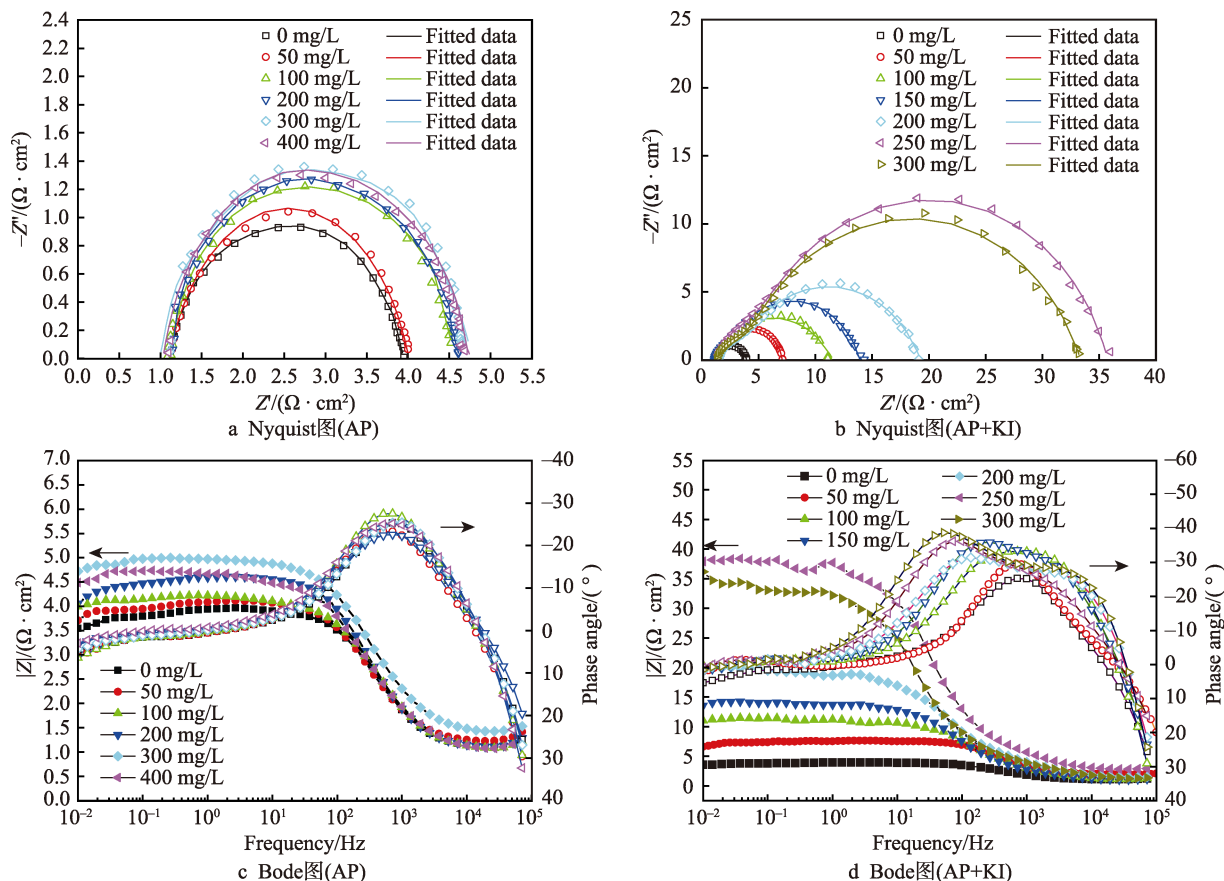


图2 碳钢在含不同浓度缓蚀剂的10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的 Nyquist 图及 Bode 图  
Fig.2 Nyquist plots and Bode plots of carbon steel in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution with different concentration of corrosion inhibitors: (a, c) AP; (b, d) AP with KI

