松香胺类RA缓蚀剂对碳钢在高压CO_2体系中缓蚀机理研究

李国敏，李爱魁，郭兴蓬，郑家燊
华中科技大学化学系，武汉 430074

摘要：应用电化学阻抗谱及极化测量技术，研究了在高压CO_2的1%NaCl溶液中松香胺类缓蚀剂(RA)对N80钢的缓蚀机理，并探讨了它的吸脱附行为.结果表明，RA缓蚀剂对N80钢在高压二氧化碳体系中腐蚀有良好的缓蚀作用，缓蚀效应是负催化效应，在碳钢表面的吸附服从Langmuir吸附等温式.电位正移到脱附电位以上是RA阳极脱附的主要原因，这时它使表面电容Cd显著增加，传递电阻Rt明显减小.

关键词：松香胺；碳钢；二氧化碳腐蚀；缓蚀机理；交流阻抗
中图分类号：TG172.3　**文献标识码**：A　**文章编号**：1002-6495(2004)03-0125-04

INHIBITION MECHANISM OF ROSIN AMIDE FOR CARBON STEEL CORROSION UNDER HIGH PRESSURE CO_2

LI Guo-min, LI Ai-kuai, GUO Xin-peng, ZHENG Jia-shen
Chemistry Department, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

ABSTRACT: The inhibition mechanism of rosin amide corrosion inhibitor (RA) for carbon steel in CO_2 solution has been studied by electrochemical techniques including electrochemical impedance spectrum (EIS) and polarization curve measurements. It is shown that the inhibition of RA is due to its negative catalytic effect. The adsorption of RA on carbon steel surface obeyed the Langmuir isotherm. The positive shift of the potential over the adsorption potential is the main reason of desorption of RA on the anode, which then increases the interface capacity and decreases the transfer resistance.

KEY WORDS: rosin amide; CO_2 corrosion; inhibition mechanism; carbon steel; electrochemical impedance spectrum

油气工业中广泛存在CO_2的腐蚀问题[1].松香是一种丰富、廉价无毒的可再生林产资源，开发以松香为原料研制缓蚀剂是一项有意义的工作.松香胺是一种主要含有烷基氢化菲结构的树脂胺，其分子结构中庞大的、非极性三环结构具有良好的疏水性，而极性的胺基部分又具有亲水性，因此松香属于典型的两亲分子.松香胺类缓蚀剂对钢铁在盐酸中腐蚀有很好的抑制作用[2]，目前国内只是通过简单的金属挂片测量松香胺缓蚀剂缓蚀效率[3]，但是对于其缓蚀机理研究较少，尤其是其在CO_2腐蚀体系中缓蚀机理研究还未见有报导.

作者对松香胺经改性后制得一种新型水溶性松香胺衍生物缓蚀剂(简称为RA缓蚀剂).本文在高温高压釜中模拟油田的CO_2腐蚀环境，利用动电位扫描和交流阻抗测试方法，结合有关热力学理论，研究了松香胺类缓蚀剂在高压CO_2条件下1%NaCl溶液中对碳钢的缓蚀及吸脱附行为，初步探讨了其对碳钢的缓蚀机理.

1 实验方法

采用三电极体系，工作电极材料为N80碳钢圆柱电极，其面积为5.3 cm^2.试样工作面用金相砂纸逐级打磨至800目，并以无水乙醇脱脂.辅助电极为铂片，参比电极为饱和氯化银电极，以下所述电位均相对于饱和AgCl电极.实验介质为1%NaCl溶液，由分析纯试剂加去离子水配制而成.缓蚀剂为松香胺类缓蚀剂(简称为RA缓蚀剂).实验在自制高压釜中进行，先用N_2赶氧，再用CO_2钢瓶通入CO_2使体系CO_2

收稿日期：2003-01-06 初稿；2003-03-21 修改稿
作者简介：李国敏(1975－)，男，博士生，主要从事CO_2腐蚀的研究
Tel：027－87543432　E－mail：ligm75@sohu.com

分压为1.0 MPa.体系的温度为(80±2)℃.

