

# 有机缓蚀剂的表面活性 对金属吸附与腐蚀行为的影响

赵建国<sup>1</sup>, 彭玉苓<sup>2</sup>

1. 河北石油职业技术学院 基础部, 廊坊 065000; 2. 河北廊坊师范学院 化学与材料科学学院, 廊坊 065000

**摘要:**综述了缓蚀剂的表面张力、临界胶束浓度、临界表面张力对金属表面吸附量、界面压和吸附自由能等吸附行为以及对金属的腐蚀活化能、腐蚀速率和缓蚀效率的影响。

**关键词:**缓蚀剂; 表面活性; 吸附; 腐蚀; 缓蚀效率

中图分类号: TG174. 42 文献标识码:A 文章编号: 1002-6495(2008)05-0353-05

## EFFECT OF SURFACE ACTIVITY OF ORGANIC CORROSION INHIBITORS ON ADSORPTION AND CORROSION BEHAVIOR OF METALLIC MATERIALS

ZHAO Jian-guo<sup>1</sup>, PENG Yu-ling<sup>2</sup>

1. Basic Department, Hebei Professional College of Petroleum Technique, Langfang 065000;

2. College of Chemistry and Materials Science, Langfang Teachers' College of Hebei, Langfang 065000

**Abstract:** The surface activity of organic corrosion inhibitors is introduced. The effects of the surface tension, critical surface tension and critical micelle concentration on the surface adsorption amount, interface pressure and free energy of adsorption are discussed, and on the activation energy of metal corrosion, metal corrosion rate and inhibiton efficiency are also reviewed.

**Keywords:** corrosion inhibitor; surface activity; adsorption; corrosion; inhibiton efficiency

有机缓蚀剂吸附在金属表面,一方面可以改变金属的表面电荷状态和界面性质,使金属的表面能降低,增加腐蚀活化能,从而减缓腐蚀速率;另一方面,能够形成疏水保护膜,阻碍与腐蚀反应有关的电荷或物质转移,使腐蚀速率减小<sup>[1,2]</sup>。研究缓蚀剂的吸附与缓蚀性能是缓蚀剂研究中的关键问题,而缓蚀剂的表面活性是影响吸附与缓蚀行为的重要因素。缓蚀剂的表面活性由其特征参数来体现,如溶液的表面张力( $\gamma$ ),临界胶束浓度(CMC),临界胶束浓度下的表面张力( $\gamma_{cmc}$ ),临界表面压( $\pi_{cmc}$ )等。它们影响金属表面的吸附,进而影响到金属腐蚀。本文重点综述了缓蚀剂的表面活性如何影响金属表面的吸附性能和金属的腐蚀行为。

## 1 有机缓蚀剂的表面活性

表面活性是指溶质使溶剂的表面张力降低的性质。表面张力指垂直通过液体表面上任一单位长度与液面相切的表面收缩力,是液体的主要物理化学性质之一<sup>[3]</sup>。有机缓蚀剂的表面活性可用表面张力随浓度的变化( $-d\gamma/dc$ )表示,但常定量表征表面活性的是缓蚀剂的临界胶浓度或 $PC_{20}$ ( $PC_{20}$

$= -1 g(C_2)_{\pi=20}$ ,指表面张力降低 20 mN/m 时,溶液本体浓度  $C_2$  的负对数),临界胶束浓度时的表面张力或临界表面压( $\pi_{cmc} = \gamma_0 - \gamma_{cmc}$ ,  $\gamma_0$  为纯溶剂的表面张力)等。

CMC: 用以评价表面活性的效率,CMC 越小, 表面活性越高。或  $PC_{20}$  越大, 降低表面张力的效率越高。

$\gamma_{cmc}$ : 表面活性剂降低表面张力的能力, 或用表面压  $\pi_{cmc}$  表示。 $\gamma_{cmc}$  越小或  $\pi_{cmc}$  越大, 表面活性越强。

缓蚀剂溶液的临界胶束浓度, 临界表面张力等, 是缓蚀剂的重要的表面活性参数。它们的大小跟缓蚀剂的分子结构有关, 也与溶液的组成、温度等外界条件有关。

按热力学原理, 当固体同表面活性剂溶液接触时, 固气界面被固液界面代替, 固液界面的界面能有自动减少的趋势, 从而导致表面活性剂分子在固体表面上吸附。对于金属等高表面能固体, 表面活性剂分子在其表面形成吸附层, 使固液界面状态发生变化, 也使固液之间的界面性能, 如固液界面张力( $\gamma_{ls}$ ), 接触角( $\theta$ ), 界面压( $\pi$ )等发生变化。固液界面张力一般不易测定, 可以通过 Good-Girifalco 方法计算出来<sup>[3,4]</sup>。但是, 较简单的关系式是 Yang 方程  $\gamma_{ls} = \gamma_{gs} - \gamma_{gl} \cos\theta$ 。假定金属表面形成吸附层前界面张力为  $\gamma_{ls}^0$ , 形成吸附层后界面张力为  $\gamma_{ls}$ , 二者之差为界面压  $\pi$ 。将界面压表示为<sup>[5]</sup>:

$$\pi = \gamma_{ls}^0 - \gamma_{ls} = - \int d\gamma \quad (1)$$

收稿日期: 2007-06-03 初稿; 2007-09-27 修改稿

作者简介: 赵建国(1956-), 男, 学士, 副教授, 从事金属腐蚀与表面化学研究。

Tel: 0316-2172984 E-mail: hblfzhaojg@163.com

按照其物理意义,又将界面压定义为缓蚀剂在固体表面吸附前后单位界面上自由能的变化。界面压的大小反映了界面吸附层的稳定性。对于不同表面活性的缓蚀剂,其在金属表面的吸附必然会引起金属与溶液界面性能的差异,所以,缓蚀剂的表面活性与固液间的界面性能有必然的联系,影响着缓蚀剂在金属表面的状态或吸附,影响缓蚀剂表面活性的因素,也会影响金属与溶液间的界面性能。

## 2 有机缓蚀剂的表面活性与金属吸附

缓蚀剂在金属表面吸附性能的好坏,主要体现于缓蚀剂对金属表面的覆盖度、吸附量、吸附界面压和吸附自由能等。其中吸附层的紧密程度同覆盖度和吸附量有密切关系,而吸附稳定性,取决于吸附界面压、吸附自由能等。这些吸附参数都受到缓蚀剂表面活性的影响。

### 2.1 表面活性对吸附量的影响

缓蚀剂分子在金属表面的自动吸附,达到吸附平衡时,单位金属表面所吸附的缓蚀剂分子的摩尔数,称之为吸附量( $\Gamma$ )。对于恒温恒压下的浓度小于 CMC 的稀溶液,根据固液界面的 Gibbs 吸附公式<sup>[3,5]</sup>:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \times \frac{d\gamma_{ls}}{dlnc} \quad (2)$$

结合 Young 方程,考虑  $\gamma_{gs}$  不随浓度变化,则有:

$$-\frac{d\gamma_{ls}}{dlnc} = \frac{d(\gamma_{gl}\cos\theta - \gamma_{gs})}{dlnc} = \frac{d(\gamma_{gl}\cos\theta)}{dlnc}$$

$$\text{代入(2)式中,得到: } \Gamma = \frac{1}{RT} \times \frac{d(\gamma_{gl}\cos\theta)}{dlnc} \quad (3)$$

如测得溶液的表面张力  $\gamma_{gl}$  和接触角  $\theta$ ,就可以求得固液界面的吸附量  $\Gamma$ 。当缓蚀剂溶液浓度接近 CMC 时,表面张力  $\gamma_{gl}$  就接近于  $\gamma_{cmc}$ ,此时的吸附量  $\Gamma$  会趋向于饱和吸附量 ( $\Gamma_m$ )。对于  $\gamma_{gl}\cos\theta$  的计算,又可以按照朱沛瑶等建立的黏附张力法<sup>[3]</sup>:

$$f = \gamma_{gl}\cos\theta \quad (4)$$

其中  $f$  为黏附张力。通过此法直接测出  $\gamma_{gl}\cos\theta$  值,再代入(3)式,可计算出固液界面的吸附量  $\Gamma$ 。如果固液界面张力  $\gamma_{ls}$  随浓度  $c$  的变化是均匀的,按 Gibbs 吸附公式:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \times \frac{d\gamma_{ls}}{dc} = -\frac{c}{RT} \times \frac{\Delta\gamma_{ls}}{\Delta c} \text{ 得到:}$$

$$\Gamma = \frac{1}{RT} [(\gamma_{gs}^0 - \gamma_{ls}^0) - (\gamma_{gl}^0\cos\theta^0 - \gamma_{gl}\cos\theta)] \quad (5)$$

其中  $\gamma_{gl}^0, \theta^0$  为纯溶剂的表面张力和其在固体上的接触角,  $\gamma_{gl}, \theta$  为相应溶液的量;  $\gamma_{gs}^0, \gamma_{gs}$  分别为与纯溶剂和溶液成平衡的固体的界面能<sup>[6]</sup>。