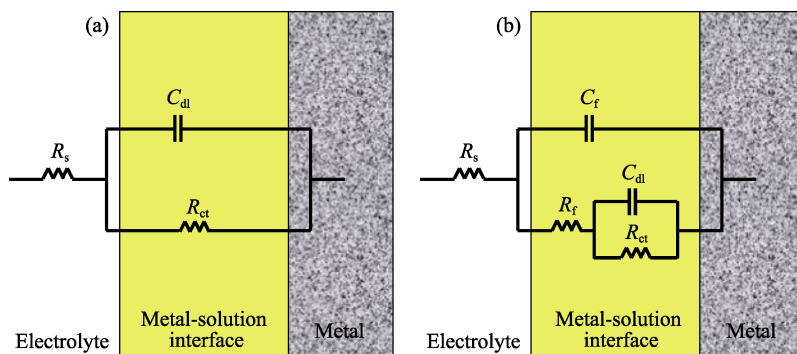


图3 交流阻抗谱拟合等效电路  
Fig.3 Equivalent circuit of EIS plots

为膜电容；其弥散指数为  $n_1$ ； $R_f$  为膜电阻； $C_{dl}$  为双电层电容，其弥散指数为  $n_2$ ； $R_{ct}$  为电荷转移电阻。

由表3可以看出，随着丙氨酸含量的增加，电荷转移电阻  $R_{ct}$  略有增大，说明吸附在碳钢表面的丙氨酸分子数目增加，导致金属腐蚀过程中的电子转移过程受到阻碍，从而延缓了腐蚀反应的发生。双电层电容的减小说明原本吸附在碳钢表面的具有较大介电常数的水分子被分子体积更大、介电常数更低的缓蚀剂分子所代替。当溶液中加入碘化钾后，电荷转移电阻明显增大，说明碘化钾的加入能够促进吸附膜的形成，使吸附膜更致密、完善。

## 2.3 表面分析

碳钢的表面形貌如图4所示。图4a为打磨后的新鲜表面，打磨痕迹清晰可见；浸没于空白硫酸溶液中3h后，表面发生严重腐蚀（图4b）。而添加缓蚀剂后，腐蚀程度显著减小，其中试样在单一缓蚀剂溶液中的腐蚀程度相对于空白溶液有所改善，但全面腐蚀现象依然明显（图4c）；浸没于复配缓蚀剂溶液中的试样腐蚀程度明显低于空白溶液，打磨痕迹清晰。这说明添加缓蚀剂，能够很好地减轻硫酸对碳钢的侵蚀（图4d）。

碳钢试片浸没在含有缓蚀剂的硫酸溶液中3h



后，通过 XPS 研究缓蚀剂在碳钢表面的吸附成膜机理。从谱图中可以看出，在碳钢表面分别检测出 C、N、O、I 的谱峰。C1s、N1s、O1s、I3d、Fe2p 高分辨峰如图 5 所示。

