

SDEDTC 和 BAA 对钢的缓蚀协同效应研究

范洪波^{1,2}, 胡勇有², 郑家桢³

1. 东莞理工学院, 东莞 523808; 2. 华南理工大学 环境科学与工程学院, 广州 510641;

3. 华中科技大学 化学系, 武汉 430074

摘要:采用电子探针微观测试手段探讨了金属表面膜的特征,得到了丰富的表面膜微观信息;利用静态挂片、极化曲线和交流阻抗测量的结果,发现氨基脲衍生物二乙基二硫代氨基甲酸钠(Sodium Diethyl Dithiocarbamate, SDEDTC)和2-苯甲酰基-3-羟基-1-丙烯(2-Benzoylallyl Alcohol, BAA)存在缓蚀协同效应。

关键词:缓蚀协同效应;二乙基二硫代氨基甲酸钠;2-苯甲酰基-3-羟基-1-丙烯

中图分类号:TG172.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2005)06-0395-04

SYNERGISM OF CORROSION INHIBITION OF SDEDTC AND BAA FOR STEEL IN HYDROCHLORIC ACID MEDIUM

FAN Hong-bo^{1,2}, HU Yong-you², ZHENG Jia-shen³

1. Dongguan University of Technology, Dongguan 523808;

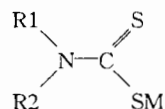
2. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641;

3. Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074

ABSTRACT: Electron probe microanalyser (EPMA) was used to examine the surface characteristics of the corroded metal, and lots of microscopic information of surface film were obtained. In addition, the synergistic effect of inhibitors SDEDTC and 2-benzoylallyl alcohol (BAA) was discussed according to the weight-loss tests, polarization curves and EIS.

KEY WORDS: synergistic effect; SDEDTC; BAA

实用的缓蚀剂多是由含 N, O, S, P 等易提供孤对电子的原子或不饱和键的活性基团分子构成的化合物,作为缓蚀剂的有机化合物常由以上原子为中心的极性基和 C, H 原子构成的非极性基构成,能以某种键的形式与金属表面相结合^[1].关于含氮、氧的有机缓蚀剂得到了很广泛的应用.但从结构上分析, S 原子提供孤对电子的能力应比 N, O 强,可以推断与金属表面的结合应更强.利用伯胺和仲胺在碱性条件下与 CS₂ 反应生成的二硫代氨基甲酸盐(英文名称 dithiocarbamate, 简称 DTC)^[2]就是一类含硫、氮的盐,近年来在国外被广泛用于处理含油污水,是一种广谱化学药剂^[3]. DTC 的结构可表示为:



(M 代表 NH₄⁺, Na⁺, K⁺ 等金属离子, R1, R2 代表各种取代基),此类化合物可广泛地应用于分析化学、有机合成、医药、农业上的杀菌、冶金工业的浮选剂,橡胶促进剂,抗氧剂等方面^[4].文献^[5-7]对 DTC 的缓蚀性能及缓蚀机理进行初步探讨.2-苯甲酰基-3-羟基-1-丙烯(英文名称 2-Benzoylallyl alcohol 简称 BAA)^[8]是一种用于高温油气井酸化工艺的高效缓蚀剂.通过挂片、极化曲线和交流阻抗测量发现 SDEDTC 与 BAA 有明显的协同效应.本文就 SDEDTC 与 BAA 的缓蚀协同机理进行探讨.

1 实验方法

静态腐蚀失重实验.试验方法参照文献^[1]方法进行.试片为碳钢材质,其化学成份为(mass%):0.18 C, 0.02 Si, 0.45 Mn, 0.02 S, 余 Fe.

动电位扫描实验.以 Pt 为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,利用 AUTEST 腐蚀测试系统测定碳钢在 0.5 mol/L HCl 溶液中不同浓度缓蚀剂 SDEDTC 的极化曲线扫描速率 0.5 mV/sec.扫描幅度 E_{corr} 为 -150 mV ~ +200 mV.

交流阻抗实验.本实验的交流阻抗谱图是使用 SI 1286

收稿日期:2004-05-26 初稿;2004-09-22 修改稿

基金项目:江苏省普通高校自然科学基金资助项目(02KJA610002)和中国博士后科学基金资助项目(2004035027)

作者简介:范洪波(1964-),男,博士,教授,主要从事金属腐蚀与防护的研究.