### 2.2 表面活性对界面压的影响

缓蚀剂在金属表面形成吸附层,导致了界面张力或界面自由能的变化。在形成吸附层前  $\gamma_{ls}$  较高,形成吸附层后  $\gamma_{ls}$  变得较低,界面压是固液界面吸附前后的固液界面张力之差。结合 Yang 方程,得到:

$$\pi = \gamma_{ls}^0 - \gamma_{ls} = (\gamma_{gs}^0 - \gamma_{gs}) - (\gamma_{gl}^0\cos\theta^0 - \gamma_{gl}\cos\theta) \quad (6)$$

对于低能固体,溶质为非挥发性的,  $\gamma_{gs}^0 - \gamma_{gs} \approx 0$ ;而对于金属等高能表面,  $\gamma_{gs}^0 - \gamma_{gs} \neq 0$ 。测出不同浓度下溶液的表面

张力和接触角,用公式(6)可计算出此浓度下的界面压。

如由公式(6)计算缓蚀剂在金属表面的吸附界面压,  $\gamma_{gs}^0$  和  $\gamma_{gs}$  不易测定,为计算方便,常将界面压和吸附等温式联系起来。根据具体情况,吸附等温式具有不同的形式,常见的有: Langmuir 吸附等温式, Bockris-Swinkels 吸附等温式<sup>[7]</sup>, Temkin 吸附等温式, Frumkin 吸附等温式, Freundlich 吸附方程, El-Awady 动力学-热力学吸附模型<sup>[8]</sup>以及 Flory-Huggins 吸附等温式<sup>[9]</sup>。这些吸附等温式反映出不同类型的吸附方式和规律,从金属表面的覆盖度或浓度的变化上均能反映出金属和溶液间界面张力的变化。1989 年朱沛瑶以二阶段吸附模型为基础导出了适合于表面活性剂在固液界面上各类吸附的通用吸附等温式<sup>[3,5]</sup>:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m k_1 c \left( \frac{1}{n} + k_2 c^{n-1} \right)}{1 + k_1 c (1 + k_2 c^{n-1})} \quad (7)$$

式中  $k_1$  和  $k_2$  是两阶段吸附模型对应的吸附平衡常数,  $n$  为表面胶束聚集数。如  $k_2 = 0, n = 1$ , 不形成胶束,(7)式变为 Langmuir 吸附等温式; 如  $k_2 \neq 0, n > 1, k_2 c^{n-1} \leq \frac{1}{n}$ , (7)

式仍为 Langmuir 吸附等温式,其中饱和吸附量为  $\frac{\Gamma_m}{n}$ ; 如果  $k_2 \neq 0, n > 1, k_2 c^{n-1} \gg 1$ , (7) 式变为

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m k_1 k_2 c^n}{1 + k_1 k_2 c^n} \quad (8)$$

公式(8)可描述 S型吸附等温线,  $k_1$  和  $k_2$  较大时,由式(7)得到 LS型吸附等温线,可见,只要  $k_1$ 、 $k_2$  和  $n$  取值合适,公式(7)便可给出典型的 L型、S型或 LS型吸附等温线。

不同的吸附类型,对应的界面压关系式有差别,按界面压的物理意义,有公式(9):

$$\pi = - \int d\gamma = RT \int \Gamma dlnc \quad (9)$$

再根据通用吸附等温式,结合公式(9),得到固液界面吸附层的界面压和浓度的关系。

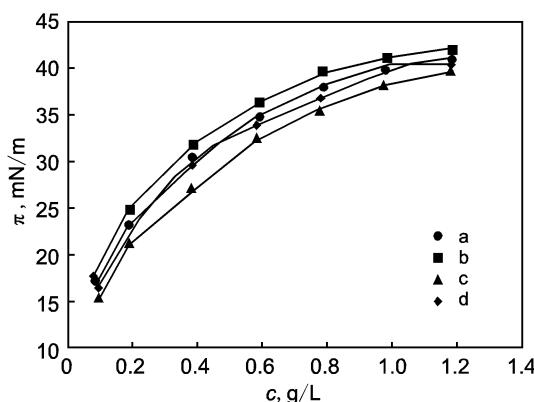
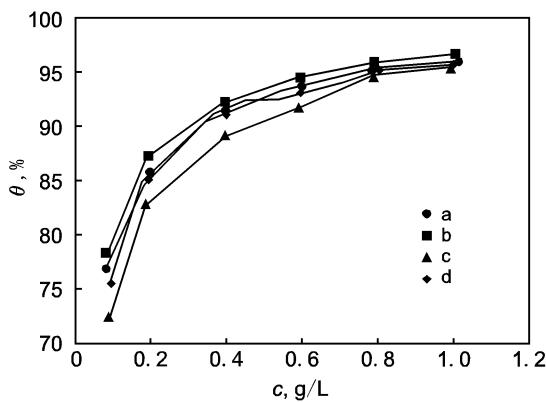
$$\pi = (\Gamma_m/n)RT \ln(1 + k_1 c + k_1 k_2 c^n) \quad (10)$$