动电位扫描极化曲线试测试采用的恒电位仪为华中科技大学开发的电化学工作站CT-2,扫描速度为0.5 mV/s,由阴极向阳极扫描,扫描范围 E_{corr} ±150 mV.电极在腐蚀介质体系中浸泡1小时后开始测试,用电化学测试系统软件CorrTest对极化曲线进行弱极化拟合得到极化电阻 R_p 和 I_{corr}.

交流阻抗测试采用英国Solartron公司的1250FRA频率相应分析仪、1286ECI电化学接口和PC机进行,激励正弦波幅值为10mV,在自腐蚀电位下进行阻抗测试.频率范围为10 kHz～0.01 Hz,对数扫频,每倍频程5步.EIS数据采用Zview阻抗解析软件解析.

2 结果与讨论

2.1 RA对Fe的极化行为的影响

图1表示N80钢在不同浓度的松香胺类RA缓蚀剂溶液中的典型极化曲线.RA缓蚀剂的浓度(c/m,g/L)和自腐蚀电位(E_{corr},mVvs.AgCl),计算机弱极化拟合的腐蚀速度(I_{corr},10 mA/m),阳极Tafel斜率(ba,mV),阴极Tafel斜率(bc,mV)及缓蚀效率(IE)的关系如表1所示.缓蚀剂浓度越高,E_{corr}正移越大,当缓蚀剂浓度超过50 mg/L以后,自腐蚀电位的增加幅度缓慢,这可能是缓蚀剂在碳钢表面的吸附达到饱和.RA缓蚀剂的加入,抑制了N80钢在含 CO_2 的NaCl溶液中的阴极和阳极过程,且其抑制作用随缓蚀剂浓度的增加而增加.从以上特征可以认为松香胺类RA缓蚀剂是一种典型的吸附型缓蚀剂.它对阳极反应的抑制作用尤为明显.而且,由于 ΔE_{corr} 有明显的上升(30 mV),松香胺类RA缓蚀剂的缓蚀作用是"负催化效应"所致[4].

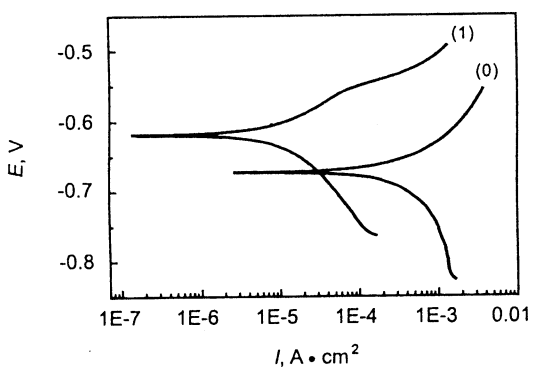


Fig.1 Potentiodynamic polarization curves for carbon steel in 1.0MPa CO_2 1% NaCl solutions: (0) blank; (1) 50 mg/L inhibitor

Table 1 Electrochemical polarization parameters and inhibition efficiency (IE) of RA inhibitor

C, mg/L	E_{corr}, mV	I_{corr}, mA/cm-2	ba, mV	bc, mV	IE, %
0	-673	0.3232	51.68	68.75	
10	-640	0.1055	45.35	83.42	67.4
20	-629	0.0594	44.7	84.2	81.6
30	622	0.0147	47.43	78.39	95.5
50	-613	0.0093	53.89	65.43	97.1
70	-610	0.0093	52.26	67.88	97.1

从添加缓蚀剂的极化曲线的阳极部分可以观察到曲线上有一个拐点。一般认为这种现象是由于缓蚀剂的脱附引起的,此时的拐点电位为脱附电位,这个区域可称为脱附区[5].电位持续增加时,出现阳极溶解加速区,从曲线上不难发现,缓蚀剂对其不产生任何影响.在阴极部分,没有发现明显的吸附区,这表明RA在自腐蚀电位条件下就能很好的脱附在电极的表面.从极化曲线可以看出,由于缓蚀剂的吸附与脱附过程是一种动态的平衡,是"非定位吸附",即使覆盖率 $\theta<1$,也不会形成局部腐蚀.所以,使用RA缓蚀剂是安全的,即使在局部有浓度的不均匀分布也不会引起点蚀.