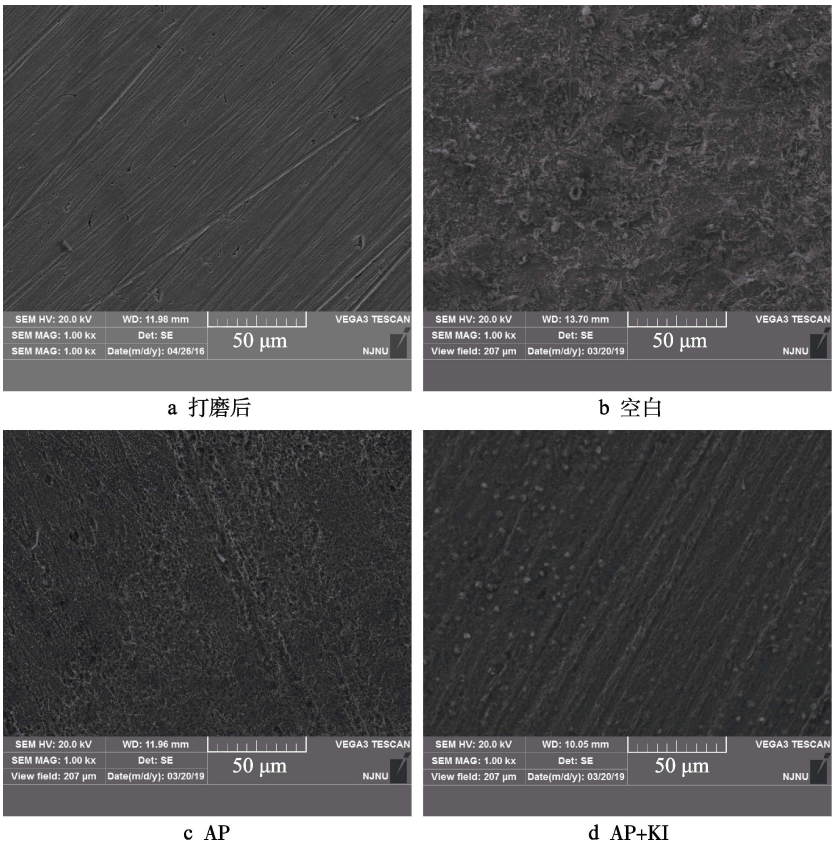


图 4 碳钢在添加缓蚀剂的硫酸溶液中的 SEM 图  
Fig.4 SEM of carbon steel after immersion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution with corrosion inhibitors: a) after abrading; b) blank; c) AP; d) AP+KI

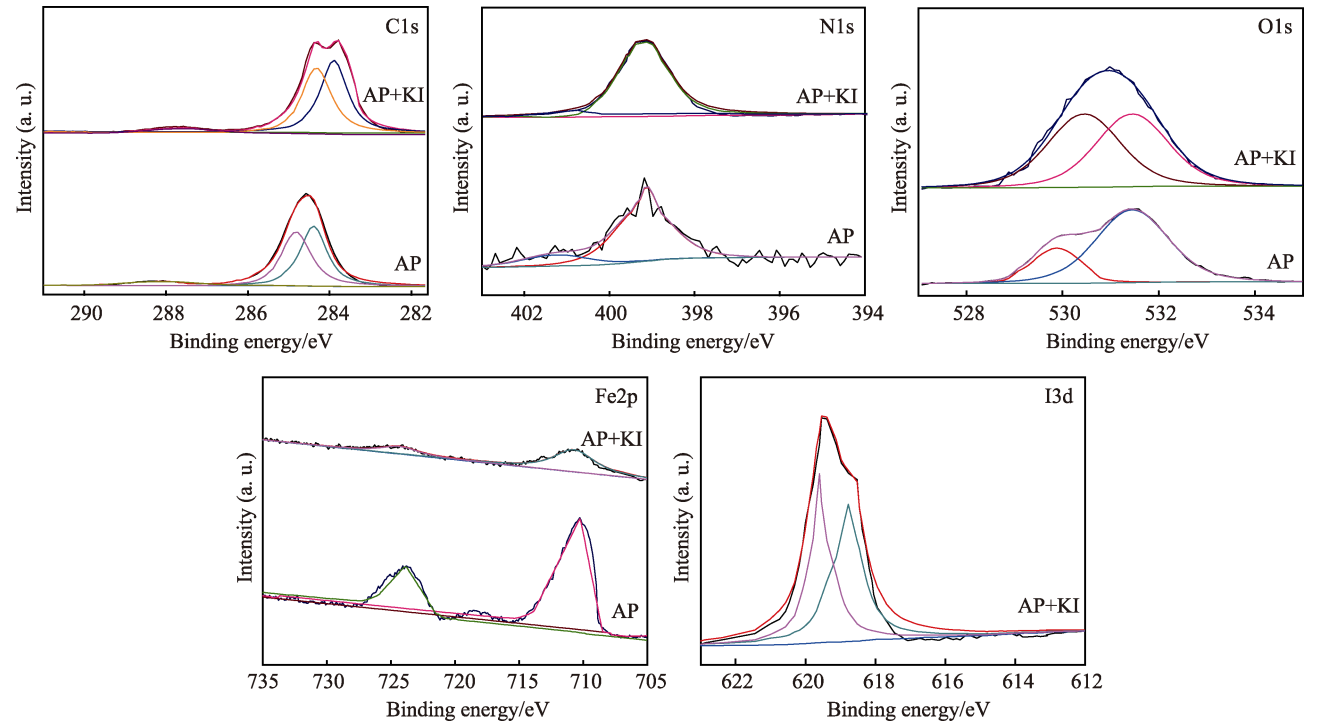


图 5 碳钢在 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 XPS 图谱  
Fig.5 XPS of carbon steel in 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

