

2-巯基苯并咪唑与 L-半胱氨酸在 HCl 中 对 Q235 钢的协同缓蚀效应

刘倩, 刘金彦, 王佳, 种瑶

(内蒙古科技大学 化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要: **目的** 探究 2-巯基苯并咪唑 (MBI)、L-半胱氨酸 (L-cysteine) 以及两者的混合体系在 1 mol/L HCl 溶液中对 Q235 钢的缓蚀性能。**方法** 通过静态失重法、电化学阻抗谱以及极化曲线研究 MBI 与 L-cysteine 的最佳复配条件, 并借助原子力显微镜 (AFM) 以及 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析探究 MBI、L-cysteine 单独以及复配后在碳钢表面的作用机理。**结果** 当在 HCl 溶液中加入 5×10^{-3} mol/L 的 MBI 时, 缓蚀效率达到 88.01%, 而相同浓度下, L-cysteine 的缓蚀效率仅达 60.19%, 缓蚀作用有限。当 MBI 和 L-cysteine 复配时, 二者的混合体系在 HCl 介质中具有很好的缓蚀效果, 特别是当浓度为 1×10^{-3} mol/L、复配比为 9:1 时, 缓蚀效果达到最佳, 协同效应也最明显。电化学法所得结果和失重法保持一致, 且进一步表明 MBI 和 L-cysteine 的混合体系同时抑制腐蚀反应的阴、阳极过程, 其中抑制阴极的效果最显著。AFM 形貌图以及 XPS 谱图分别表明浸泡在含有 MBI-L-cysteine (浓度为 1×10^{-3} mol/L, 复配比为 9:1) 溶液中的 Q235 钢表面更加平整, MBI-L-cysteine 在 Q235 钢上通过吸附形成的保护膜可以显著增强 Q235 钢的耐酸性。**结论** MBI 与 L-cysteine (浓度为 1×10^{-3} mol/L, 复配比为 9:1) 在 1 mol/L HCl 溶液中对 Q235 钢有显著的协同缓蚀性能, 但协同效应会随着 L-cysteine 的增多而逐渐消失。

关键词: 缓蚀剂; 协同缓蚀效应; Q235 钢; 2-巯基苯并咪唑; L-半胱氨酸; 电化学

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)10-0250-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.10.026



扫码查看文章讲解

Synergistic Inhibition Effect of 2-Mercaptobenzimidazole and L-cysteine on Q235 Steel in HCl

LIU Qian, LIU Jin-yan, WANG Jia, CHONG Yao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science and
Technology, Inner Mongolia Baotou 014010, China)

ABSTRACT: Adding corrosion inhibitor is the most effective measure to protect metal surface from corrosion in acidic

收稿日期: 2021-09-02; 修订日期: 2021-11-27

Received: 2021-09-02; Revised: 2021-11-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21463016)

Fund: National Natural Science Foundation of China (21463016)

作者简介: 刘倩 (1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究为金属的腐蚀与防护。

Biography: LIU Qian (1995-), Female, Postgraduate, Research focus: corrosion and protection of metals.

通讯作者: 刘金彦 (1974—), 女, 博士, 教授, 主要研究为金属的腐蚀与防护。

Corresponding author: LIU Jin-yan (1974-), Female, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and protection of metals.

引文格式: 刘倩, 刘金彦, 王佳, 等. 2-巯基苯并咪唑与 L-半胱氨酸在 HCl 中对 Q235 钢的协同缓蚀效应[J]. 表面技术, 2022, 51(10): 250-259.

LIU Qian, LIU Jin-yan, WANG Jia, et al. Synergistic Inhibition Effect of 2-Mercaptobenzimidazole and L-cysteine on Q235 Steel in HCl[J]. Surface Technology, 2022, 51(10): 250-259.

environment, which has the advantages of low cost, simple operation and high efficiency. This paper studies the corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole (MBI), L-cysteine and their mixtures on Q235 steel in 1 mol/L HCl solution, the optimal mixing conditions between MBI and L-cysteine is investigated by static weight loss method, electrochemical impedance spectroscopy and polarization curve. The corrosion inhibition mechanism of MBI and L-cysteine on the surface of carbon steel is further analyzed by atomic force microscope (AFM) and X-ray photoelectron spectrometer (XPS).

The Q235 carbon steel samples that cut by a molybdenum wire cutter into 20 mm×30 mm×3 mm and 10 mm×10 mm×3 mm are polished by 120#, 240#, 400#, 600#, 800# metallographic sandpaper, then by 1 200# to a mirror-smooth surface under running water. After that, rinse the metal sample with distilled water, anhydrous ethanol, acetone and dry it with cold wind. In the static weight loss experiment, soak the samples (20 mm×30 mm×3 mm) in HCl solutions without and with corrosion inhibitors for 24 hours at temperature of 30 °C. After that, the removed samples are scrubbed, dry and weigh. The experimental data obtained by this method are used to calculate the inhibition efficiency. The results show when MBI is used alone at a concentration of 5×10^{-3} mol/L, the corrosion inhibition efficiency reaches 88.21%, while at the same concentration, the corrosion inhibition efficiency of L-cysteine is only 60.12%. It is worth noting that when L-cysteine is added to HCl solution containing MBI, the inhibition efficiency will increase significantly, especially when the concentration is 1×10^{-3} mol/L and the compound ratio is 9 : 1, the corrosion inhibition efficiency reaches the best (95.84%), i.e the corrosion inhibition efficiency of MBI-L-cysteine at a concentration which is lower than the optimal concentration of MBI or L-cysteine used alone, is higher than their respective best corrosion inhibition efficiency. In addition, the synergy effect between MBI and L-cysteine is the most obvious.

The electrochemical tests including electrochemical impedance method and potentiodynamic polarization curve method are carried out on the electrochemical work station. The results are consistent with weightlessness method, and further indicates that the mixture of 2-mercaptobenzimidazole and L-cysteine simultaneously are mixed type corrosion inhibitor that predominant cathodic control over the reaction. AFM topography and XPS spectrum respectively show the surface of Q235 immersed in solution containing MBI-L-cysteine (concentration are 1×10^{-3} mol/L, compound ratio is 9 : 1) is relatively smoother, and the protective film formed by them on Q235 steel through adsorption can significantly enhance the acid resistance of Q235 steel.

MBI and L-cysteine (concentration is 1×10^{-3} mol/L and the compound ratio is 9 : 1) have significant synergistic corrosion inhibition performance for Q235 steel in 1 mol/L HCl solution. Their synergistic inhibition mechanism is as follows: when MBI is used alone, the corrosion inhibitor film has defects due to the limitation of the molecular structure, when L-cysteine is used in combination with MBI, L-cysteine can fully fill the defects of the MBI film because its molecules have features with smaller steric hindrance, so that the composite corrosion inhibitor film is more dense. Whereas as the amount of L-cysteine in the mixed system increases, the synergistic effect will gradually disappear.