Tel:0769-2861660 E-mail: fhb@vip.sina.com

Electrochemical Interface, SI 1250 Frequency Response Analyzer, EIS 计算机分析终端, 测试在腐蚀电位 (E_{cor}) 和控制电位下的交流阻抗谱. 工作电极的材质与电化学极化曲线的工作电极一样, 施加的交流信号幅度为 +10mV, 阻抗测量频率 0.01 Hz ~ 10^5 Hz, 采用对数扫频, 每倍频程五步, 交流阻抗谱的解析采用 Zview 软件. 采用三电极体系, 电极系统组成和极化曲线测试的相同, 实验温度为常温 (25 ± 1) $^{\circ}\text{C}$.

EPMA 分析试验. 试验用基体材料的材质同 2.1, 尺寸为 $40 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$, 将其 $40 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 表面磨光备用. 电子探针加速电压 20 kV, 探针电流 20 nA, 1000 倍放大时电子束快速扫描样品, 计数时间 15 s, 背景测量 5 s. 成分分析在 JXA-8800R 型电子探针分析仪 (EPMA) 上进行, 选取特征区域做面扫描, 并做定点定量分析.

2 结果与讨论

2.1 挂片实验

表 1 给出了碳钢缓蚀效率的挂片实验结果. 可以看出,

Table 1 Corrosion inhibition efficiency of inhibitors for carbon steel in 0.5 mol/L HCl solution at 30 $^{\circ}\text{C}$ for 4 h

inhibitors	concentration mg/L	inhibition efficiency, %
SDEDTC	100	74
BAA	100	62
SDEDTC + BAA	50 + 50	97

当加入 BAA 后, SDEDTC 的缓蚀效率得到了明显的提高.

2.2 极化曲线测量

图 1 为在 0.5 mol/L HCl 添加 40 mg/L BAA 和不同浓度 SDEDTC 溶液中测得的极化曲线. 图 2 为添加 0.25 mol/L SDEDTC 和不同 BAA 的溶液中测得的极化曲线. 图 3, 图 4 分别是 SDEDTC 和 BAA 复配后保持总浓度不变测得的极化曲线.

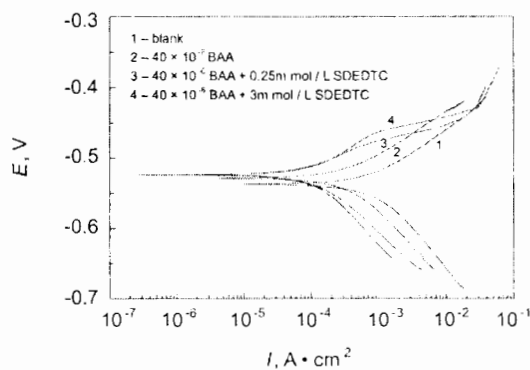


Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves of carbon steel in 0.5 mol/L HCl solution with 40 mg/L BAA + X mmol/L SDEDTC

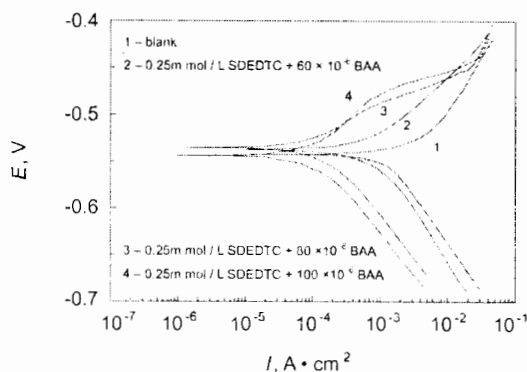


Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves of carbon steel in 0.5 mol/L HCl solution with 0.25 mmol/L SDEDTC + X mg/L BAA

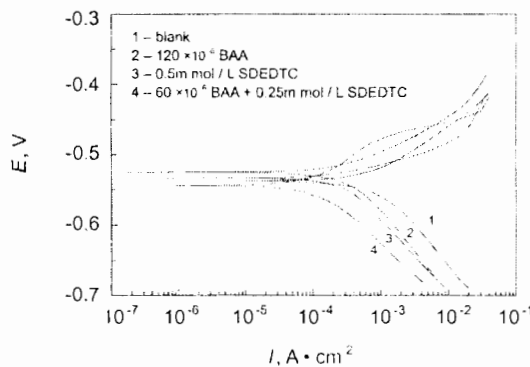


Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of carbon steel in 0.5 mol/L HCl solution with 120 mg/L BAA, 0.5 mmol/L SDEDTC and 60 mg/L BAA + 0.25 mmol/L SDEDTC, respectively