2.2 RA缓蚀剂在N80上的吸附行为

一种有效的缓蚀剂必须有好的吸附性.一般认为覆盖率是研究缓蚀剂吸附行为的最有效的参数.在1%NaCl溶液中RA在铁表面的覆盖率 θ 可由下式计算[6]:

$$\theta = (Cd_b - Cd)/(Cd_b - Cd_i) \quad (1)$$

这里 Cd 为缓蚀体系中的金属的表面电容,Cd_b 为没有缓蚀剂的空白溶液中的金属的表面电容,Cd_i 为表面完全被缓蚀剂覆盖时金属的表面电容,当 $Cd_i << Cd_b$ 时,(1)式可以写成:

$$\theta = 1 - Cd/Cd_b \quad (2)$$

电化学反应的界面电容和传递电阻主要由第1个容抗的参数确定,因此采用Zview软件对碳钢在不同缓蚀剂浓度和空白溶液中自腐蚀电位下的电化学阻抗谱图(图3)的容抗弧进行解析,将求得的界面电容根据(2)式求得 θ. $\theta/(1-\theta)$ 和RA缓蚀剂的浓度 c(mg/L)的关系由图2表示.经直线拟合,二者近似服从线性规律,斜率为0.5107.由此可以判断,在1%NaCl溶液中,低浓度的RA在N80电极上的吸附服从Langmuir吸附等温式.将mg/L浓度换为mol/L,K 由0.5107变为174153.根据热力学

Table 2 Double layer capacitance and transfer resistance at different polarization potential

ΔE, mV	−80	−60	−40	−20	−10	0	10	20	40	60	100
Cd, μF/cm^2	28.8	28.1	27.4	28.7	30.5	32.6	43.5	82.7	104	238	447
Rt, Ω/cm^2	523	1469	2157	2358	3245	3658	3053	875	143	85	56

理论:$\Delta G = -RT\ln K$,由此可求出缓蚀剂在 N80 钢表面的吸附自由能 $\Delta G = 35.4$ kJ/mol.一般说来,物理吸附的吸附能小于 20 kJ/mol,而化学吸附的吸附能在 80 kJ/mol~400 kJ/mol 之间[7].根据吸附能的大小,不难判断 RA 缓蚀剂在 N80 电极表面的吸附既有化学吸附又有物理吸附.

2.3 RA 缓蚀剂的阳极脱附效应

从图 1 可以看出有着优良吸附性能的松香胺类 RA 缓蚀剂也可以从电极表面脱附.实际上,由于一些变化而引起吸附有机分子从电极表面脱附是一种普遍现象[8].在含有 50 mg/L 的 RA 缓蚀剂的 1.0 MPa CO_2 的 1%NaCl 溶液中,用 EIS 对铁电极进行了研究.在不同外加电位

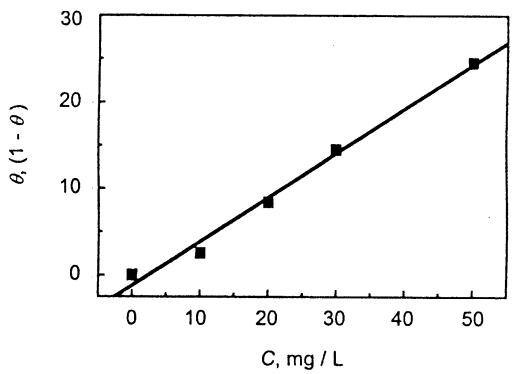


Fig.2 Relationship between $\theta/(1-\theta)$ and concentration of RA inhibitor in 1%NaCl under 1.0 MPa CO_2

ΔE(相对于自腐蚀电位)时的阻抗参数界面电容(Cd)和传递电阻(Rt)如表 2 所示.在线性极化区($|\Delta E| \leqslant 10$ mV),Cd 变化较小,对于阳极极化,当极化电位位小于 40 mV(50 mg/L 的缓蚀剂的脱附电位附近)时,Cd 增大,Rt 减小,当电位大于 40 mV 时,Cd 急剧增大,Rt 减小,说明此时缓蚀剂大量脱附.对于阴极区,在弱极化电位时,Cd 减小,说明电位一定程度的负移有利于缓蚀剂的吸附.同时,根据弱极化区内 Cd 的变化甚微,说明 RA 在金属表面的吸附性能很好.