KEY WORDS: corrosion inhibitor; synergistic inhibition effect; Q235 steel; 2-mercaptobenzimidazole; L-cysteine; electrochemistry

Q235 钢作为一种低碳钢, 由于其较好的使用性能而成为制造工业设备常用的结构性材料^[1]。然而, 它在应用过程中会受到所处环境的温度与湿度以及环境中存在的各种离子的影响, 导致表面产生铁锈等腐蚀产物与污垢, 所以必须定期使用酸性溶液进行除垢, 其中盐酸 (HCl) 就是常用的酸洗溶液之一^[2]。但是, Q235 钢在酸洗过程中会被酸洗溶液腐蚀, 给社会生产和经济发展带来很大的危害, 因此, 在酸性溶液中应该对 Q235 钢表面采取一定的预处理, 如原位生长法^[3]和表面涂覆^[4]来抑制其腐蚀。但是, 这些方法成本很高, 操作起来也较复杂, 受限较多, 而在酸性溶液中添加缓蚀剂是一种成本较低、操作简单、效率较高的保护金属表面在酸性环境中不受腐蚀的有效措施, 因此缓蚀剂的探究具有重要的现实意义。

相对于含有 P、Cr、Mo 等具有污染性的无机缓

蚀剂, 部分环境友好、污染较小的有机缓蚀剂逐渐成为近年来的研究热点, 如 N 杂型缓蚀剂 (包括咪唑型、吡啶型等) 以及 S 杂型缓蚀剂 (包括巯基型、硫脲型等)^[5]。这些缓蚀剂以化学吸附或者物理吸附的方式在金属的表面排列组成一层或多层保护膜, 覆盖金属的反应活性位点, 抑制金属表面的阴极或阳极反应, 从而有效提高其耐蚀性。研究表明, 含有 N 原子和芳香环的苯并咪唑类有机物对 Q235 钢在 HCl 中的腐蚀有较好的抑制作用^[6-7], 其中 2-巯基苯并咪唑 (MBI) 既具有 S 杂型缓蚀剂的结构性质又具有 N 杂型缓蚀剂的结构性质, 与只包含 S 或 N 的化合物相比, 吸附位点较多, 能更好地与金属表面结合。张军等^[8]研究表明, 0.50 g/L 的 MBI 对 Q235 钢在 HCl 介质中具有一定的缓蚀效果。

氨基酸类缓蚀剂的结构相对于其他缓蚀剂比较

特殊,其分子骨架中不仅包含呈碱性的氨基基团,同时还包含呈酸性的羧基基团,并且来源广泛,通常将蛋白质水解即可获得,同时氨基酸很容易降解,对环境比较友好,属于典型的绿色有机物,此外它在缓蚀方面的应用已取得一定的成就^[9]。其中 L-半胱氨酸是一种生物体内常见的氨基酸,郭英等^[10]研究发现 1×10^{-2} mol/L 的 L-半胱氨酸通过“覆盖效应”可以保护 HCl 中的碳钢。

值得注意的是 MBI 与 L-半胱氨酸单独使用时虽然对金属有保护作用,但用量较大,而具有协同效应的缓蚀剂相比于单一缓蚀剂,不仅能有效阻碍 Q235 钢的腐蚀,而且能够减少所需缓蚀剂的用量,从而降低经济成本,近年来引起众多研究人员的高度关注。据任晓光等^[11]报道 MBI 与十六烷基三甲基溴化铵和硫脲在 HCl 介质中均存在明显的协同缓蚀效应,不仅缓蚀剂的用量明显降低,而且缓蚀效率显著提高。郭强强等^[12]研究发现将 L-半胱氨酸与抗坏血酸、KI 三元正交复配后,在缓蚀效率明显上升的情况下,所用试剂的量也有所下降。然而目前有关 MBI 与氨基酸类缓蚀剂缓蚀协同效应的研究较少,为了进一步探究 2-巯基苯并咪唑与 L-半胱氨酸的缓蚀性能,以及在降低成本的基础上提升缓蚀效果,将它们之间进行复配,并通过失重法、电化学法及 AFM、XPS 表征手段,研究它们对 Q235 钢在 1 mol/L HCl 溶液中的协同缓蚀效应,同时阐述协同机理。

1 材料和方法

1.1 材料

本文所用金属材料为 Q235 钢,它具体的化学成分见表 1^[12]。所有金属样品都依次由不同规格的金相砂纸即 120#、240#、400#、600#以及 800#进行打磨,最后在流动水中使用规格为 1200#的金相砂纸将样品进行打磨,使其表面趋于平整光滑。

表 1 Q235 钢的化学成分
Tab.1 Chemical composition of Q235 steel

wt. %					
C	Si	Mn	S	P	Fe
0.18	0.23	0.45	0.02	0.01	Re

试验所用试剂: 2-巯基苯并咪唑 (MBI, 图 1a)、L-半胱氨酸 (L-cysteine, 图 1b)、丙酮, 环氧树脂以及乙二胺, 均采购于上海 Aladdin 试剂公司, 无水乙醇采购于天津永晟精细化工公司。

1.2 静态失重法

首先取出经过抛光打磨后的金属样品 (20 mm×30 mm×3 mm), 用无水乙醇、丙酮依次冲洗, 吹干, 再用天平进行称量, 最后将金属样品在不含缓蚀剂和

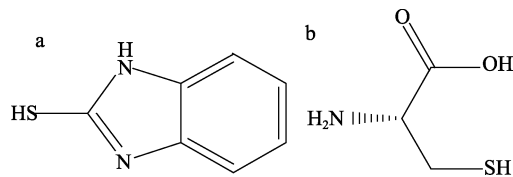


图 1 MBI (a) 和 L-cysteine (b) 的结构式
Fig.1 Chemical structure of MBI (a) and L-cysteine (b)