缓蚀剂在碳钢表面的 C1s 谱在 284.3、284.9、288.1 eV 处出现 3 个峰, 分别表示 C—C、C—N 以及 C=O 键的特征结合能<sup>[24-25]</sup>。N1s 谱由 2 个峰组成, 在结合能 399.1 eV 处的峰是 C—N 键以及非质子化的 N 原子的特征峰<sup>[26-27]</sup>, 在 400.6 eV 的第二个峰为 N 原子与 Fe 原子形成的配位键<sup>[28-30]</sup>。O1s 谱中, 在结合能 530 eV 附近的峰来源于 O<sup>2-</sup>与 Fe<sup>3+</sup>形成的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 化合物的结合能<sup>[31]</sup>, 531.5 eV 处的峰来源于 FeOOH 或 Fe(OH)<sub>3</sub> 中的 OH<sup>-</sup>。Fe2p 谱在 710.5 eV (Fe2p<sub>3/2</sub>) 和 724.6 eV (Fe2p<sub>1/2</sub>) 有两个峰, 主要为铁的氧化物和氢氧化物, 包括 FeOOH、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等<sup>[32-33]</sup>。I 3d 谱中, 619.8 eV 和 618.3 eV 分别表示 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 I<sup>-</sup> 的特征峰, 说明在加入 KI 后, I<sup>-</sup> 吸附到碳钢表面, 并部分发生氧化, 产生 I<sub>3</sub><sup>-</sup><sup>[34]</sup>。根据 XPS 测试结果可以判断出, 缓蚀剂能够吸附在碳钢表面形成吸附膜。

## 2.4 吸附动力学研究

有机缓蚀剂的作用效果主要取决于其通过物理或化学作用吸附到金属表面的能力<sup>[35]</sup>。对缓蚀剂浓度和覆盖度  $\theta$  进行线性拟合, 发现符合 El-Awady 动力学模型。吸附平衡常数  $K_{\text{ads}} = K'^{1/y}$ , 通过在碳钢表面活性点上所吸附的缓蚀剂分子数  $y$ , 来判定属于单分子或者多分子吸附, 计算出缓蚀剂分子在碳钢表面的吸附吉布斯自由能  $\Delta G_{\text{ads}}$ , 进一步研究该缓蚀剂的缓蚀机理。

以  $\ln c$  为横坐标,  $\ln[\theta/(1-\theta)]$  为纵坐标进行线性拟合, 如图 6 所示。根据拟合方程, 将相关动力学参数列于表 4。

根据图 6 得出, 在 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系中, 复配缓蚀剂在碳钢表面的吸附规律符合 El-Awady 动力学模型。得到加入丙氨酸和复配后的数据  $y$  值分别是 1.034 和 1.465, 说明丙氨酸单独加入腐蚀介质中, 在每个活性点位上只能吸附一个丙氨酸分子, 属于单分子层

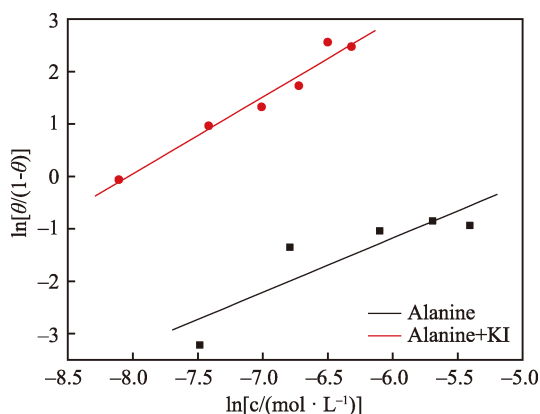


图 6 El-Awady 动力学模型  
Fig.6 El-Awady dynamics model

表 4 吸附平衡常数  $K_{\text{ads}}$  和热力学参数  $\Delta G_{\text{ads}}$   
Tab.4 Adsorption equilibrium constant  $K_{\text{ads}}$  and thermodynamic parameter  $\Delta G_{\text{ads}}$

Inhibitors	$y$	$K'$	$K_{\text{ads}}/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_{\text{ads}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
AP	1.034	152.8	129.3	-22.38
AP+KI	1.465	$1.292 \times 10^5$	3082	-30.37

