

咪唑啉酰胺在电偶电极表面的吸附行为*

艾俊哲 郭兴蓬 屈钧娥 陈振宇

(华中科技大学化学系, 武汉 430074)

摘要 采用原子力显微镜技术研究了有机阳离子缓蚀剂(咪唑啉酰胺)在电偶电极表面的吸附行为, 并探讨了其腐蚀抑制机理. 结果表明, 金属表面的过剩电荷较大地影响缓蚀剂分子的吸附行为. 在 1% 的 NaCl 溶液中, 碳钢电极表面带有过剩的负电荷; 不锈钢电极表面带有过剩的正电荷; 碳钢电极和不锈钢电极耦合后, 其表面分别带有过剩的正电荷和负电荷. 在耦合前阳离子缓蚀剂分子仅吸附在碳钢表面, 耦合后缓蚀剂分子在偶对的阴极(不锈钢)和阳极(碳钢)表面均有吸附, 但缓蚀剂分子在碳钢表面的吸附强度和覆盖度较之耦合前降低, 缓蚀剂的腐蚀抑制能力减弱.

关键词: 原子力显微镜, 电化学方法, 吸附行为, 表面过剩电荷, 缓蚀剂, 电偶腐蚀

中图分类号: O646

有机物分子结构、金属表面原子结构及表面电荷密度能改变有机物分子在金属表面上的吸附行为^[1-3]. 咪唑啉硫脲衍生物中的硫原子是比氮原子更强的给电子体, 是一种在酸性条件下非常有效的缓蚀剂^[4]. 量子化学研究^[5]认为, 含 N、S 缓蚀剂在金属表面吸附、成膜的过程中, 往往伴随着电子转移和电子对共用. Frumkin 等^[6]认为, 金属表面过剩电荷密度显著地改变多晶金属的表面状态, 从而影响有机物分子在其表面上的吸附-脱附的分界点. 目前, 对有机缓蚀剂分子在碳钢、不锈钢上吸附行为有较多的研究^[7-10]. 但是, 当碳钢与不锈钢耦合后, 构成的电偶电极表面的荷电状态会不同于单独电极的表面状态, 将影响有机缓蚀剂分子的吸附行为, 相关的工作鲜有报道^[11]. 显然, 研究表面过剩电荷对吸附行为的影响和规律不仅对缓蚀剂理论的发展, 而且对金属表面功能修饰和控制都具有十分重要的意义.

我们采用 Tafel 极化曲线、电偶电流、电化学阻抗等电化学测试方法, 以及原子力显微镜(AFM)力曲线和形貌/相位图扫描技术研究了 NaCl 水溶液中

N80 碳钢和 S31803 不锈钢电极表面过剩电荷的荷电状态以及阳离子缓蚀剂(咪唑啉酰胺)在 N80 碳钢/S31803 双相不锈钢电偶对上的吸附行为, 探讨缓蚀剂抑制电偶腐蚀的机理.

1 实验部分

1.1 实验材料

电极采用 N80 碳钢及 S31803 双相不锈钢两种材料, 其成分如表 1 所示.

电极制备与封装如图 1 所示. 电极表面分别用 400 目、600 目、800 目、1200 目三氧化二铝砂纸打磨后, 用蒸馏水和无水乙醇及丙酮清洗; 用于 AFM 实验测试的电极表面在 1200 目三氧化二铝砂纸打磨后, 进一步用石英抛光膏(0.5 μm)抛光, 用蒸馏水和无水乙醇及丙酮超声振荡清洗, 干燥后备用.