含缓蚀剂的 HCl 溶液中浸泡 24 h, 用恒温水浴锅保持温度为 30 °C。之后, 将浸泡好的样品取出用无水乙醇擦拭, 经过冷风干燥后用天平称量。金属试样的腐蚀速率 (v)、缓蚀效率 η_1 以及协同系数 S 分别由公式 (1) — (3) 计算得出^[11,13]。

$$v = \frac{\Delta W}{At} \quad (1)$$

式中: v 代表腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; ΔW 为金属样品在浸泡前后质量的差值, g ; A 为金属样品的表面积, m^2 ; t 为样品浸泡的时间, h 。

$$\eta_1 = \frac{v_0 - v'}{v_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: v_0 与 v' 分别为未加缓蚀剂和加入缓蚀剂后样品的腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

$$S = \frac{1 - \eta_A - \eta_B + \eta_{AB}}{1 - \eta_{AB}} \quad (3)$$

式中: η_A 、 η_B 、 η_{AB} 分别为 MBI、L-cysteine 以及 MBI-L-cysteine 的缓蚀效率。

1.3 电化学法

在 Autolab302N 型电化学工作站分别进行电化学阻抗谱的测试以及动电位极化曲线的测试。本文采用常规的三电极装置: 将饱和甘汞电极作为参比电极; 铂 (Pt) 电极作为辅助电极 (对电极); 将经过抛光、铜丝焊接以及环氧树脂和乙二胺 (EDA) 封装之后的 Q235 钢 (10 mm×10 mm×3 mm) 作为工作电极。

1) 电化学阻抗谱法。将仪器的扫描频率区间设置成 $10^5 \sim 0.01$ Hz, 同时其开路电压扰动信号设为 10 mV, 将测试所得参数代入公式 (4) 可以得到缓蚀效率 η_2 , 见式 (4)^[13]。

$$\eta_2 = \left(1 - \frac{R_{ct}^0}{R_{ct}} \right) \times 100\% \quad (4)$$

式中: R_{ct}^0 和 R_{ct} 分别为不含和含有缓蚀剂的样品的电荷转移电阻, $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

2) 动电位极化曲线法。将仪器的扫描速率设置成 0.5 mV/s, 电位变化区间设为 -250~300 mV。缓蚀效率 η_3 和缓蚀剂的阳、阴极作用系数分别通过公式 (5) — (7) 计算得出^[13-14]。

$$\eta_3 = \left(1 - \frac{J_{\text{corr}}}{J_{\text{corr}}^0} \right) \times 100\% \quad (5)$$

$$f_a = J_{\text{corr}} / \{J_{\text{corr}}^0 \exp [(E_{\text{corr}}^0 - E_{\text{corr}}) / \beta_a]\} \quad (6)$$

$$f_c = J_{\text{corr}} / \{J_{\text{corr}}^0 \exp [(E_{\text{corr}} - E_{\text{corr}}^0) / \beta_c]\} \quad (7)$$

式中: J_{corr}^0 、 J_{corr} 分别为不含和含有缓蚀剂的金属样品的腐蚀电流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; f_a 、 f_c 分别用来代表 Q235 钢片在 HCl 中阳极金属溶解反应的作用系数以及阴极析氢反应的作用系数; E_{corr}^0 、 E_{corr} 分别为不含和含有缓蚀剂的金属样品的腐蚀电位, mV; β_a 和 β_c 分别代表阳、阴极反应的 Tafel 斜率。

1.4 表面分析

采用原子力显微镜 (Bruker Dimension Icon 型) 对在无缓蚀剂和含缓蚀剂溶液中浸泡 24 h 的 Q235 钢试样表面进行检测, 分析碳钢表面的变化, 并利用 X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB250XI 型) 对相应金属样品表面的化学元素组成进行分析。

2 结果与讨论

2.1 静态失重法

图 2a 展示了静态失重法测定 30 °C 下 MBI 和 L-cysteine 对 Q235 钢单独作用时缓蚀性能的结果。可以看出, 当在 HCl 溶液中单独加入 MBI 时, η_i 随着 MBI 浓度的增大而增大, 当浓度为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时 η_i 达到最大, 为 88.01%。同样当在腐蚀溶液中单独加入 L-cysteine 时, 随着 L-cysteine 浓度的上升, η_i 也逐渐变大, 当 L-cysteine 的浓度增大到 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时 η_i 达到最大, 为 60.19%。从以上结果可以看出, 虽然缓蚀剂浓度为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时 MBI 的缓蚀效果较好, 但用量较大, 成本也较高, 而 L-cysteine 单独作用时缓蚀效果有限且用量较大, 因此考虑将 MBI 与 L-cysteine 进行复配以降低缓蚀剂的用量同时实现保护金属的目的。

MBI 和 L-cysteine 在等浓度 (1×10^{-4} 、 5×10^{-4} 、 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 不同复配比 (9 : 1、7 : 3、5 : 5、3 :

7、1 : 9) 下对 Q235 钢的静态失重数据如图 2b 所示。当浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, 与其他浓度相比, 缓蚀效果最好, 而与该浓度下单独使用缓蚀剂相比, 当复配比为 MBI : L-cysteine=9 : 1、7 : 3、5 : 5 时, MBI-L-cysteine 对碳钢的腐蚀抑制作用显著增强, 尤其当复配比为 9 : 1 时, 缓蚀效果最好, η_i 达到 95.84%。这表明此时 MBI 与 L-cysteine 有较好的协同作用, Q235 钢表面被一层更为致密的保护膜所覆盖, 使得电极表面与腐蚀介质的接触面积有所减小, 从而可以降低碳钢被腐蚀介质侵蚀的概率。

2.2 电化学阻抗法

通过电化学方法进一步探究了 30 °C 下 MBI 和 L-cysteine 在浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时不同复配比下的协同缓蚀机理, 测试结果见图 3。从图 3a 可以发现, 随着缓蚀剂的加入, 阻抗谱的形状并未发生明显的变化, 说明缓蚀剂是以吸附的方式在碳钢表面形成保护层来保护金属, 它的加入并未改变腐蚀反应的机理^[15]。同时, 从 Nyquist 图可以看出, 与单独使用缓蚀剂相比, 加入复配缓蚀剂 MBI-L-cysteine (复配比为 MBI : L-cysteine=9 : 1、7 : 3、5 : 5), 阻抗弧的半径显著增加, 特别是当复配体积为 9 : 1 时, 半径达到最大, 这意味着此时的缓蚀剂对腐蚀介质和碳钢之间的电荷转移阻碍作用最强。Bode 图、相位角图与 Nyquist 图趋势一致, 复配体积为 9 : 1 时, 图 3b 中阻抗模的绝对值 ($|Z|$) 最大, 图 3c 中相位角的峰值变得最高最宽, 这表明此时 Q235 钢上的吸附膜趋于完整, 可以有效地阻挡溶液中腐蚀离子对 Q235 钢的侵蚀^[16]。

通过电化学等效电路 (图 4) 得到的参数如表 2 所示。表中的 R_s 与 R_{ct} 均表示电阻, 前者代表溶液电阻, 后者代表电荷转移电阻, 而 CPE_{dl} 用来表示常相角元件 (用来弥补电极表面结构的不均匀性所带来的“弥散效应”) ^[16-17], S 用来表示协同系数。从表 2 可以观察到 R_s 值变化不太大, 且相较于 R_{ct} 可以忽略