吸附。当丙氨酸与碘化钾同时存在时, 缓蚀剂在碳钢表面吸附过程为一个活性点位上吸附了多个缓蚀剂分子, 吸附方式属于多分子层吸附。得到缓蚀剂复配前后的吸附平衡常数  $K_{\text{ads}}$  分别为 129.34 L/mol 和 3082.35 L/mol, 缓蚀剂复配后吸附平衡常数增大, 说明缓蚀剂与碳钢表面之间有吸附作用, 加入复配缓蚀剂后吸附作用更加剧烈。热力学参数所得  $\Delta G_{\text{ads}}$  均小于 0, 说明缓蚀剂在碳钢表面吸附自发进行。

$|\Delta G_{\text{ads}}| \leq 20 \text{ kJ/mol}$  时为物理吸附;  $20 \text{ kJ/mol} < |\Delta G_{\text{ads}}| < 40 \text{ kJ/mol}$  时, 同时存在物理吸附和化学吸附;  $|\Delta G_{\text{ads}}| \geq 40 \text{ kJ/mol}$  为化学吸附。试验得到的  $\Delta G_{\text{ads}}$  分别为 -22.38 kJ/mol 和 -30.37 kJ/mol, 说明缓蚀剂在碳钢表面存在物理吸附和化学吸附。加入丙氨酸后的  $|\Delta G_{\text{ads}}|$  接近 20 kJ/mol, 说明单独加入丙氨酸缓蚀剂, 缓蚀剂在碳钢表面以物理吸附为主; 加入复配缓蚀剂后, 以化学吸附为主, 更有效地减缓了碳钢的腐蚀。

## 2.5 缓蚀机理研究

试验和计算结果表明, 丙氨酸吸附在碳钢的带电表面, 对碳钢的腐蚀具有一定的抑制作用。在溶液中添加碘化钾, 可以大大提高缓蚀效率, 同时减少缓蚀剂的使用量。从缓蚀效率的变化趋势来看, 动力学吸附模型研究的结果与试验结果一致。

缓蚀机理如图 7 所示。在酸性溶液中, 丙氨酸分子中的氨基接受质子带有正电荷, 碳钢表面在溶液中具有净正电荷<sup>[36-37]</sup>。它首先吸附溶液中的阴离子, 如  $\text{SO}_4^{2-}$  或少量的  $\text{OH}^-$ 。丙氨酸阳离子可以与碳钢表面的  $\text{SO}_4^{2-}$  或少量的  $\text{OH}^-$  作用发生物理吸附 (静电作用), 同时丙氨酸分子中的杂原子 (N、O) 和碳钢表面未被占据的 3d 轨道之间的共用电子形成配位键, 发生化学吸附。因此, 在钢表面形成一层保护层, 以抑制酸腐蚀过程。添加碘化钾到含有丙氨酸的腐蚀介质中,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{I}^-$  和少量的  $\text{OH}^-$  可以吸附在碳钢表面。同时, 溶液中的溶解氧会氧化  $\text{I}^-$ , 从而产生  $\text{I}_2$ 。然后  $\text{I}_2$  与  $\text{I}^-$  迅速结合形成可溶的淡黄色  $\text{I}_3^-$ <sup>[38]</sup>。 $\text{I}_3^-$  的尺寸大于  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{OH}^-$ , 可以取代吸附的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{OH}^-$ , 并发挥连接缓蚀剂和碳钢表面的桥梁作用, 从而帮助丙氨酸吸附到碳钢表面, 提高丙氨酸在碳钢表面的覆盖率。此外, KI 在提高缓蚀效率的同时, 减少了丙氨酸的使用量, 在吸附过程中起着重要作用<sup>[39-40]</sup>。