$$\pi = (\Gamma_m/n)RT \ln(1 + kc^n) \quad (11)$$

$$\pi = (\Gamma_m/n)RT \ln(1 + k_1 c) \quad (12)$$

公式(10)、(11)、(12) 分别同公式(7)、(8) 和 Langmuir 公式相对应。参考王慧龙等<sup>[10,11]</sup>对 Mannich 碱缓蚀剂的研究,用上述方法研究四种 Mannich 碱缓蚀剂在碳钢表面的吸附。Mannich 碱结构为  $C_6H_5 - CO - CH_2CH_2 - NH - C_6H_4 - R$ , 其中  $-R$  分别为 (a):  $-H$ , (b):  $-OCH_3$ , (c):  $-CH_3$ , (d):  $-Cl$ 。四种吸附均符合 Langmuir 吸附等温式,按式(12)找出  $\pi \sim c$  的关系绘于图 1,由吸附等温式列出覆盖度  $\theta$  和浓度  $c$  的数据作于图 2。

比较图 1 和图 2,从形式上看,二者非常相似。界面压和覆盖度都反映了缓蚀剂在金属表面的吸附情况,由于 Mannich 碱浓度的增大,溶液的表面张力逐渐下降,金属表面的覆盖度增加,说明了吸附量的增加,而吸附量的增加必然引起界面压的增加。当 Mannich 碱浓度接近 CMC 时(四种 Mannich 碱的临界胶束浓度均在 1.0 g/L 附近),  $\gamma_{gl}$  接近  $\gamma_{cmc}$ ,界面压基本不变,此时体系接近于最大覆盖度,同时还表明了

Fig. 1 Relationship between  $\pi$  and  $C$ Fig. 2 Relationship between  $\theta$  and  $C$ 

溶液的CMC越小,吸附到达最大覆盖度越容易,溶液 $\gamma_{cmc}$ 越低,CMC对应的表面压或覆盖度就越大.

### 2.3 表面活性对吸附自由能的影响

缓蚀剂在金属表面的吸附引起体系能量的变化,如果吸附自由能的值越负,吸附层就越稳定.研究同种缓蚀剂在不同温度时表面活性与吸附自由能的关系,以及相同温度时不同缓蚀剂表面活性与吸附自由能的关系,可能从中找出缓蚀剂的表面活性对吸附自由能的影响.对于金属和缓蚀剂构成的吸附体系,根据吸附等温式计算出吸附系数 $K$ ,然后按公式(13)求得吸附自由能.

$$\Delta G_{ads}^{\theta} = -RT\ln(55.5K) \quad (13)$$

由文献数据<sup>[12]</sup>计算金属表面的覆盖度 $\theta$ ,由Langmuir吸附等温式,计算吸附系数 $K$ ,求得标准吸附自由能,有关数据列于表1.表中数据反映: $\Delta G_{ads}^{\theta}$ 为负值,吸附是稳定的,并且随温度的升高, $\Delta G_{ads}^{\theta}$ 逐渐减小,证明了非离子表面活性剂,温度升高溶解度下降,溶质分子容易向金属表面扩散,使吸附量增加,即升温更有利在金属表面的吸附<sup>[5]</sup>.

对于离子型表面活性剂,温度升高,溶解度会增大,在金属表面的吸附量降低.例如十二烷基磺酸钠(SLS)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)在金属铝表面的吸附<sup>[13-16]</sup>.对SLS,在25℃时,CMC=1.0×10<sup>-2</sup> mol/L,  $\gamma_{cmc}$ =49.2 mN/m,  $\Delta G_{ads}^{\theta}$ =-38.98 kJ/mol;在400℃时,CMC=9.7×10<sup>-3</sup> mol/L,  $\gamma_{cmc}$ =45.1 mN/m,  $\Delta G_{ads}^{\theta}$ =-37.48 kJ/mol.对于SDBS,在20℃时,CMC=2.1×10<sup>-3</sup> mol/L,  $\gamma_{cmc}$ =30.3 mN/m,  $\Delta G_{ads}^{\theta}$ =-34.34

kJ/mol;在40℃时,CMC=1.2×10<sup>-3</sup> mol/L,  $\gamma_{cmc}$ =36.0 mN/m,  $\Delta G_{ads}^{\theta}$ =-31.57 kJ/mol.