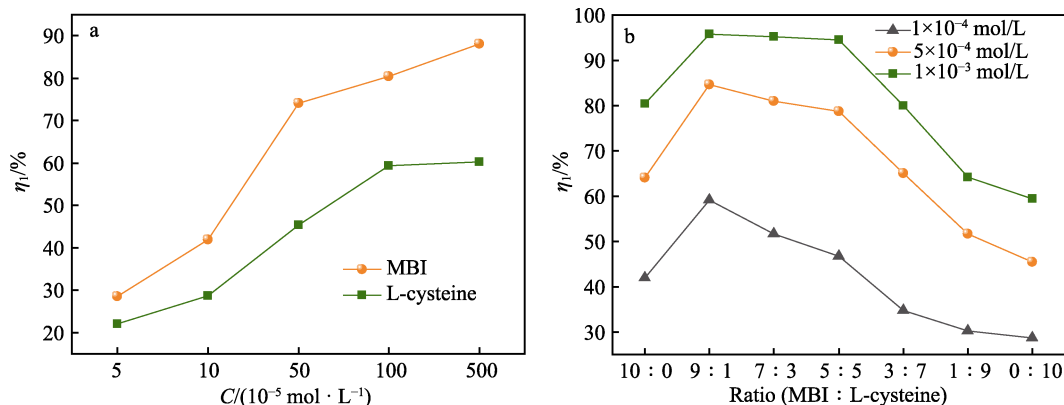


图 2 单独 MBI、L-cysteine (a) 以及 MBI-L-cysteine (b) 的缓蚀效率
Fig.2 Corrosion inhibition efficiency of alone MBI, L-cysteine (a) and MBI-L-cysteine (b)

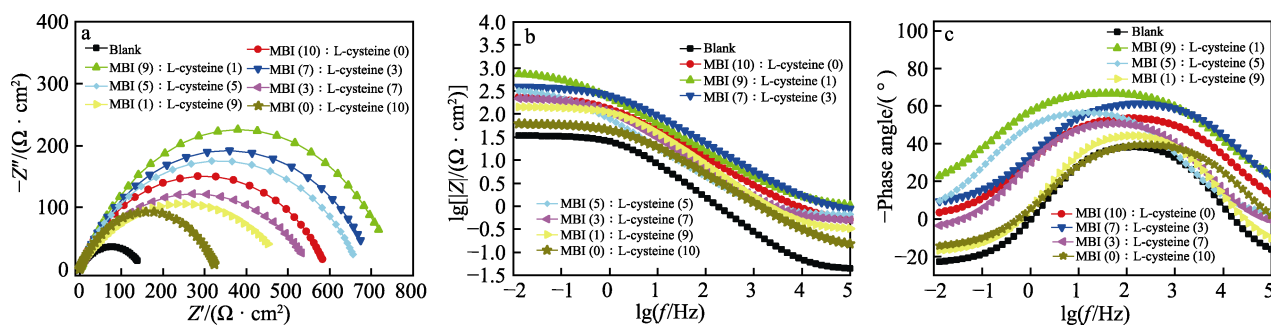


图3 MBI与L-cysteine在等浓度(1×10^{-3} mol/L)不同复配比下对Q235钢的Nyquist图(a)、Bode图(b)、相位角图(c)

Fig.3 Nyquist plots (a), Bode plots (b), phase angle plots (c) for Q235 steel with equal concentration (1×10^{-3} mol/L) and different volumes of MBI and L-cysteine

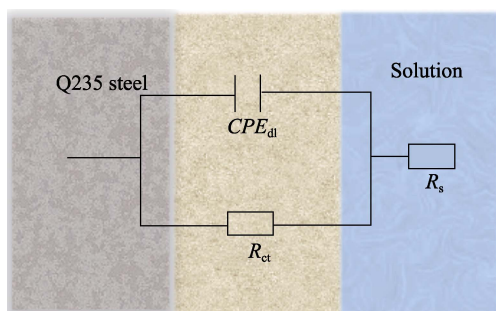


图4 等效电路图

Fig.4 Electrochemical equivalent circuit

不计,表明所研究的缓蚀剂主要是通过改变电荷转移电阻来达到缓蚀的目的^[18]。显然,相对于空白组(未加缓蚀剂),加入缓蚀剂后溶液的 R_{ct} 都增大,说明缓蚀剂的加入提高了腐蚀反应的活化能,铁离子从铁表面进入到HCl溶液中需要克服更大的能垒。而 CPE_{dl} 值均显著减小,这可以解释为碳钢表面介电常数较大的 H_2O 分子被试验所研究的介电常数较小的缓蚀剂分子所驱替,缓蚀剂在碳钢表面形成的保护膜变得更紧密,从而增加了双电层的厚度^[19]。同时可以看出,复配比为MBI:L-cysteine=9:1、7:3、5:5时,MBI-L-cysteine拥有较大的 R_{ct} 值和更小的 CPE_{dl} 值,且 S 均大于1,特别是复配比例为9:1时, R_{ct} 达到最大值,为 $2\,501.15\,\Omega \cdot cm^2$, CPE_{dl} 达到最小值,

为 $1.386\,4 \times 10^{-4}\,\mu F/cm^2$, η_2 达到了96.83%,超过了单独使用MBI或L-cysteine时的最佳效果,且此时 S 最大,为2.36,表明MBI与L-cysteine在抑制Q235钢被1 mol/L HCl腐蚀的方面存在显著的协同作用。

2.3 动电位极化曲线法

图5为利用动电位极化曲线法测定得到的30℃下MBI和L-cysteine在浓度为 1×10^{-3} mol/L时不同复配比下的极化曲线,测试所对应的参数见表3。在表中 E_{corr} 表示腐蚀电位, J_{corr} 表示腐蚀电流的密度, β_a 、 β_c 分别表示研究中阳、阴极反应的Tafel斜率,而 f_a 、 f_c 分别用来表示阳极金属溶解反应的作用系数以及阴极析氢反应的作用系数。分析图5与表3中的结果可知,添加缓蚀剂后,阳、阴极极化曲线的形状未发生明显变化,说明阳极、阴极的反应依然受到电荷转移的控制,缓蚀剂的加入没有改变电极反应的动力学特征^[18]。相对于空白组,缓蚀剂的加入显著降低了 J_{corr} ,且复配后体积比为MB:L-cysteine=9:1、7:3、5:5的MBI-L-cysteine拥有更小的 J_{corr} ,以及大于1的协同系数 S ,特别是当复配比为9:1时, J_{corr} 达到最小值,为 $5.36\,\mu A/cm^2$, η_3 达到了97.47%, S 为2.64,说明此时MBI与L-cysteine有较好的协同作用,可有效阻碍金属被侵蚀。添加缓蚀剂后, E_{corr} 先负移又逐渐正移,且其最大移动幅值未超过85 mV,这