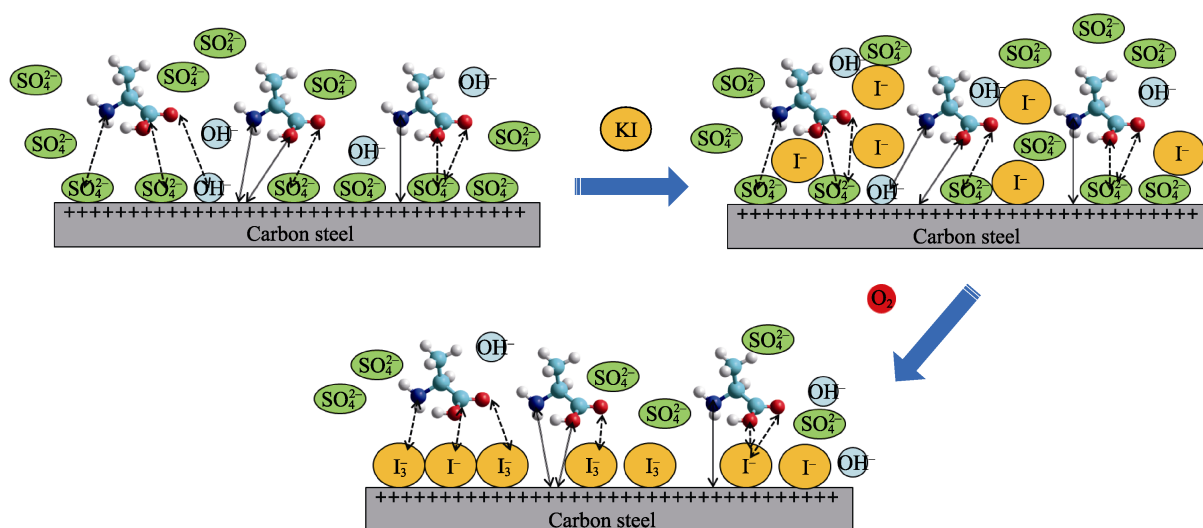


图 7 缓蚀机理示意图

Fig.7 Schema of the corrosion inhibition mechanism

### 3 结论

1) 丙氨酸具有一定的缓蚀效果, 随着丙氨酸含量的增加, 缓蚀效率增大, 当丙氨酸质量浓度在 300 mg/L 以上时, 缓蚀效率为 29%左右, 且不再随添加浓度的增加而提高。

2) 丙氨酸与碘化钾复配后, 随着碘化钾含量增加, 缓蚀效果更加明显, 缓蚀效率最大能达到 92%左右, 说明丙氨酸与碘化钾复配具有很好的协同效应。

3) 丙氨酸以及丙氨酸与碘化钾的复配缓蚀剂均属于混合型缓蚀剂, 在碳钢表面的吸附均满足 El-Awady 动力学模型, 反应自发进行, 吸附方式为物理吸附和化学吸附共同作用。

#### 参考文献:

- [1] HASAN R O, AHMED A, GHADAH H A, et al. Sulphonamides as corrosion inhibitor: Experimental and DFT studies[J]. Journal of molecular structure, 2017, 1138: 27-34.
- [2] OBOT I B, UMOREN S A, ANKAH N K. Pyrazine derivatives as green oil field corrosion inhibitors for steel[J]. Journal of molecular liquids, 2019, 277: 749-761.
- [3] ALI D, GHASEM B, BAHAM R. Potential of borage flower aqueous extract as an environmentally sustainable corrosion inhibitor for acid corrosion of mild steel: Electrochemical and theoretical studies[J]. Journal of molecular liquids, 2019, 277: 895-911.
- [4] ASKARI M, ALIOFKHAZRAEI M, GHAFARI S. Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines-A technical review[J]. Journal of natural gas science and engineering, 2018, 58: 92-114.
- [5] HU W, LI C, SHCHUKIN D G. Ceramic honeycomb-like alumina film as corrosion inhibitor carrier and mechanism analysis[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and

engineering aspects, 2018, 555: 237-245.