1.2 缓蚀剂的制备

以化学纯的脂肪酸和二乙烯三胺(摩尔比为 1:1)为原料, 二者首先进行缩合反应, 在 100~120 °C 搅拌反应 1 h, 升温至 160~200 °C 搅拌反应 2 h, 然后在

表 1 N80 钢及 S31803 不锈钢的化学组成

Table 1 Chemical composition (*w*, %) of N80 steel and S31803 stainless steel

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	N	Fe
API N80	0.38~0.45	0.15~0.35	1.55~1.85	≤0.025	≤0.025	< 0.20	< 0.20	< 0.20	0.15~0.25	-	balance
S31803	0.03	1.00	2.00	0.030	0.020	21.0~23.0	4.5~6.5	-	2.5~3.5	0.08~0.20	balance

2005-01-18 收到初稿, 2005-04-15 收到修改稿. 联系人: 郭兴蓬(E-mail: guoxp@mail.hust.edu.cn; Tel: 027-87543432; Fax: 027-87543632).

* 国家自然科学基金(50471062)资助项目

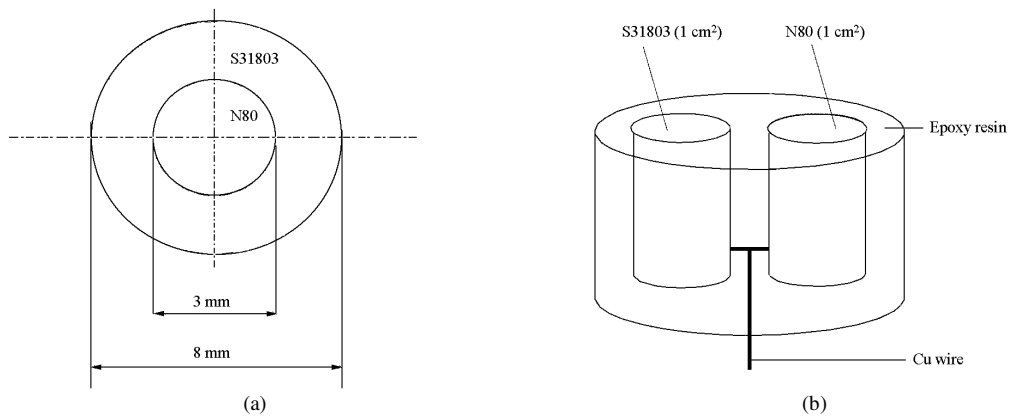
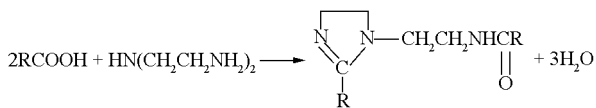


图 1 实验电极(a)用于 AFM 实验的电极, (b)用于极化曲线实验的电极

Fig.1 Experiment electrodes (a) electrode for AFM experiment, (b) electrode for polarization curve measurement

200 °C以上的高温下脱水、环化生成咪唑啉酰胺^[12], 其反应式可表示如下:

1.3 Tafel 极化曲线测量



采用三电极体系, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极. 采用动电位扫描(扫描电位: -0.2~+0.2 V vs E_{corr} , 扫描速度: $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)测量碳钢电极、不锈钢电极及碳钢与不锈钢耦合后的偶对电极在 1%的 NaCl 溶液中以及加有质量分数为 50×10^{-6} 缓蚀剂的 1%的 NaCl 溶液中的极化曲线.

1.4 零电荷电位测量

零电荷电位从微分电容(C_d)-电位(E)曲线求得. 在不同电位下分别测量不锈钢和碳钢电极在 1%的 NaCl 水溶液中的交流阻抗谱(测量频率范围为: 100 kHz-100 mHz), 利用 Zview 软件对所测阻抗数据拟合得到相应电位下的微分电容值, 并以该电容值对极化电位作图. 为了更清楚地表示电极的微分电容在极小值附近的变化, 作 $\lg C_d$ - E 半对数曲线, 该曲

线上微分电容值最小处对应的电位即为测试电极在介质中的零电荷电位.

1.5 电偶电流测试

碳钢电极和双相不锈钢 S31803 电极(面积比为 1:1) 通过零电阻电流计方式耦接组成腐蚀电偶, 同时记录电偶电流和电偶电位. 实验介质为 1%的 NaCl 溶液, 缓蚀剂质量分数为 50×10^{-6} .