表2 MBI与L-cysteine在等浓度(1×10^{-3} mol/L)不同复配比下对Q235钢在HCl溶液中电化学阻抗拟合参数
Tab.2 EIS parameters for Q235 steel with equal concentration (1×10^{-3} mol/L) and different volumes of MBI and L-cysteine

Ratio	$R_s/(\Omega \cdot cm^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot cm^{-2})$	$CPE_{dl}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$\eta_2/\%$	S
Blank	14.01	104.14	$2.811\,6 \times 10^{-3}$	—	—
MBI(10):L-cysteine(0)	10.17	554.23	$5.749\,1 \times 10^{-4}$	81.21	—
MBI(9):L-cysteine(1)	5.69	2 501.15	$1.386\,4 \times 10^{-4}$	96.83	2.36
MBI(7):L-cysteine(3)	5.89	2 134.02	$4.749\,4 \times 10^{-4}$	95.12	1.54
MBI(5):L-cysteine(5)	7.46	1 798.61	$5.111\,4 \times 10^{-4}$	94.12	1.27
MBI(3):L-cysteine(7)	8.47	524.37	$1.217\,9 \times 10^{-3}$	80.14	0.34
MBI(1):L-cysteine(9)	9.16	299.85	$1.608\,4 \times 10^{-3}$	65.27	0.22
MBI(0):L-cysteine(10)	8.98	261.13	$2.500\,9 \times 10^{-3}$	60.12	—

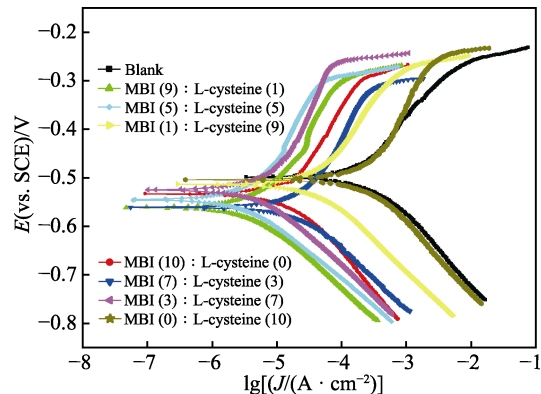


图 5 MBI 与 L-cysteine 在等浓度 (1×10^{-3} mol/L) 不同复配比下对 Q235 钢在 HCl 溶液中的动电位极化曲线
Fig.5 Polarization curves of Q235 steel with equal concentration (1×10^{-3} mol/L) and different volumes of MBI and L-cysteine

说明 MBI-L-cysteine 可以同时抑制研究中阳、阴极的反应^[20]。从作用系数来看, f_a 以及 f_c 均小于 1, 进一步证明该缓蚀剂可同时抑制 Q235 钢在 HCl 溶液中阳极的金属氧化以及阴极的 H^+ 还原过程^[14]。同时从 Tafel 斜率可以看出, β_c 比 β_a 降低得更加明显, 因此可将 MBI-L-cysteine 归为阴极抑制为主的混合型缓蚀剂^[21]。

2.4 AFM 分析

通过原子力显微镜观察到, 30 ℃ 下浸泡前的 Q235 钢以及浸泡在空白溶液中、添加 1×10^{-3} mol/L MBI 的 HCl 溶液中、含有 1×10^{-3} mol/L L-cysteine 的 HCl 溶液以及混有浓度为 1×10^{-3} mol/L, 复配比为 9 : 1 的 MBI-L-cysteine 的 HCl 溶液中 Q235 钢表面的腐蚀情况如图 6 所示。从图 6a 可以看出, 未被浸泡的碳钢表面较为光滑平整, 此时平均粗糙度为 10.07 nm。

表 3 MBI 和 L-cysteine 在等浓度 (1×10^{-3} mol/L) 不同复配比下对 Q235 钢在 HCl 溶液中的极化拟合参数
Tab.3 Polarization parameters for Q235 steel with equal concentration (1×10^{-3} mol/L) and different volumes of MBI and L-cysteine

$C/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\beta_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	f_a	f_c	$\eta_3/\%$	S
Blank	-491.51	212.10	276.76	786.53	—	—	—	—
MBI(10) : L-cysteine(0)	-514.64	35.59	123.53	140.73	0.14	0.20	83.21	—
MBI(9) : L-cysteine(1)	-561.48	5.36	89.80	109.64	0.01	0.05	97.47	2.64
MBI(7) : L-cysteine(3)	-530.47	6.76	95.27	111.49	0.02	0.05	96.81	2.09
MBI(5) : L-cysteine(5)	-523.94	13.28	103.05	128.01	0.05	0.09	93.74	1.07
MBI(3) : L-cysteine(7)	-510.83	43.97	148.04	153.02	0.18	0.24	79.26	0.32
MBI(1) : L-cysteine(9)	-507.97	72.73	147.11	250.09	0.31	0.37	65.71	0.19
MBI(0) : L-cysteine(10)	-503.54	84.33	185.36	446.27	0.37	0.41	60.24	—