- [6] ZAHID A, PETROS G K. Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications[J]. Desalination, 2014, 335(1): 55-63.
- [7] WANG H C, ZHOU Y M, YAO Q Z, et al. Synthesis of fluorescent-tagged scale inhibitor and evaluation of its calcium carbonate precipitation performance[J]. Desalination, 2014, 340: 1-10.
- [8] SHAKKTHIVEL P, RAMESH D, SATHIYAMOORTHY R, et al. Water soluble copolymers for calcium carbonate and calcium sulphate scale control in cooling water systems [J]. Journal of applied polymer science, 2005, 96: 1451-1459.
- [9] AI-ROOMI Y M, KANEEZ F H. Application and evaluation of novel acrylic based CaSO<sub>4</sub> inhibitors[J]. Desalination, 2015, 355: 33-44.
- [10] HAMADI L, MANSOURI S, OULMI K. The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review [J]. Egyptian journal of petroleum, 2018, 27: 1157-1165.
- [11] 郭强强, 田会娟, 王丽红, 等. 氨基酸复配酸洗缓蚀剂的研究[J]. 表面技术, 2016, 45(7): 46-50.  
GUO Qiang-qiang, TIAN Hui-juan, WANG Li-hong, et al. Amino acid corrosion inhibitor in hydrochloric acid[J]. Surface technology, 2016, 45(7): 46-50.
- [12] AI-SABAGH A M, NASSER N M, EL-AZABAWY O E, et al. Corrosion inhibition behavior of new synthesized nonionic surfactants based on amino acid on carbon steel in acid media[J]. Journal of molecular liquids, 2016, 219: 1078-1088.
- [13] KAYA S, TUZUN B, KAYA C, et al. Determination of corrosion inhibition effects of amino acids: Quantum chemical and molecular dynamic simulation study[J]. Journal of the taiwan institute of chemical engineers, 2016, 58: 528-535.
- [14] 石文艳, 仓辉, 夏媛, 等. 5种氨基酸缓蚀机理的量子化学及分子动力学研究[J]. 盐城工学院学报(自然科学版), 2011, 24(2): 25-35.  
SHI Wen-yan, CANG Hui, XIA Yuan, et al. Quantum chemical and molecular dynamics studies on the corrosion