图 3 是碳钢在 1.0MPa CO_2 的 1%NaCl 溶液体系80℃下空白和加有不同浓度的缓蚀剂 RA 时 Nyquist 图,从图中结果看到,在开路电位下,加有 RA 体系的转移电阻较空白的要大,低浓度体系(10 mg/L)低频区出现不太明显的尾部收缩,浓度为 20 mg/L 的体系 EIS 谱由两个容抗弧组成,第一个高频容抗弧是由电极电化学反应电阻和双电层电容形成,低频区出现的容抗弧则为电极表面缓蚀剂吸附的影响.图 4 是 N80 钢在加有 50 mg/L 缓蚀剂 RA 的体系在相对自腐蚀电位 E_{corr} 极化 −40 mV 时测得的阻抗谱图,此时谱图仍由两个容抗弧组成,界面电容较低而极化电阻仍然很大,表明一定程度电位负移对 RA 表面吸附影响很小.图 5 则是在同样体系中相对自腐蚀电位 E_{corr} 极化 +40 mV 时测得的阻抗谱图,阳极极化 +40 mV 已非常接近脱附电位,图谱低频区呈现明显的感抗弧.从图 6 的 Bode 图 θ~logf 曲线也可看出,阴极极化 40 mV 时,低频

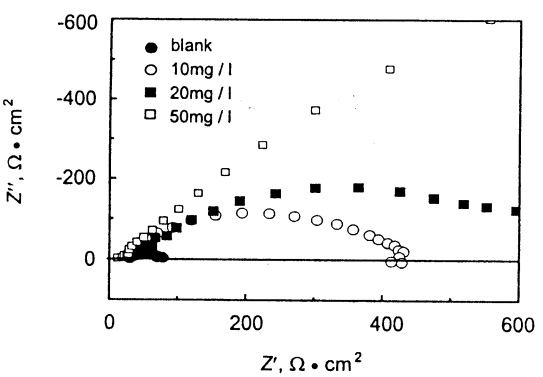


Fig.3 Electrochemical impedance spectrum of N80 steel in 1.0 MPa CO_2 1%NaCl with different concentration inhibitor

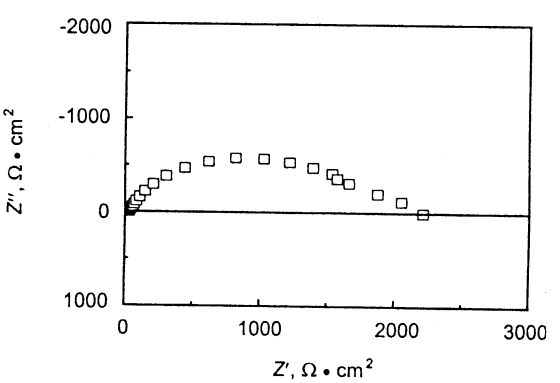


Fig.4 Electrochemical impedance spectrum of N80 steel in 1.0 MPa CO_2 1%NaCl with 50 mg/L inhibitor at polarization potential −40 mV

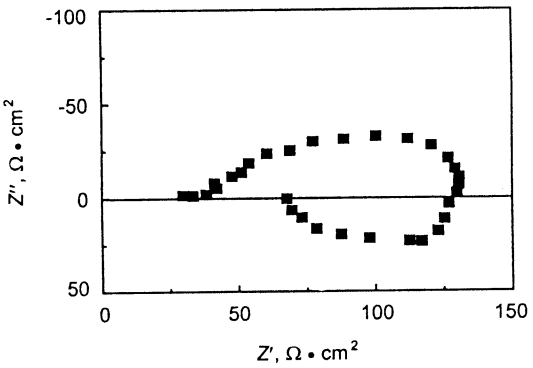


Fig.5 Electrochemical impedance spectrum of N80 steel in 1.0 MPa CO_2 1% NaCl with 50 mg/L inhibitor at polarization potential +40 mV