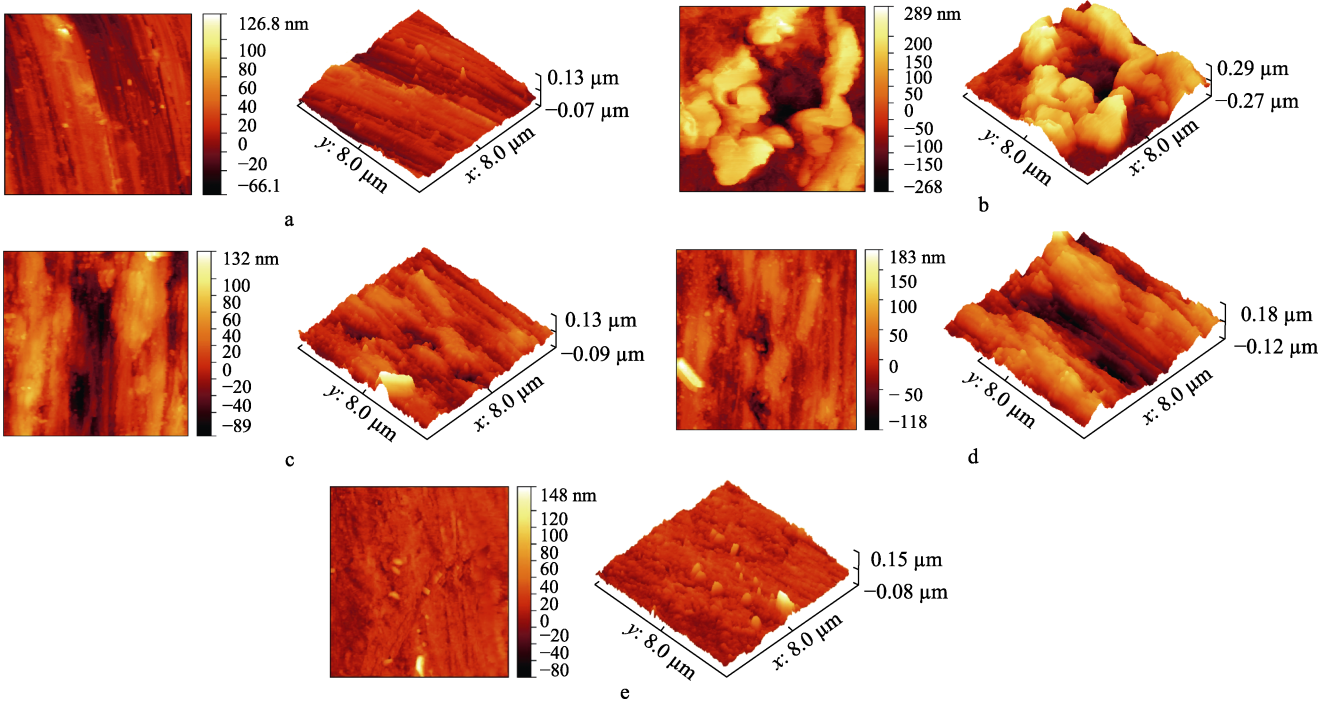


图 6 Q235 钢的 AFM 形貌
Fig.6 AFM micrographs of Q235 steel

Fe 的腐蚀产物的峰强度明显降低, 表明该浓度下 MBI 能较好地保护金属, 减少腐蚀现象的发生。而 C 元素中 284.31、285.30、287.81 eV 分别对应 MBI 分子中的 $C=C/C-C/C-H$ 、 $C-N$ 、 $C=N/C-S$ ^[24-25], 表明 MBI 能够有效在金属表面形成吸附层。Cl 元素中代表氯化盐的峰强度相对于图 7a 有所降低, 进一步表明 MBI 的缓蚀效果较好。

图 7c 显示了添加 1×10^{-3} mol/L L-cysteine 的 HCl 溶液中样品的 XPS 谱图。Fe 的谱图与图 7b 中没有明显的变化, 但对应的 Fe 的腐蚀产物的峰强度低于图 7a、高于图 7b, 表明 1×10^{-3} mol/L 的 L-cysteine 在一定程度上可以保护金属但保护力度不如 MBI。C 元素中, 284.42、285.29、288.18 eV 分别对应 L-cysteine 分子的 $C-C$ 、 $C-N/C-O/C-S$ 、 $C=O$ ^[13,26], 说明该缓蚀剂能很好地吸附在金属表面形成保护膜。Cl 元素中的 2 个峰仍体现了碳钢表面氯化盐的存在, 强度相比于未添加缓蚀剂的明显下降, 但比添加 MBI 的要高, 说明加入 L-cysteine 虽然会在一定程度上提高碳钢的耐腐蚀性但效果有限。

图 7d 显示的是添加了按照最佳条件复配 (浓度为 1×10^{-3} mol/L, 复配比为 9 : 1) 后 MBI-L-cysteine 的 HCl 溶液中样品的 XPS 谱图。对于 Fe 元素, 代表 Fe 的腐蚀产物的峰强度明显降低, 并且出现了代表 Fe^0 的峰 (706.35 eV)^[27], 这表明相对于单一缓蚀剂, 复配后的缓蚀剂 MBI-L-cysteine 对金属具有更好的保护作用, 可以在金属表面排列组成更为紧密的保护层, MBI 与 L-cysteine 的协同效应明显, 而 C 元素中 284.35、285.50、287.98 eV 分别对应 $C-C/C=C/C-H$ 、 $C-N/C-O/C-S$ 、 $C=N/C=O$, 表明 MBI 和 L-cysteine 都参与了保护膜的形。Cl 元素中代表氯

化盐的峰强度相对于单独缓蚀剂作用时显著降低, 进一步证实 MBI 与 L-cysteine 具有很好的协同作用, 可以使得形成的吸附膜更为致密。

3 缓蚀机理分析

从以上结果可以看出, MBI-L-cysteine 在一定条件下缓蚀效果优于它们单独使用的效果, 说明 MBI 与 L-cysteine 分子具有协同吸附的作用。其缓蚀机理如下所述, HCl 溶液中, 质子化的 MBI 分子通过 Cl^- 的“桥联作用”与碳钢表面发生静电吸引从而取代了腐蚀介质^[28], 伴随物理吸附的发生, MBI 分子中的 N、S 杂原子以及 π 电子在碳钢表面发生化学吸附, 使得 MBI 进一步牢固吸附在碳钢表面。由于 MBI 分子的空间位阻较小, 形成的膜不够致密, 加入低浓度的 L-cysteine 后, L-cysteine 分子可以通过物理吸附 (静电吸引) 以及化学吸附 (N、S、O 杂原子以及不饱和键) 在碳钢表面未被覆盖的活性位点上填补较为疏松的 MBI 膜, 使其变得更加紧密, 同时膜的厚度也大大增加。此时 MBI 与 L-cysteine 具有较好的协同缓蚀效应。

进一步增加 L-cysteine 的量, 2 种缓蚀剂分子间的竞争吸附加剧, L-cysteine 分子与 MBI 分子间的库仑斥力也将增大, 使得原本吸附在碳钢表面的 MBI 分子间相互拥挤、碰撞, 一部分 MBI 分子被 L-cysteine 分子取代并在碳钢表面发生重新排列, 导致溶液中的腐蚀介质通过分子间的空隙与碳钢发生直接接触, 同时碳钢上的 MBI 吸附量减少, 在这种情况下, 由于 L-cysteine 的抑制作用比 MBI 弱, 因此整体对碳钢的抑制作用减弱, MBI 与 L-cysteine 协同作用下降, 缓蚀效果降低。吸附模型如图 8 所示。