- inhibition mechanism of five kinds amino acids[J]. Journal of Yancheng Institute of Technology (Nature science edition), 2011, 24(2): 25-35.
- [15] MENDONCA G L F, COSTA S N, FREIRE V N, et al. Understanding the corrosion inhibition of carbon steel and of copper in sulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to the molecular modeling methods[J]. Corrosion science, 2017, 115: 41-55.
- [16] FAWZY A, ABDALLAH M, ZAAFARANY I A, et al. Thermodynamic, kinetic and mechanistic approach to the corrosion inhibition of carbon steel by new synthesized amino acids-based surfactants as green inhibitors in neutral and alkaline aqueous media[J]. Journal of molecular liquids, 2018, 265: 276-291.
- [17] 文家新, 刘云霞, 刘克建, 等. 六次 甲基四胺与羧甲基纤维素钠的缓蚀协同效应研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30: 601-606.
- WEN Jia-xin, LIU Yun-xia, LIU Ke-jian, et al. Synergistic corrosion inhibition effect of hexamethylenetetramine and carboxymethylcellulose sodium[J]. Corrosion science and protection technology, 2018, 30: 601-606.
- [18] HABIB A S, SALEH M A, REZA J, et al. Effect of amino acids and montmorillonite nanoparticles on improving the corrosion protection characteristics of hybrid sol-gel coating applied on AZ91 Mg alloy[J]. Materials chemistry and physics, 2019, 225: 298-308.
- [19] 黄文恒, 刘勇, 沈王庆, 等. 柑橘皮提取液在硫酸介质中缓蚀性能及复配研究[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(9): 7-12.
- HUANG Wen-heng, LIU Yong, SHEN Wang-qing, et al. Study on the corrosion inhibition of orange peel extract in sulfuric acid medium and its composite synergistic effect[J]. Plating and finishing, 2016, 38(9): 7-12.
- [20] 龚敏, 张豫, 郑兴文, 等. 硫酸介质中含硫氨基酸缓蚀性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(5): 341-347.
- GONG Min, ZHANG Yu, ZHENG Xing-wen, et al. Study of the sulfur-containing amino's structure and corrosion inhibition mechanism in  $H_2SO_4$ [J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2011, 31(5): 341-347.
- [21] DEYAB M A. Decyl glucoside as a corrosion inhibitor for magnesium-air battery[J]. Journal of power sources, 2016, 325(6): 98-103.
- [22] 郑兴文, 龚敏, 曾宪光, 等. L-苯丙氨酸对 Q235 钢在硫酸中的缓蚀作用[J]. 表面技术, 2012, 41(3): 33-36.
- ZHENG Xing-wen, GONG Min, ZENG Xian-guang, et al. Corrosion inhibition of L-phenylalanine for Q235 steel in sulfuric acid solutions[J]. Surface technology, 2012, 41(3): 33-36.
- [23] TIAN H, LI W, CAO K, et al. Potent inhibition of copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiadiazole derivatives[J]. Corrosion science, 2013, 73: 281-291.
- [24] WATTS J F, WOLSTENHOLME J. An introduction to surface analysis by XPS and AES[M]. UK: John Wiley and Sons Inc., 2003.
- [25] WAGNER C, RIGGS W M, DAVIS L E, et al. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[M]. US: Perkin-elmer corporation, physical electronics division, 1979.
- [26] KANG E T, NEOH K G, TAN K L. The intrinsic redox states in polypyrrole and polyaniline: A comparative study by XPS[J]. Surface and interface analysis, 1992, 19: 33-37.
- [27] LEBRINI M, LAGRENEE M, TRAISNEL M, et al. Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles: Electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies[J]. Applied surface science, 2007, 253: 9267-9276.
- [28] SCHICK A G, SUN Z. Spectroscopic characterization of sulfonyl chloride immobilization on silica[J]. Langmuir, 1994, 10: 3105-3110.
- [29] DEVAUX R, VOUAGNER D, DE BECDELIEVRE A M, et al. Electrochemical and surface studies of the ageing of passive layers grown on stainless steel in neutral chloride solution[J]. Corrosion science, 1994, 36: 171-186.
- [30] BENTISS F, TRAISNEL M, GENGEMBRE L, et al. Inhibition of acidic corrosion of mild steel by 3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole[J]. Applied surface science, 2000, 161: 194-202.
- [31] TEMESGHEN W, SHERWOOD P M A. Analytical utility of valence band X-ray photoelectron spectroscopy of iron and its oxides, with spectral interpretation by cluster and band structure calculations[J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2002, 373: 601-608.
- [32] PECH-CANUL M A, BARTOLO-PEREZ P. Inhibition effects of N-phosphono-methyl-glycine/ $Zn^{2+}$  mixtures on corrosion of steel in neutral chloride solutions[J]. Surface and coatings technology, 2004, 184: 133-140.
- [33] BOUANIS F Z, BENTISS F, TRAISNEL M, et al. Enhanced corrosion resistance properties of radio frequency cold plasma nitrided carbon steel: Gravimetric and electrochemical results[J]. Electrochimica acta, 2009, 54: 2371-2378.
- [34] MOURYA P, SINGH P, RASTOGI R B, et al. Inhibition of mild steel corrosion by 1,4,6-trimethyl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carbonitrile and synergistic effect of halide ion in 0.5 M  $H_2SO_4$ [J]. Applied surface science, 2016, 380: 141-150.
- [35] MAYAKRISHNAN P, SEUNG H K, NITHIYANANDHAM M, et al. Aster koraiensis as nontoxic corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2017, 52(3): 235-242.
- [36] KOKALJ A, PELJHAN S, FINSGAR M, et al. What determines the inhibition effectiveness of ATA, BTAH, and BTAOH corrosion inhibitors on copper?[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132: 16657-16668.
- [37] KOKALJ A. Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance[J]. Electrochimica acta, 2010, 56: 745-755.
- [38] LUKOMSKA A, SOBKOWSKI J. Potential of zero charge of monocrystalline copper electrodes in perchlorate solutions[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2004, 67: 95-102.
- [39] OGUZIE E E, ONUOHA G N, ONUCHUKWU A I. Inhibitory mechanism of mild steel corrosion in 2M sulphuric acid solution by methylene blue dye[J]. Materials chemistry and physics, 2004, 89: 305-311.
- [40] KHAMIS A, SAKHEH M M, AWAD M I, et al. Enhancing the inhibition action of cationic surfactant with sodium halides for mild steel in 0.5M  $H_2SO_4$ [J]. Corrosion science, 2013, 74: 83-91.