1.6 原子力显微镜形貌图、相位图和力曲线测试

采用 Seiko SPA400 型原子力显微镜, 扫描速率 2 Hz, 扫描方式为轻敲模式(Tapping Mode), 使用 SI-DF20 型探针(悬臂弹性系数为 $20 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$)测量电极表面的形貌图和相位图; 在表面力曲线测量时, 采用接触模式, 使用 SN-AF01 型探针 (悬臂弹性系数为 $0.02 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$). 测试电极在实验介质 (介质为 0.1%的 NaCl 溶液或添加有质量分数为 50×10^{-6} 缓蚀剂的 0.1%的 NaCl 溶液) 中浸泡 30 min 后用蒸馏水冲洗后测量.

2 实验结果及讨论

2.1 Tafel 极化曲线

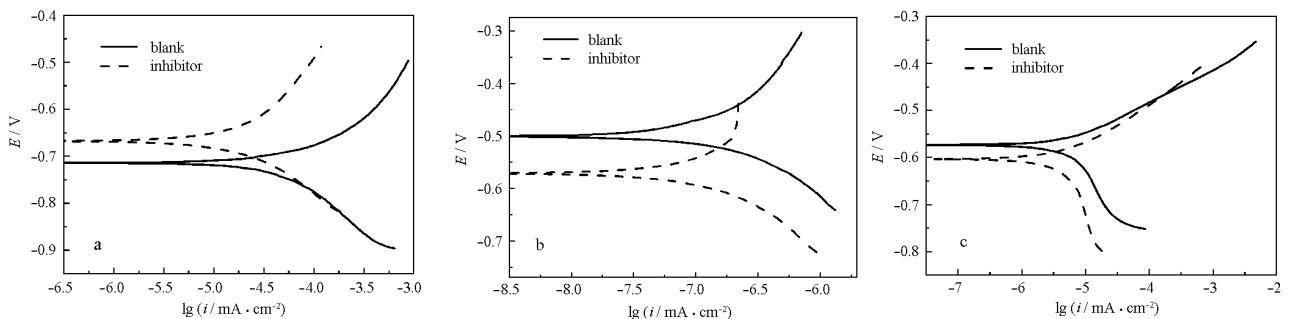


图 2 研究电极在 1%的 NaCl 水溶液中加入与不加缓蚀剂的极化曲线

Fig.2 Polarization curves in 1%NaCl solution with or without inhibitor

electrode: (a) N80, (b) S31803, (c) N80/S31803

表 2 通过三参数拟合的电极电化学参数

Electrode	$w(\text{inhibitor})$	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$i_{\text{corr}} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	Tafel slope		IE(%)
				$\beta_a / \text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$	$\beta_c / \text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$	
N80	0	-0.720	0.077	106	90	
	50×10^{-6}	-0.671	0.007	126	95	91
S31803	0	-0.500	0.002	212	88	
	50×10^{-6}	-0.572	0.002	205	114	0
N80/S31803	0	-0.570	0.094	58	121	
	50×10^{-6}	-0.622	0.044	63	147	53

E_{corr} : corrosion potential, i_{corr} : corrosion current density, β_a : anode Tafel constant, β_c : cathode Tafel constant, IE: inhibition efficiency.

实验分别测试了 N80 钢电极及双相不锈钢 (S31803) 电极在 1% 的 NaCl 溶液中加入与不加缓蚀剂时的极化曲线, 实验结果如图 2. 采用三参数弱极化拟合所得腐蚀电化学参数列在表 2. 表中 E_{corr} 、 i_{corr} 、 β_a 、 β_c 和 IE ($\text{IE} = (I_{\text{blank}} - I_{\text{inhi}}) / I_{\text{blank}}$) 分别为电极在实验介质中的腐蚀电位、腐蚀电流密度、阳极 Tafel 常数、阴极 Tafel 常数和缓蚀剂的缓蚀效率.