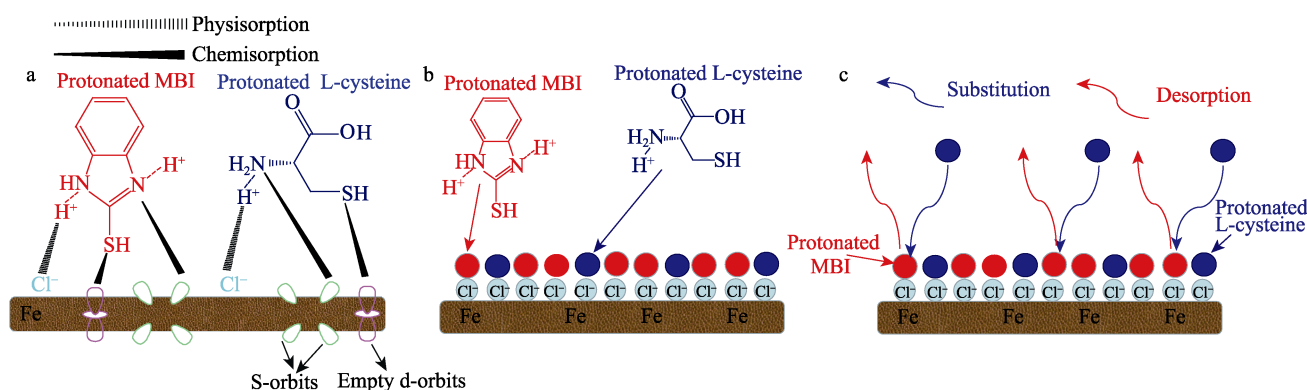


图 8 MBI 与 L-cysteine 在 Q235 钢上单独吸附 (a)、协同吸附 (b)、竞争吸附 (c) 模型图

Fig.8 Model diagrams of single adsorption (a), cooperative adsorption (b) and competitive adsorption (c) of MBI and L-cysteine on Q235 steel

4 结论

1) 由失重法结果可知, 当 MBI 与 L-cysteine 在等浓度 (1×10^{-3} mol/L)、复配比为 MBI : L-cysteine =

9 : 1、7 : 3、5 : 5 时, 对 Q235 钢在 1 mol/L 的 HCl 腐蚀溶液中有明显的协同效应, 尤其当复配比为 9 : 1 时, 协同缓蚀效果最好, 缓蚀效率达到 95.84%, 但是进一步增大 L-cysteine 的量, MBI-L-cysteine 的缓蚀效果会下降, 协同作用逐渐消失。

2) 电化学法表明, MBI 与 L-cysteine 复配的最佳条件是浓度为 1×10^{-3} mol/L, 复配比为 MBI : L-cysteine=9 : 1, 结果与失重法一致, 且进一步表明 MBI-L-cysteine 是以阴极为主的混合型缓蚀剂。

3) AFM 和 XPS 分析表明 MBI 单独作用时, 形成的膜不够致密, 碳钢表面不够平整, 腐蚀产物较多, 当与 L-cysteine 按浓度为 1×10^{-3} mol/L、复配比为 MBI : L-cysteine=9 : 1 的条件复配后, L-cysteine 会在碳钢表面未被覆盖的活性位点上填补疏松的 MBI 膜, 使膜变得更紧密, 从而更好地保护碳钢。

参考文献:

- [1] AHAMAD I, QURASHI M A. Bis (Benzimidazol-2-Yl) Disulphide: An Efficient Water Soluble Inhibitor for Corrosion of Mild Steel in Acid Media[J]. Corrosion Science, 2009, 51(9): 2006-2013.
- [2] 郭睿, 李云鹏, 土瑞香, 等. 3-丁基-5,5-二甲基海因咪唑季铵盐对 HCl 溶液中 Q235 钢的缓蚀性能[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(5): 1018-1025.
GUO Rui, LI Yun-peng, TU Rui-xiang, et al. Corrosion Inhibition of 3-Butyl-5, 5-Dimethylhydantoin Imidazole Ammonium Salt on Q235 Steel in HCl Solution[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2018, 39(5): 1018-1025.
- [3] YE Xiao-hui, LIN Zhe, ZHANG Hong-jun, et al. Protecting Carbon Steel from Corrosion by Laser *in Situ* Grown Graphene Films[J]. Carbon, 2015, 94: 326-334.
- [4] FAN Wei-hao, WANG Huai-yuan, WANG Chi-jia, et al. A Sustainable Dynamic Redox Reaction Passive Film for Long-Term Anti-Corrosion of Carbon Steel Surface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 580: 146-159.
- [5] 张晓艳, 郭雷. 有机缓蚀剂研究的 WoS 文献综述[J]. 化工管理, 2020(34): 147-149, 151.
ZHANG Xiao-yan, GUO Lei. Organic Corrosion Inhibitors: A Literature Review on the WoS Repository[J]. Chemical Enterprise Management, 2020(34): 147-149, 151.
- [6] POPOVA A, CHRISTOV M, RAICHEVA S, et al. Adsorption and Inhibitive Properties of Benzimidazole Derivatives in Acid Mild Steel Corrosion[J]. Corrosion Science, 2004, 46(6): 1333-1350.
- [7] KHALED K F. The Inhibition of Benzimidazole Derivatives on Corrosion of Iron in 1 M HCl Solutions[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(17): 2493-2503.
- [8] 张军, 任振甲, 燕友果, 等. 2-巯基苯并咪唑缓蚀剂对 Q235 钢的缓蚀性能研究[J]. 青岛大学学报(工程技术版), 2010, 25(1): 76-80.
ZHANG Jun, REN Zhen-jia, YAN You-guo, et al. Corrosion Inhibition Performance of 2-Mercaptobenzimidazole for Q235 Carbon Steel[J]. Journal of Qingdao University (Engineering & Technology Edition), 2010, 25(1): 76-80.
- [9] 张杰, 张鑫, 王翠, 等. 天然海水中氨基酸复合缓蚀剂对黄铜缓蚀性能的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2017, 44(2): 26-34.
ZHANG Jie, ZHANG Xin, WANG Cui, et al. Corrosion Inhibition of Brass in Natural Seawater Using Mixtures of Amino Acids[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2017, 44(2): 26-34.
- [10] 郭英, 陈飞, 才华, 等. 碳钢/盐酸体系中氨基酸的缓蚀作用研究[J]. 化学世界, 2011, 52(6): 334-337, 345.
GUO Ying, CHEN Fei, CAI Hua, et al. Inhibition of Amino Acids for Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. Chemical World, 2011, 52(6): 334-337, 345.
- [11] 任晓光, 赵映璐, 谢超然, 等. 2-巯基苯并咪唑与复配缓蚀剂对 N80 钢在 HCl 介质中的缓蚀性能[J]. 全面腐蚀控制, 2014, 28(2): 52-56.
REN Xiao-guang, ZHAO Ying-lu, XIE Chao-ran, et al. Inhibition of 2-Mercaptobenzimidazole with Complex Inhibitors for N80 Steel in HCl Solution[J]. Total Corrosion Control, 2014, 28(2): 52-56.
- [12] 郭强强, 田会娟, 王丽红. 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. Amino Acid Corrosion Inhibitor in Hydrochloric Acid[J]. Surface Technology, 2016, 45(7): 46-50.
- [13] 王璐, 郑天宇, 刘金彦. 头孢哌酮-铜配合物对碳钢的缓蚀性能[J]. 化学研究与应用, 2020, 32(2): 239-245.
WANG Lu, ZHENG Tian-yu, LIU Jin-yan. Corrosion Inhibition Performance of the Cefoperazone-Lanthanide Coordination Compound for Carbon Steel[J]. Chemical Research and Application, 2020, 32(2): 239-245.
- [14] 郭恒瑞, 董笑程, 杨敬一, 等. 双曼尼希碱酸化缓蚀剂的制备与缓蚀性能研究[J]. 现代化工, 2020, 40(9): 180-184.
GUO Heng-rui, DONG Xiao-cheng, YANG Jing-yi, et al. Synthesis and Performance Evaluation of Double Mannich Base Acidizing Corrosion Inhibitor[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(9): 180-184.
- [15] TOURABI M, NOHAIR K, NYASSI A, et al. Thermodynamic Characterization of Metal Dissolution and Inhibitor Adsorption Processes in Mild Steel/3,5-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazole/hydrochloric Acid System[J]. Journal of Materials and Environmental Science, 2014, 5(4): 1133-1143.
- [16] 马玉聪, 樊保民, 王满曼, 等. 曲唑酮的两步法制备及对碳钢的缓蚀机理[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(8): 180-184.