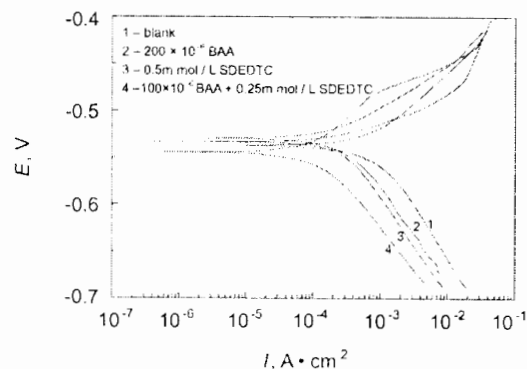


Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of carbon steel in 0.5 mol/L HCl solution with 200 mg/L BAA, 0.5 mmol/L SDEDTC and 100 mg/L BAA + 0.25 mmol/L SDEDTC, respectively

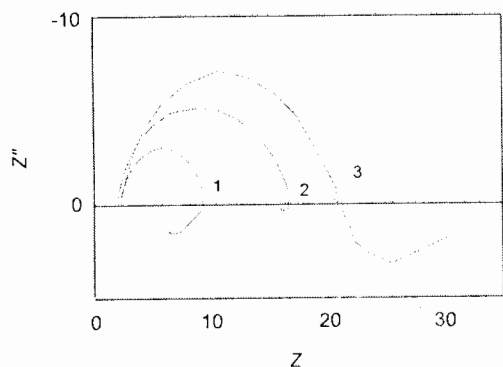


Fig. 5 Nyquist diagrams of carbon steel in 0.5 mol/L HCl solution with (1) 0.5 mmol/L SDEDTC, (2) 80 mg/L BAA and (3) 0.25 mmol/L SDEDTC + 40 mg/L BAA

从图 1~4 测得的极化曲线可以看出, SDEDTC 与 BAA 之间明显存在着协同效应.

2.3 交流阻抗测量

实验测定了 Q235 钢在 SDEDTC, BAA 以及它们复配后的 0.5 mol/L HCl 溶液中的交流阻抗谱图, 测试在 25°C 下进行, 其对应的谱图用图 5 表示.

从图 5 可以明显看出, 缓蚀剂 SDEDTC 和 BAA 之间确实存在着协同效应. 同时, 发现在复配前后, 谱图上均有 2 个时间常数, 说明缓蚀剂 SDEDTC 与 BAA 复配前后, 均按一定的级数参与了铁的缓蚀过程.

2.4 SDEDTC 与 BAA 协同缓蚀的 EPMA 分析

用 JXA 8800R 型电子探针对在 0.5 mol/L HCl 溶液中加入缓蚀剂 SDEDTC 与 BAA 前后的 Q235 钢试片表面腐蚀形貌进行分析, 分析结果见图 6.