实验表明, 碳钢在缓蚀剂溶液中的腐蚀速度受到了明显的抑制, 腐蚀电位显著正移, 缓蚀剂主要抑制了腐蚀的阳极过程(图 2(a)). 不锈钢在缓蚀剂溶液中的腐蚀速度变化不明显, 腐蚀电位显著负移, 缓蚀剂主要抑制了阴极过程(图 2(b)). 缓蚀剂对碳钢与不锈钢耦合后的偶对电极的腐蚀抑制不显著, 缓蚀剂加入后, 腐蚀电位负移. 相对而言, 缓蚀剂主要抑制了偶对电极的阴极过程(图 2(c)).

2.2 零电荷电位

1% NaCl 溶液中 N80 和 S31803 钢电极的电化学阻抗谱随极化电位而变化, 其典型的阻抗谱特征如图 3 所示, 在中高频区为一容抗环.

通过 Zview 软件的并联等效电路(见图 3 的插

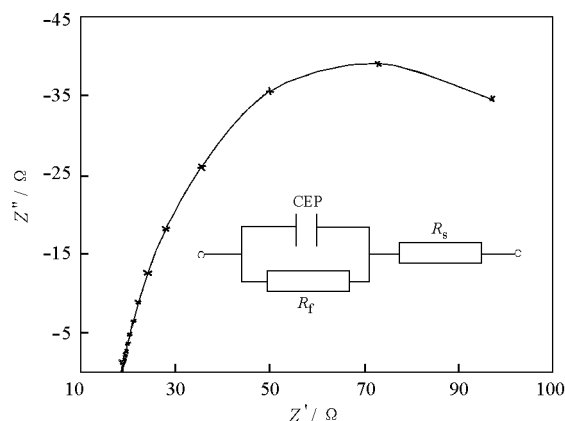


图 3 N80 钢电极在 1% NaCl 溶液中的 Nyquist 图及拟合的等效电路

Fig.3 Nyquist plot of N80 steel in 1% NaCl solution and its equivalent circuit

CEP is interface equivalent capacity, R_f is Faraday resistance, R_s is solution resistance.

图)可解析得到电极在所测试的极化电位下的微分电容. 然后作微分电容与电极电位的半对数曲线(图 4), 从图 4 可以得到, 不锈钢和碳钢电极在 1% NaCl 水溶液中的零电荷电位分别为 -557 mV 和 -580