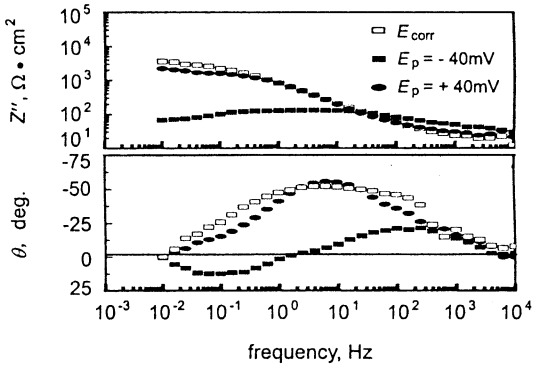


Fig.6 Bode curves of N80 steel in 1.0MPa CO_2 1% NaCl with 50 mg/L inhibitor at different polarization potential

区时间常数没有明显的改变,而阳极极化 40 mV 时,低频区出现很明显的感抗弧和时间常数.RA 分子吸附时是以氨基的氮原子在电极上吸附的,改性后的 RA 缓蚀剂的氨基上氮原子带正电,电位负移有利于其在电极表面上的吸附,使得其表面覆盖度及其状态对电位微扰的响应减弱.而阳极极化时不利于缓蚀剂吸附,也使 RA 分子在表面的覆盖度及其状态很容易受到电位微扰的影响,表 2 中数据表明电荷转移电阻降至 3%,双层电容也已明显增加,结合图 1 极化曲线来看,显然缓蚀剂大量脱附已开始.文献[8]认为在接近脱附电位时观察到的低频时间常为缓蚀剂复盖层处于不稳定状态,将要发生大量脱附的反映.所以电位在一定程度上负移是有利于 RA 在电极表面的吸附的,而电位正移则正好相反.

3 结论

1 松香胺类 RA 缓蚀剂对 N80 钢在高压二氧化碳体系中腐蚀有良好的缓蚀作用,即使是在 80℃ 的高温下浓度为 30 mg/L 的 RA 缓蚀剂缓蚀效率可达 90% 以上,缓蚀性能随 RA 浓度增加而增加.

2 松香胺类 RA 缓蚀剂的缓蚀效应是负催化效应,RA 是同时抑制阴阳极过程的混合型缓蚀剂.其吸附行为低浓度时可用 Langmuir 吸附等温式描述.

3 在所研究的浓度范围内,碳钢在高压 $CO_2$1% NaCl 中自腐蚀电位下的交流阻抗转移电阻随 RA 浓度增加而增加.在阳极极化一定电位下,加有 RA 缓蚀剂体系的阻抗谱上低频出现感抗弧和明显时间常数.电位正移到脱附电位以上是 RA 缓蚀剂阳极脱附的主要原因,而一定程度的阴极极化有利于 RA 缓蚀剂的吸附.

参考文献:

[1]李国敏,刘烈炜,郑家燊.碳钢在含硫化氢及高压二氧化碳饱和的 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J].中国腐蚀与防护学报,2000,20(4):204