碳链长度不同的缓蚀剂,表面活性的差异也影响其在金属表面的吸附.蒋馥华<sup>[17]</sup>研究十二烷基甘氨酸、十六烷基甘氨酸、十九烷基甘氨酸对铁的吸附,其CMC分别是 $2\times10^{-3}$ 、 $2\times10^{-4}$ 、 $2\times10^{-5}$  mol/L,  $\gamma_{cmc}$ 分别是19.2、21.5、24.8 mN/m,  $\Delta G_{ads}^{\theta}$ 分别是-21.92、-27.63、-32.20 kJ/mol.缓蚀剂在金属表面吸附自由能的改变,实际是吸附系数 $K$ 的变化,所以 $K$ 的大小可表征缓蚀剂的表面活性<sup>[18]</sup>, $K$ 大则表面活性高.

## 3 缓蚀剂的表面活性与金属腐蚀

### 3.1 表面张力对腐蚀活化能的影响

金属同介质反应的活化能 $E_a$ 的大小,反映了金属腐蚀速率的快慢, $E_a$ 越大,腐蚀就越慢.缓蚀剂在金属表面的吸附,改变了金属与溶液间的界面状态和性质,降低了金属表面能,使得金属在介质中的腐蚀活化能增加.腐蚀反应活化能的计算可由S Arrhenius经验公式得出<sup>[19,20]</sup>.

$$\ln v = -E_a/RT + B \quad (14)$$

由黄传敬、周欣欣等的研究<sup>[12,21,22]</sup>,将 $\ln v \sim 1/T$ 作图.求出腐蚀活化能 $E_a$ ,列于表2.表2数据显示,随缓蚀剂浓度的增加,其表面张力不断下降,腐蚀反应的活化能逐渐增大,当接近临界胶束浓度, $E_a$ 变化渐小.同一缓蚀剂,表面张力下降越低,腐蚀体系的腐蚀活化能越大,腐蚀越困难.因为缓蚀剂在金属表面形成吸附膜,提高了腐蚀反应的活化能垒,从而抑制金属的腐蚀.

### 3.2 表面活性对腐蚀速率的影响

随着缓蚀剂浓度的增加,溶液的表面张力逐渐降低,其在金属表面的吸附量渐增,对金属的覆盖度渐大,使金属在介质中的腐蚀速率渐小,缓蚀效率渐大,一般在略大于临界

Table 1 Adsorption parameters of TX-100 on mild steel surface in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at different temperature

$T, K$	CMC mol/L	$\theta$	$\gamma_{cmc}$ mN/m	$K \times 10^{-5}$	$\Delta G_{ads}^{\theta}$ kJ/mol
298	$2.5 \times 10^{-4}$	0.941	30.2	0.701	-38.26
303	$2.1 \times 10^{-4}$	0.955	28.9	1.002	-39.15
308	$1.9 \times 10^{-4}$	0.966	28.1	1.442	-40.73
313	$1.6 \times 10^{-4}$	0.972	27.5	2.101	-42.71
318	$1.4 \times 10^{-4}$	0.976	26.6	2.953	-43.94

Table 2 Surface tension of corrosion inhibitors and activation energies of metal corrosion

	$C, \text{mol/L}$	$1 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$
TX-100	$\gamma, \text{mN/m}$	46.7	43.5	37.6	31.2	29.3
$E_a, \text{kJ/mol}$	29.10	29.92	30.75	39.06	40.12	
CPB	$\gamma, \text{mN/m}$	59.3	56.7	48.6	39.1	37.5
$E_a, \text{kJ/mol}$	81.67	86.45	90.34	94.97	96.01	

胶束浓度时,达到最大缓蚀效率。将缓蚀剂的表面活性同金属的腐蚀速率、缓蚀效率进行比较,以诠释缓蚀剂的表面活性对金属的腐蚀速率和缓蚀效率的影响。蒋馥华等<sup>[23]</sup>,在298 K下,1 mol/L的HCl中N-十二烷基甘氨酸(RNCOOH)对低碳钢的行为,在303 K下,0.5 mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中TX-100对低碳钢的行为<sup>[12]</sup>,1 mol/L的HCl中CPB对铝的行为<sup>[21]</sup>,刘天晴等<sup>[24,25]</sup>报道的0.1 mol/L的HCl中十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对碳钢的行为以及袁昊等<sup>[26,27]</sup>油酸二乙醇酰胺硼酸酯(ODBE)对钢腐蚀的影响。在缓蚀剂的CMC内,对RNCOOH、TX-100、CPB和CTAB中溶液的表面张力 $\gamma$ 和金属的腐蚀速率 $v$ 进行线性回归,发现 $v \sim \gamma$ 符合线性关系。其线性回归方程分别如下:

$$\text{RNCOOH: } v = 0.4228\gamma - 6.911; \text{ 相关系数: } 0.9925$$

$$\text{TX-100: } v = 0.2221\gamma - 2.559; \text{ 相关系数: } 0.9810$$

$$\text{CPB: } v = 0.1420\gamma - 2.350; \text{ 相关系数: } 0.9823$$

$$\text{CTAB: } v = 0.4368\gamma - 14.412; \text{ 相关系数: } 0.9786$$

将几种金属的腐蚀速率 $v$ 和缓蚀剂表面张力 $\gamma$ 之间的关系绘于图3。按照缓蚀效率 $\eta$ 和腐蚀速率 $v$ 的关系, $\eta = 1 - v/v_0$ ,由此推理, $\eta$ 同 $\gamma$ 也符合线性关系。用图4描述几种腐蚀体系中 $\eta \sim \gamma$ 的关系。

图4中反映:缓蚀剂的表面张力越低,金属的腐蚀速率越慢,缓蚀效率越高,当达到临界胶束浓度时,腐蚀速率基本不再改变,这限制在临界胶束浓度范围内。金属腐蚀速率随缓蚀剂表面张力下降而降低并非偶然,因为表面张力的下降意味着金属与腐蚀介质间的界面能减少,意味着缓蚀剂分子在金属表面的吸附量增多,必然导致腐蚀速率的降低。

当缓蚀剂的浓度达到CMC时,表面张力达到 $\gamma_{cmc}$ ,此时金属的腐蚀速率基本不变,对金属的缓蚀效果一定,说明表面活性对缓蚀效率具有必然联系。周永红等<sup>[28]</sup>对马来海松酸甘油酯聚氧乙烯醚表面活性剂(MRGEO-n,n为聚合度)及其在盐酸中对Q235钢的缓蚀性能进行了评价,发现不同聚合度( $n=5, 10, 15, 20$ )的MRGEO-n具有不同的 $\gamma_{cmc}$ (39.8, 36.7, 34.5, 35.5 mN/m)和CMC( $3.2 \times 10^{-4}, 3.0 \times 10^{-4}, 4.6 \times 10^{-4}, 6.7 \times 10^{-4}$  mol/L),缓蚀效率(0.92, 0.94, 0.95, 0.89)也有差别。缓蚀剂的表面活性越强, $\gamma_{cmc}$ 和CMC就越低,其在金属表面的吸附性越强,缓蚀效率就越高。蒋馥华等<sup>[17]</sup>研究地下水中的N-烷基甘氨酸(R-Gly)对铁的缓蚀行为,不同的烷基甘氨酸的表面活性对金属缓蚀效率的关系也有类似情况。

同一结构系列的表面活性剂作缓蚀剂,CMC和 $\gamma_{cmc}$ 越小,其缓蚀效率越大。但是,当CMC和 $\gamma_{cmc}$ 的变化不一致时,就要综合考虑CMC、 $\gamma_{cmc}$ 等表面活性参数对缓蚀效率的影响。缓蚀剂的最大缓蚀效率浓度稍大于临界胶束浓度,但是二者很接近。值得注意的是,有些缓蚀剂在达到最大缓蚀效果后,再增加浓度,会出现缓蚀效果降低、金属腐蚀速率加快的现象<sup>[29]</sup>,原因是缓蚀剂在金属表面形成胶团吸附,从而使吸附层结构松散,因此缓蚀效果降低。但是,当浓度又增加时,吸附层又变得紧密,缓蚀效率又恢复,但个别的并不能恢复<sup>[30]</sup>。这说明,表面张力 $\gamma$ 降低时,缓蚀效率 $\eta$ 升高,对单分