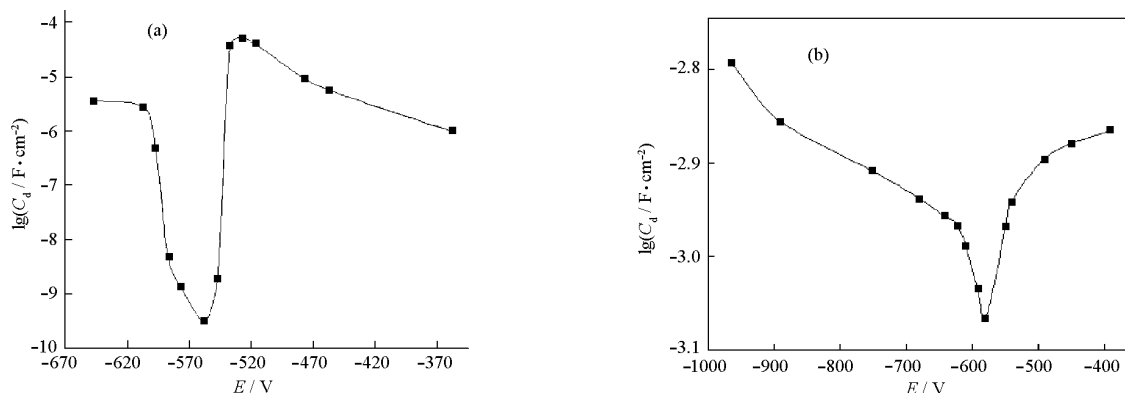


图 4 S31803 不锈钢及 N80 钢电极在 1% NaCl 溶液中的微分电容曲线

Fig.4 The differential capacity curves for S31803 and N80 in 1% NaCl solution

(a) S31803 stainless steel (b) N80 steel

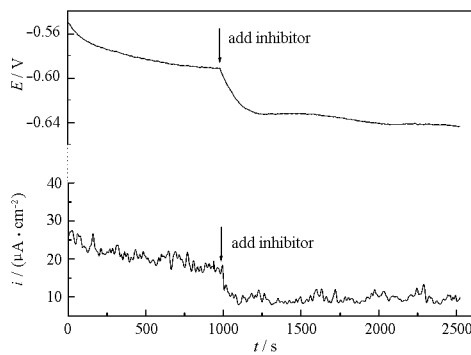


图5 N80 / S31803 偶对在 1% NaCl 溶液中的电偶电流密度及电偶电位

Fig.5 Galvanic current density and galvanic potential of couple (N80 / S31803) in 1%NaCl solution

mV. 由表 2 可知, 不锈钢和碳钢电极在 1%NaCl 水溶液中的腐蚀电位分别为 -500 mV 和 -720 mV, 两电极偶合后其腐蚀电位为 -570 mV. 故在腐蚀电位下, 该介质中不锈钢表面带有过剩正电荷, 而碳钢表面带有过剩负电荷; 当两电极偶合后, 在腐蚀电位下, 不锈钢表面带有过剩负电荷, 而碳钢表面带有过剩的正电荷.

2.3 电偶电流

将等面积的两个圆形电极(N80 和 S31803)浸没于 1% NaCl 溶液中, 用导线将其与零电阻电流计连接构成腐蚀电偶, 并记录电偶电流密度和电偶电位随时间的变化, 所得结果见图 5.

图 5 表明, 加入缓蚀剂后, 电偶电流显著降低, 腐蚀电位逐渐负移. 由图 2 可知, 缓蚀剂主要抑制不锈钢的阴极过程和碳钢的阳极过程, 当不锈钢和碳钢耦合后, 作为阴极的不锈钢表面将带有过剩的负电荷, 而作为阳极的碳钢将带有过剩的正电荷. 因此, 这种表面过剩电荷的分布, 有利于阳离子缓蚀剂分子在阴极(不锈钢)表面吸附, 而不利于其在阳极

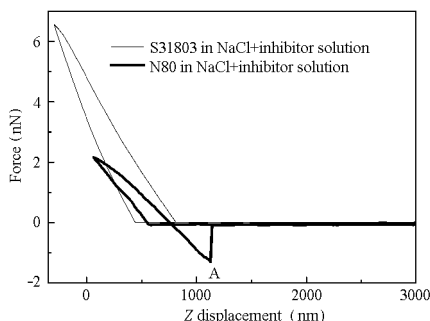


图 6 针尖与样品之间的典型力-距离曲线

Fig.6 Typical force-distances curves for the interaction between the probe and samples

表 3 电极在溶液中浸泡后采用 AFM 在其表面测得的力
Table 3 Forces measured on electrodes in 0.1%NaCl solution with or without inhibitor

Electrode	w (inhibitor)	Force (nN)
N80	0	0
	50×10 ⁻⁶	-2.79±0.1
S31803	0	0
	50×10 ⁻⁶	0
N80 of Galvanic electrode	0	0
	50×10 ⁻⁶	-0.70±0.12
S31803 of Galvanic electrode	0	0
	50×10 ⁻⁶	-1.69±0.08

(碳钢)表面吸附. 所以, 在碳钢和不锈钢耦合的条件下, 缓蚀剂将加剧对不锈钢表面阴极过程的抑制, 而对碳钢表面阳极过程的抑制作用有所减弱. 故, 总体效应而言, 缓蚀剂主要抑制了电偶腐蚀的阴极过程, 电偶电流减小, 腐蚀电位负移.