从图 6 中可以发现, 缓蚀剂 BAA 在碳钢表面上形成的

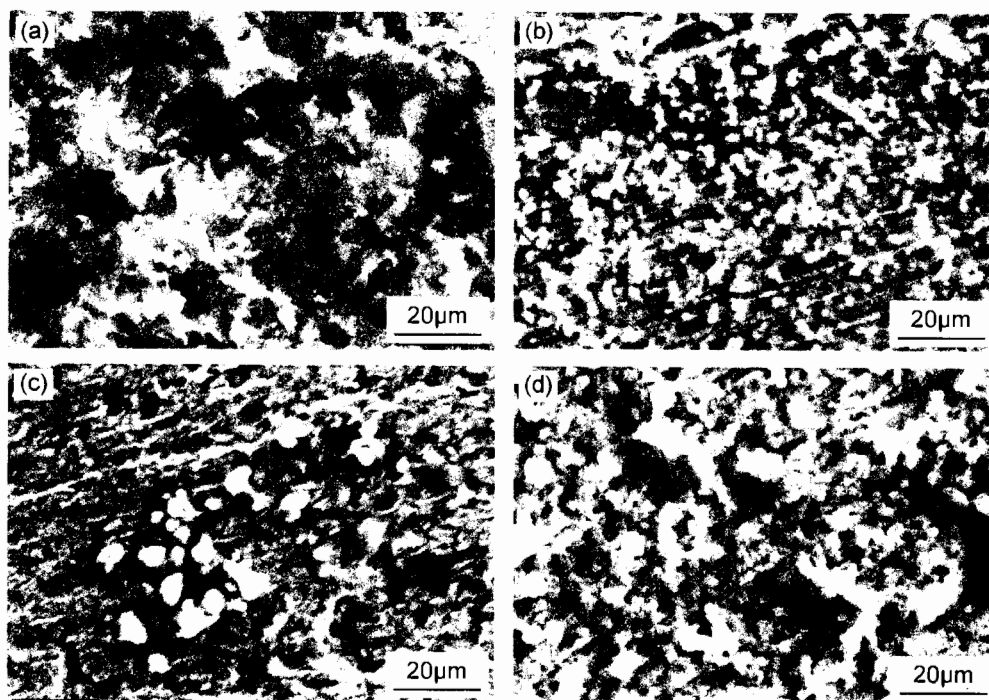


Fig. 6 EPMA images of surface of Q235 steel in 0.5 mol/L HCl solution without (a) and with 10 mmol/L SDEDTC (b), 10 mmol/L BAA (c) and BAA + 5 mmol/L SDEDTC (d)

吸附粒子的颗粒体积较大, 而缓蚀剂 SDEDTC 形成的吸附粒子的颗粒体积则较小, 因此, 它们可以在被腐蚀的金属表面上利用其空间互补作用而产生缓蚀协同效应.

2.5 SDEDTC 与 BAA 的缓蚀协同机理

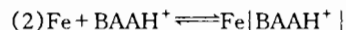
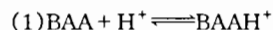
通过对上述交流阻抗谱图解析得到 SDEDTC 与 BAA 复配前后的双电层电容, 并将数据列在表 2 中.

通过对交流阻抗谱图解析也可以看出, 当 BAA 加入时表面的微分电容下降. 这是介电常数大的水分子被 SDEDTC, BAA 等介电常数小的缓蚀剂分子所取代的结果.

Table 2 Double layer capacitances of carbon steel in 0.5M HCl solution with 100 mg/L SDEDTC, 100 mg/L BAA and 50 mg/L SDEDTC + 50 mg/L BAA

inhibitors	concentration mg/L	capacitance F/cm ²
blank	-	6.02×10^{-3}
SDEDTC	100	5.07×10^{-4}
BAA	100	4.3×10^{-4}
SDEDTC + BAA	50 + 50	2.77×10^{-4}

根据文献^[8]的结论, BAA 抑制碳钢在盐酸中腐蚀的可能性机理是:



这样 BAA 在碳钢的表面由于形成一层吸附膜而起缓蚀作用. 从步骤(3)可以看出, 这层吸附膜使碳钢表面带正电荷. 而 SDEDTC 由于含有负离子 $-\text{N}-\text{C}-\text{S}-$, 因此它们之间通过静电引力, 使其吸附膜更加紧密.

3 结论

1. 静态挂片、极化曲线和交流阻抗测量的结果均表明缓蚀剂 SDEDTC 和 BAA 存在有较好的缓蚀协同效应;

2. 极化曲线测量表明当 SDEDTC 和 BAA 复配时, 阳极脱附电位发生正移, 同时阳极脱附的区间也大大增加; 3. 缓蚀剂 BAA 和缓蚀剂 SDEDTC 在被腐蚀的金属表面上利用其空间互补作用而产生缓蚀协同效应.

参考文献:

[1] 郭稚弧编. 缓蚀剂及其应用[M]. 武汉: 华中工学院出版社,

1987. 1.

[2] Thoron G D. The Dithiocarbamates and Related Compounds [M]. New York: American Elsevier Publishing Company, 1962. 1.

[3] 葛际江, 宋昭峥. DTC 在石油开采中的应用[J]. 油田化学, 2000, 17(1): 90.

[4] V F Plyusnin, V P Grivin, S V Iarionv. Photochemistry of Fe (III) Fe (IV) Ru (III), Mo (VI), and Ni (IV) dithiocarbamate complexes[J]. Coordination Chemistry Reviews, 1997, 159: 121.

[5] Fan HB, Wang HL, Guo XP, et al. Corrosion inhibition mechanism of carbon steel by sodium N, N - diethyl dithiocarbamate in hydrochloric acid solution[J]. Anti - Corrosion Methods and Materials, 2002, 49(4): 270.

[6] Fan HB, Fu CY, Wang HL, et al. Inhibition of corrosion of mild steel by sodium n, n - diethyl dithiocarbamate in hydrochloric acid solution[J]. British Corrosion Journal, 2002, 37(2): 122.

[7] 范洪波. 新型缓蚀剂的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 67.

[8] 范洪波. 2 - 苯甲酰基 - 3 - 羟基 - 1 - 丙烯的合成及其缓蚀作用机理的研究[D]. 武汉: 华中理工大学硕士论文, 1996. 18.