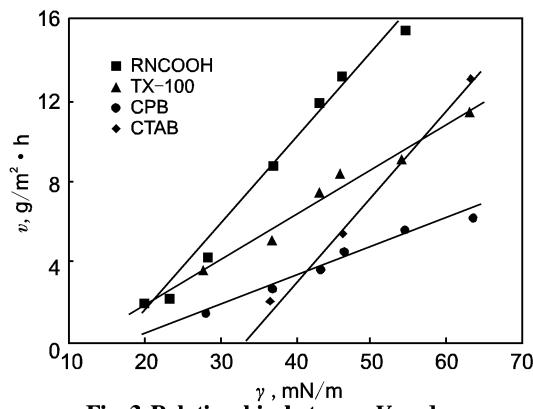


Fig. 3 Relationship between  $V$  and  $\gamma$

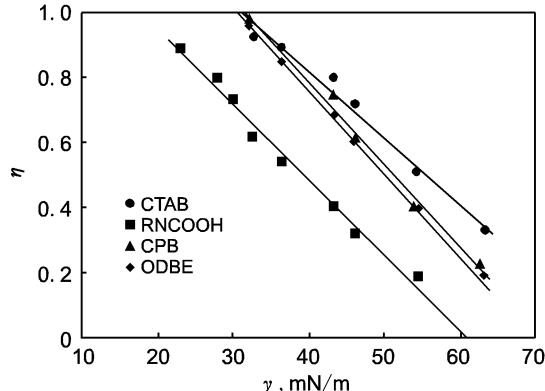


Fig. 4 Relationship between  $\eta$  and  $\gamma$

子吸附层较为适用。

## 4 结论

1. 用缓蚀剂的表面活性表征吸附性能。缓蚀剂的表面张力 $\gamma$ 影响了其在金属表面的吸附量、界面压,溶液的表面张力下降越多,吸附量就越大,界面压就越高。缓蚀剂的 $\gamma_{cmc}$ 越小,其在金属表面的吸附能力越强,CMC越小,在金属表面吸附效率越高,表现出吸附自由就负,吸附更稳定。

2. 缓蚀剂的表面活性影响其对金属的缓蚀效果或腐蚀速率。随溶液表面张力的降低,金属的腐蚀活化能上升,腐蚀速率逐渐减小,缓蚀剂对金属的缓蚀效率逐渐增强。在小于CMC范围内,许多体系的 $v \sim \gamma$ 或 $\eta \sim \gamma$ 符合线性关系,同一结构系列的缓蚀剂,CMC和 $\gamma_{cmc}$ 越小,缓蚀效率越高。

3. 缓蚀剂在金属表面的吸附及缓蚀作用有多种影响因素,表面活性仅是其中之一,其原理和更精确的定量关系还有待于进一步深入研究。

## 参考文献:

- [1] 蔡楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995, 232.
- [2] 陈立状, 高延敏, 缪文桦. 有机缓蚀剂与金属作用机理[J]. 全面腐蚀控制, 2005, 19(2): 25.
- [3] 肖肖慈, 罗道明. 界面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 10, 73, 151, 157.
- [4] 张玉华, 赵常就. 溶液的表面张力对金属腐蚀速率的影响