2.4 原子力显微镜(AFM)力曲线

用原子力显微镜(AFM)测得的典型力-距离曲线(见图 6)可直接用于定量研究固体表面吸附膜层与底物(固体表面)之间的结合力^[13-14], 通常在洁净的固体表面力-距离曲线没有粘附力特征; 表面存在有机物吸附膜时, 由于针尖与样品之间的粘弹作用, 测得一个表征为负值(A 点)的吸引力(或粘附力). 图 6 给出了不锈钢电极在 0.1% NaCl 溶液中及碳钢电极在含有 50×10⁻⁶ 缓蚀剂的 0.1% NaCl 溶液中浸泡后, 在其表面测得的实际力-距离曲线.

在 0.1%NaCl 溶液中及加有阳离子缓蚀剂(咪唑啉衍生物)的该溶液中分别对单一金属电极及电偶电极表面阴、阳极区进行了 AFM 力曲线测量. 相同电极在同一条件下进行多次测量力曲线后, 所得粘附力的平均值列在表 3.

表 3 中的结果表明, 耦合前不锈钢表面没有测得粘附力曲线, 而碳钢表面则有较为明显的粘附弹性力曲线, 这表明阳离子缓蚀剂(咪唑啉衍生物)在耦合前仅在碳钢表面吸附, 而在双相不锈钢表面不吸附. 耦合后, 在不锈钢表面和碳钢表面均测得粘附力曲线, 且碳钢表面的粘附力比耦合前减小了, 而不锈钢表面的粘附力甚至比碳钢表面的粘附力还大. 这一现象说明, 在耦合后, 不锈钢表面产生阴极极化, 其表面带有过剩的负电荷, 有利于阳离子型缓蚀剂在其表面吸附, 增强了缓蚀剂在不锈钢表面的吸附力. 另一方面, 碳钢表面产生阳极极化, 其表面带