[2]赵时仁,郑家燊.松香胺聚氟乙烯醚对 A3 钢在盐酸介质中缓蚀性能研究[J].材料保护,1994,27(8):1

[3]赵时仁.硫脲对松香胺聚氧乙烯醚缓蚀性能负协同效应的初步研究[J].湛江师范学院学报,1994,(2):49

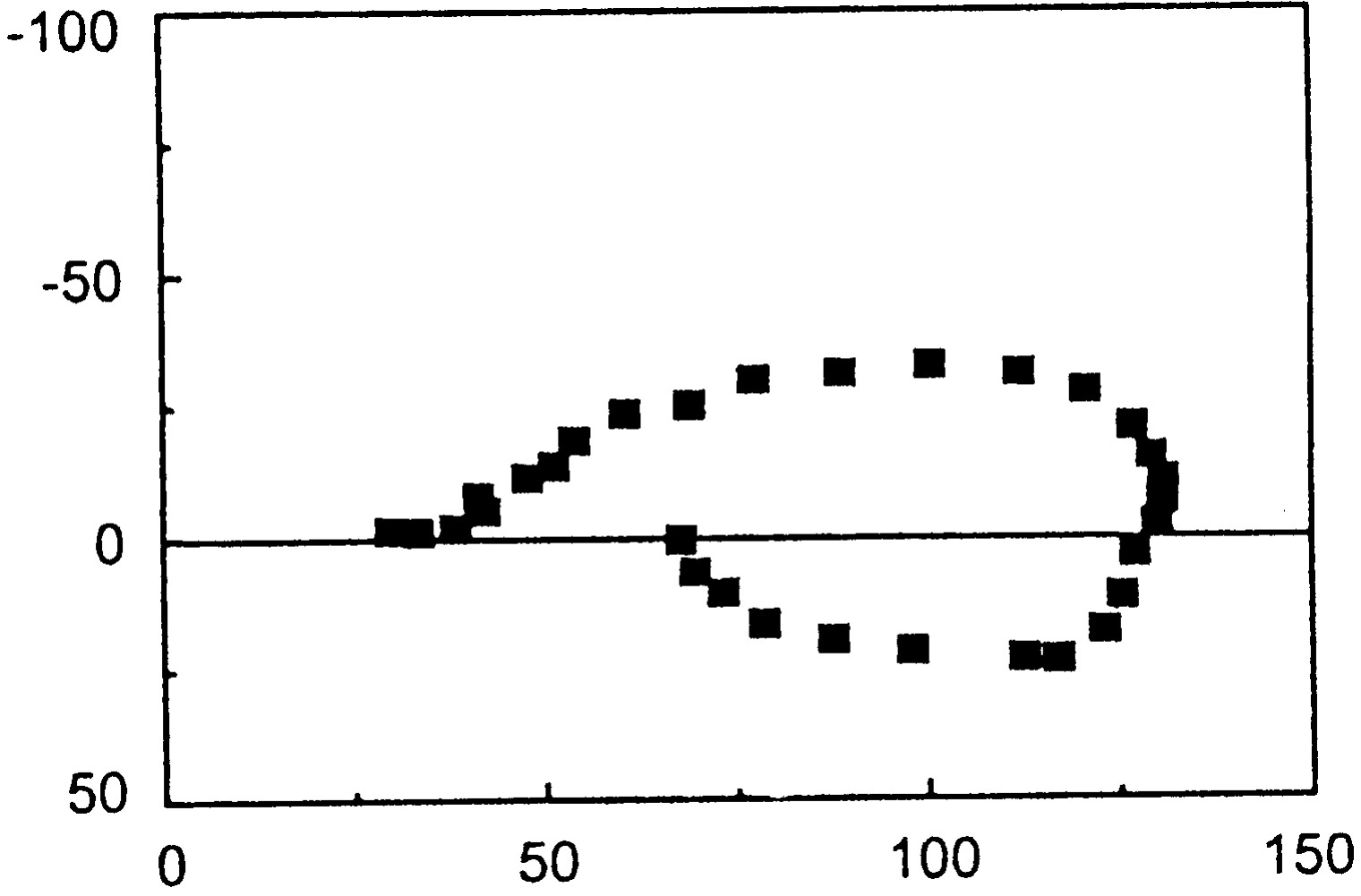
[4]曹楚南.缓蚀剂研究中的电化学测量技术[J].材料保护,1990,23(1):40

[5]王佳,曹楚南.缓蚀剂阳极脱附现象的研究—Ⅱ缓蚀剂阳极脱附对电极阻抗的影响[J].中国腐蚀与防护学报,1994,15(4):247

[6]曹楚南.腐蚀电化学[M].北京:化学工业出版社,1994.13

[7]段世泽,谭逸玲.界面化学 M].北京:高等教育出版社,1990.124

[8]王佳,曹楚南.缓蚀剂阳极脱附现象的研究—Ⅰ缓蚀剂阳极脱附现象[J].中国腐蚀与防护学报,1994,15(4):247


-100
-50
0
50
0
50
100
150