- 1706-1716.
- MA Yu-cong, FAN Bao-min, WANG Man-man, et al. Two-Step Preparation of Trazodone and Its Corrosion Inhibition Mechanism for Carbon Steel[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(8): 1706-1716.
- [17] ALJOURANI J, RAEISSI K, GOLOZAR M A. Benzimidazole and Its Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1M HCl Solution[J]. Corrosion Science, 2009, 51(8): 1836-1843.
- [18] 许晶晶, 王京宝, 陈肖杰, 等. 向日葵盘提取物在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中对碳钢的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护, 2020, 41(2): 22-27, 32.
- XU Jing-jing, WANG Jing-bao, CHEN Xiao-jie, et al. Corrosion Inhibition of Sunflower Head Extract to Carbon Steel in 0.5 mol/L H_2SO_4 Solution[J]. Corrosion & Protection, 2020, 41(2): 22-27, 32.
- [19] 徐昕, 李向红, 邓书端. 核桃青皮提取物和十二烷基硫酸钠对冷轧钢在 H_3PO_4 溶液中的缓蚀协同效应[J]. 表面技术, 2019, 48(12): 281-288.
- XU Xin, LI Xiang-hong, DENG Shu-duan. Synergistic Inhibition Effect of Walnut Green Husk Extract and Sodium Dodecyl Sulfate on Cold Rolled Steel in H_3PO_4 Solution[J]. Surface Technology, 2019, 48(12): 281-288.
- [20] ZARROUK A, HAMMOUTI B, LAKHLIFI T, et al. New 1H-Pyrrole-2,5-Dione Derivatives as Efficient Organic Inhibitors of Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Medium: Electrochemical, XPS and DFT Studies[J]. Corrosion Science, 2015, 90: 572-584.
- [21] ASHASSI-SORKHABI H, MAJIDI M R, SEYYEDI K. Investigation of Inhibition Effect of Some Amino Acids Against Steel Corrosion in HCl Solution[J]. Applied Surface Science, 2004, 225(1-4): 176-185.
- [22] ROOSEDAAL S J, VAN ASSELEN B, ELSENAAR J W, et al. The Oxidation State of Fe(100) after Initial Oxidation in O_2 [J]. Surface Science, 1999, 442(3): 329-337.
- [23] 李明丽, 曹淑云, 孟令波, 等. HCl 溶液中酸性离子液体对 Q235 钢的缓蚀作用[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2015, 35(2): 17-21, 31.
- LI Ming-li, CAO Shu-yun, MENG Ling-bo, et al. Corrosion Inhibition of Q235 Steel by Acid Ionic Liquid in HCl Solution[J]. Journal of Liaoning Shihua University, 2015, 35(2): 17-21, 31.
- [24] WU Jie-qun, HUA Wei-ming, YUE Ying-hong, et al. Swelling Characteristics of G- C_3N_4 as Base Catalyst in Liquid-Phase Reaction[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2020, 36(1): 1904066.
- [25] 罗雪, 黄海军, 罗自萍, 等. 无患子果皮提取物的纳微米聚集体对钢的高效缓蚀[J]. 化工学报, 2020, 71(10): 4760-4772.
- LUO Xue, HUANG Hai-jun, LUO Zi-ping, et al. High Efficient Corrosion Inhibition of Steel by Nano-Micro Aggregates of Sapindus Mukorossi Gaertn Peel Extracts[J]. CIESC Journal, 2020, 71(10): 4760-4772.
- [26] NAM N D, SOMERS A, MATHESH M, et al. The Behaviour of Praseodymium 4-Hydroxycinnamate as an Inhibitor for Carbon Dioxide Corrosion and Oxygen Corrosion of Steel in NaCl Solutions[J]. Corrosion Science, 2014, 80: 128-138.
- [27] PECH-CANUL M A, BARTOLO-PÉREZ 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(2-3): 133-140.
- [28] KELEŞ H, KELEŞ M, DEHRI İ, et al. The Inhibitive Effect of 6-Amino-*m*-Cresol and Its Schiff Base on the Corrosion of Mild Steel in 0.5 M HCl Medium[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 112(1): 173-179.

责任编辑: 万长清

(上接第 208 页)

- [23] 刘克, 刘翔, 李金龙. 碳含量对 TiAlCN 涂层结构和摩擦学性能的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(3): 76-85.
- LIU Ke, LIU Xiang, LI Jin-long. Effect of Carbon Content on Structure and Tribological Properties of TiAlCN Coatings[J]. Surface Technology, 2022, 51(3): 76-85.
- [24] 钟兵, 邢志国, 王海斗, 等. 织构化表面摩擦学性能的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(23): 23171-23178.
- ZHONG Bing, XING Zhi-guo, WANG Hai-dou, et al. Research Progress on the Tribological Properties of Textured Surfaces[J]. Materials Reports, 2020, 34(23): 23171-23178.
- [25] 李德君, 白强, 陈静静, 等. 临界热处理对低合金 TRIP 钢组织与力学性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(2): 111-117.
- LI De-jun, BAI Qiang, CHEN Jing-jing, et al. Influence of Critical Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Low Alloy TRIP-Assisted Steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2019, 40(2): 111-117.

责任编辑: 万长清