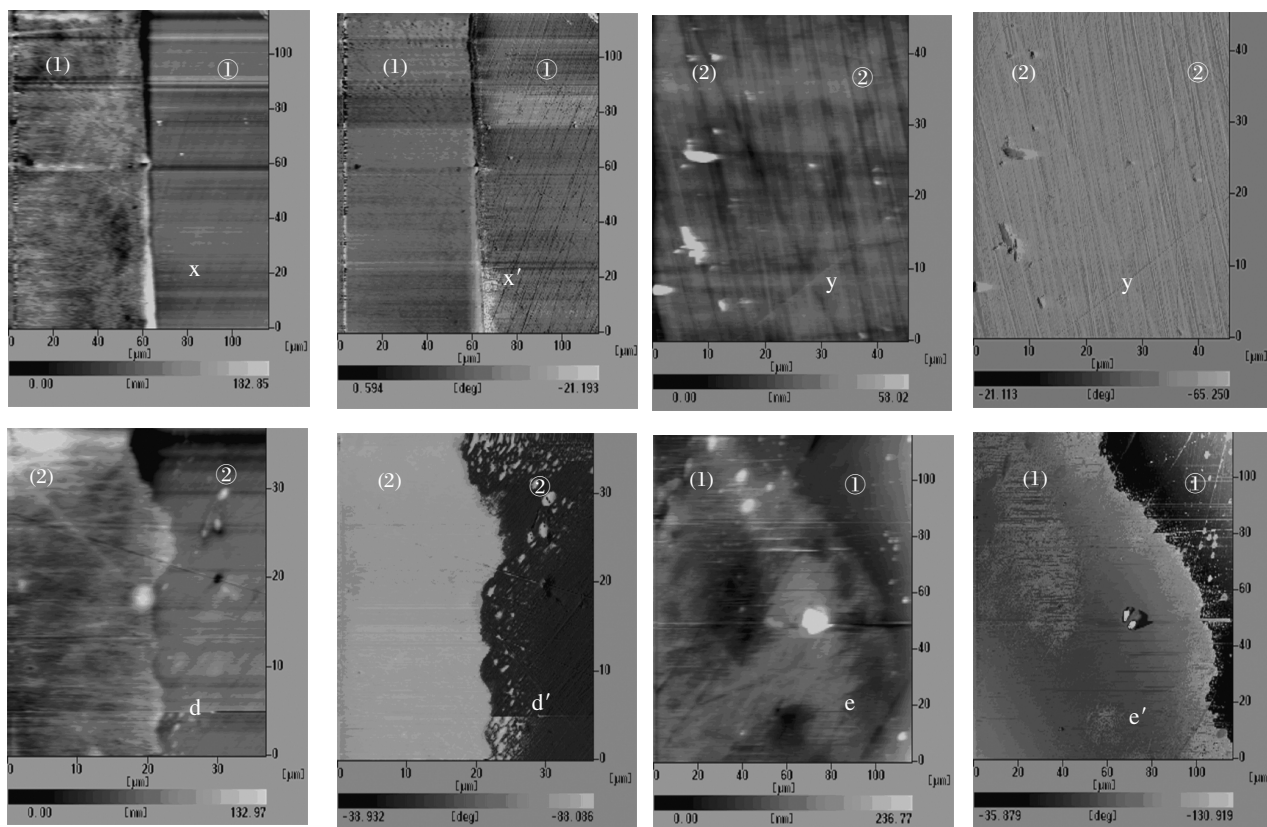


图 7 采用 AFM 在 N80 钢和 S31803 不锈钢表面测得的形貌/相位图

Fig.7 The topographic/phase images obtained by AFM on the surface of electrodes half-immersed in 0.1% NaCl solution containing 50×10^{-6} inhibitor

x-x' is N80 steel, y-y' is S31803 steel, d-d' is S31803 steel of galvanic electrode, e-e' is N80 steel of galvanic electrode, (1) and (2) are the half surface of N80 and S31803 steel immersed in the solution respectively, ① and ② are the other half surface of N80 and S31803 steel not immersed in the solution respectively.

有过剩的正电荷,不利于阳离子缓蚀剂分子在其表面吸附,减弱了缓蚀剂吸附分子与碳钢表面的结合力,吸附膜变得稀疏。

2.5 原子力显微镜形貌/相位图

碳钢、不锈钢电极及电偶电极分别半浸于加有阳离子缓蚀剂的溶液中 30 min,取出,用蒸馏水冲洗后,分别对各电极表面进行了形貌/相位图扫描,所得结果见图 7。

从形貌/相位图(图 7)可以看出,耦合前碳钢表面吸附的缓蚀剂膜厚且致密(如 x-x'),而不锈钢表面在耦合前未有缓蚀剂分子吸附(如 y-y')。耦合后碳钢表面与不锈钢表面都有缓蚀剂的分子吸附,缓蚀剂分子膜在阴极(不锈钢)表面比较致密(如 d-d'),而在阳极(碳钢)表面不太致密,有明显的缺陷(如 e-e')。这表明,阳离子缓蚀剂易于在带有过剩负电荷的表面形成致密的吸附膜,而在带过剩正电荷的表面难以形成致密的吸附膜。

3 结论

(1) 在 1% NaCl 溶液中, S31803 不锈钢表面带过剩正电荷, N80 碳钢表面带过剩负电荷;不锈钢和碳钢在 1% NaCl 溶液中耦合后,其表面分别带有过剩的正电荷和负电荷,表面过剩电荷显著地影响缓蚀剂在其表面上的吸附行为。

(2) 在含有阳离子缓蚀剂的 1% NaCl 溶液中,不锈钢和碳钢耦合前,阳离子缓蚀剂仅吸附在碳钢表面;耦合后,缓蚀剂分子在偶对的阴极(不锈钢)和阳极(碳钢)表面均有吸附,但缓蚀剂在碳钢表面的吸附强度和覆盖度较之耦合前显著降低。