- [J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(4): 154.
- [5] 朱埗瑶, 赵振国. 界面化学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 285.
- [6] 赵振国. 接触角及其在表面化学研究中的应用 [J]. 化学研究与应用, 2000, 12(4): 370.
- [7] Bockris J O M, Swinkels D A J. Adsorption of N-decylamine on solid metal electrode [J]. J Electrochim Soc, 1964, 111(6): 736.
- [8] El-Awady A A, Abd-El-Naby B A, Aziz S G. Kinetic-thermodynamic and adsorption of steel by cyclic and open-chain amines [J]. J Electrochim Soc, 1993, 139(8): 2149.
- [9] Dhar H P, Conway B E, Joshi K M. On the form of adsorption isotherms for substitutional adsorption of molecules of different sizes [J]. Electrochim Acta, 1973, 18(11): 189.
- [10] 王慧龙, 辛剑, 袁万钟. 盐酸介质中 Mannich 碱缓蚀剂在碳钢表面的吸附热力学研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(3): 144.
- [11] Luo Fangwei, Weng Yongji, Gao Jiancun. Differential polarization curve in studying mannich Inhibitor's absorptive feature on steel [J]. Chemical Journal on Internet, 2005, 7(1): 8.
- [12] 黄传敬, 张玉州. 硫酸介质中非离子表面活性剂及其复配体系对低碳钢的缓蚀作用 [J]. 腐蚀与防护, 1994, (5): 235.
- [13] 于亚明, 高保娇, 江立鼎. 丙烯酰胺型阳离子表面活性单体的化学结构与其胶束化行为 [J]. 化学学报, 2006, 64(18): 1859.
- [14] 毕只初, 俞稼镛. 改变固/液界面润湿性提高原油采收率的实验室研究 [J]. 科学通报, 2000, 45(16): 1721.
- [15] 木冠南, 赵天培. 盐酸溶液中阴离子表面活性剂在铝表面的吸附 [J]. 离子交换与吸附, 1996, 12(5): 457.
- [16] 龚良发, 李汝雄, 徐新, 等. 无机盐及其表面活性剂混合溶液的表面张力 [J]. 北京石油化工学院学报, 2000, 8(1): 42.
- [17] 蒋馥华, 张萍. 地下水中 N-烷基甘氨酸对铁的缓蚀行为与表面活性的联系 [J]. 化工腐蚀与防护, 1995(2): 32.
- [18] 李干佐, 牟建海, 隋华. 表面活性剂溶液的动态表面张力与吸附动力学研究 [J]. 日用化学工业, 1999, 4: 21.
- [19] 木冠南. 纯铝在盐酸溶液中的腐蚀速率研究 [J]. 化学通报, 1986, (2): 38.
- [20] Metikos-Hukovi C, Babic R. Impedance investigation of corrosion inhibition of armco iron by thiourea [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1996(26): 442.
- [21] 周欣欣. 烷基吡啶盐对铝的缓蚀作用 [J]. 材料保护, 1994, 27(12): 3.
- [22] 罗世地, 莫春生. 气-液界面上十六烷基溴化吡啶水溶液动态表面张力的研究 [J]. 化学研究与应用, 2005, 17(2): 180.
- [23] 蒋馥华, 张萍. HCl 溶液中 N-十二烷基甘氨酸对低碳钢的缓蚀行为研究 [J]. 表面技术, 1996, 25(2): 7.
- [24] 刘天晴, 任谦, 郭荣. 表面活性剂对镍和铁的缓蚀作用 [J]. 扬州大学学报(自然科学版), 1995, 2(2): 13.
- [25] 刘卉, 裴灵光, 谢建安, 等. 盐酸溶液中阳离子 Gemini 表面活性剂在碳钢表面的吸附与缓蚀性能 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(4): 244.
- [26] 袁昊, 高桂兰. 环保型油酸二乙醇酰胺硼酸酯的制备及其在切削液中的防腐抗锈性能研究 [J]. 上海工业大学学报, 2005, 22(1): 37.
- [27] 杨启发, 张学风, 杨红刚. 油酸二乙醇酰胺硼酸酯对钢铁缓蚀性能的影响 [J]. 材料保护, 2002, 35(2): 21.
- [28] 周永红, 王艳娜, 谢晖, 等. 马来海松酸甘油酯聚氧乙烯醚的表面活性及其在盐酸介质中对 Q235 钢的缓蚀性 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(6): 324.
- [29] 袁白朗, 刘晓轩. 铜离子和聚乙二醇辛基苯基醚对钢的缓蚀协同效应 [J]. 云南大学学报, 2003, 25(4): 361.
- [30] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 272.

## 欢迎订阅《管道技术与设备》杂志 信息量大 适用范围广 实用性强

国内统一连续出版物号: CN21 - 1312/TH 国际标准连续出版物号: ISSN 1004 - 9614

邮发代号: 8 - 145 单价: 5.0 元/册 全年价: 30.0 元

《管道技术与设备》杂志经国家科技部、新闻出版总署批准的,国内外公开发行的国家级优秀科技期刊。本刊是中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊、中国学术期刊综合评价数据库来源期刊、中国科技论文统计用刊、中文科技期刊数据库收录期刊、中国石油文摘数据库收录期刊、中国石化文摘期刊、中国学术期刊文摘收录期刊、《中国学术期刊(光盘版)》收录期刊、万方数据-数字化期刊群数据库收录期刊。

《管道技术与设备》杂志面向原油、成品油、天然气、化工、热力管网、煤气、城市给排水管网、煤浆、矿浆、冶金等与管道输送有关的行业。刊载内容为应用于管道系统的新技术、新工艺、新产品、新经验及发展动态,设置了设计与研究、管件与设备、施工与焊接、腐蚀与防护、控制与测量、清洗技术、经验与交流等栏目,富于创新性、实用性,特别适合于在科研单位、大专院校和施工单位从事管道系统设计、施工、控制及维护的技术人员以及从事管道输送工艺研究的技术人员。

《管道技术与设备》杂志国内外发行,大 16 开本,单月 25 日出版。全国各地邮局均可订阅。

《管道技术与设备》杂志竭诚为您推广新技术、新材料、新产品,提高产品知名度,扩大企业的影响。为您提供优质服务,帮您开拓市场。热忱欢迎您刊登广告。

通讯地址: 沈阳市大东区北海街 242 号

邮编: 110043

传真: (024)88718619

编辑部电话: (024)88718619

稿件 E-mail: info@52gdw.com

广告部电话: (024)88524579 88718458

广告 E-mail: ad@52gdw.com

欢迎登陆 <http://www.52gdw.com> 浏览更详细内容