(3) 阳离子缓蚀剂(咪唑啉酰胺)对碳钢在盐水溶液中的腐蚀抑制效果显著,对碳钢/不锈钢偶对的电偶腐蚀抑制效果较差。

References

- 1 Rybalka, L. E.; Damaskin, B. B.; Leikis, D. I. *Elektrokhimiya*, **1973**,

- 9: 414
- 2 Trasatti, S.; Doubova, L. M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1995**, **91**: 3311
- 3 Lipkowski, J.; Nguyen van Huong, C.; Hinnen, C.; Chevalet, J.; Parsons, R. *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, **143**: 375
- 4 Shen, C. B.; Wang, S. G.; Yang, H. Y.; Long, K.; Wang, F. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, **20**(6): 664 [沈长斌, 王胜刚, 杨怀玉, 龙康, 王福会. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**(6): 664]
- 5 Yu, J. K.; Dong, J. H.; Cao, C. N. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1996**, **12**(9): 856 [余家康, 董俊华, 曹楚南. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1996**, **12**(9): 856]
- 6 Frumkin, A. N.; Batrakov, V. V.; Sidnin, A. I. *J. Electroanal. Chem.*, **1972**, **39**: 225
- 7 Abd El-Maksoud, S.A. *Applied Surface Science*, **2003**, **206**(1): 129
- 8 Osman, M.M.; Shalaby, M.N. *Materials Chemistry and Physics*, **2003**, **77**(1): 261
- 9 Abdallah, M. *Corrosion Science*, **2002**, **44**(4): 717
- 10 Wei, Z. Q.; Duby, P.; Somasundaran, P. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, **259**(1): 97
- 11 Doubova, L.M.; de Battisti, A.; Fawcett, W. R. *Langmuir*, **2003**, **19**: 9276
- 12 Liu, D.; Fu, C. Y.; Guo, X. P.; Ke, L. X.; Zhang, G. L.; Ou, G. Y.; Zhu, Q. J.; Deng, Z. J. Study on an imidazoline as corrosion inhibitor for oil & gas well. In: 13th Biennial Conference On Corrosion Inhibitor, Chinese Society of Corrosion and Protection, Kunming, 2004: 145 [刘东, 付朝阳, 郭兴蓬, 柯吕雄, 张国礼, 欧光尧, 朱其佳, 邓志杰. 一种咪唑啉油气井缓蚀剂的研究. 见: 第十三届全国(中国)缓蚀剂学术会议讨论会, 昆明, 2004: 145~149]
- 13 Bowen, W. R.; Lovitt, R. W.; Wright, C. J. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2001**, **237**: 54
- 14 Hua, J.; Xu, S. M.; Xu, J. M.; Zhu, G. C.; Chi, R. A.; Shi, W. Z. *Metal Mine*, **2003**, **1**: 25 [华杰, 徐盛明, 徐景明, 朱国才, 池汝安. 时文中. 金属矿山(*Jinshu Kuangshan*), **2003**, **1**: 25]

Adsorption Behavior of Imidazoline Amide on the Surface of Galvanic Electrode*

AI, Jun-Zhe GUO, Xing-Peng QU, Jun-E CHEN, Zhen-Yu

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract The adsorption behavior of imidazoline amide as a cationic inhibitor for inhibiting galvanic corrosion has been investigated by using electrochemical methods and atomic force microscopy(AFM) technology. The results show that the adsorption behavior of the inhibitor is significantly affected by the excess charge on the metal surface. Carbon steel and stainless steel carry negative and positive excess charges when they are immersed in 1% NaCl solution, respectively. The inhibitor adsorbs on the surface of carbon steel, while it does not adsorb on the surface of stainless steel in aqueous NaCl solution. When the two metals are electrically coupled in NaCl solution, positive and negative excess charges are carried on the carbon steel and the stainless steel, respectively. The inhibitor can adsorb on the surfaces of both carbon steel and stainless steel. However, in this case, the surface coverage of the inhibitor film formed on the carbon steel decreases compared with that on the surface of single carbon steel, and the adsorbability of the inhibitor on the surface of carbon steel is weakened.

Keywords: Atomic force microscopy, Electrochemical method, Adsorption behavior, Surface excess charge, Inhibitor, Galvanic corrosion