

# 低碳钢自腐蚀电位与缓蚀剂吸附性能关系的探讨

王保成, 朱金华

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 710049, 西安)

**摘要:** 在低碳钢/稀盐酸腐蚀体系中,测试了缓蚀剂六次甲基四胺(HA)对体系的缓蚀行为,并对 HA 和二乙基二硫代氨基甲酸钠(SDEDTC)的缓蚀行为进行了分析;从理论上导出了体系自腐蚀电位随温度变化的关系式和缓蚀剂类型的自腐蚀电位判据. 研究表明:低碳钢缓蚀前、后自腐蚀电位的改变与温度的倒数成线性关系;HA 为阳极型缓蚀剂,SDEDTC 为混合型缓蚀剂,二者的吸附形式均为物理吸附,吸附热分别为  $-35$  kJ/mol 和  $-30$  kJ/mol.

**关键词:** 低碳钢;自腐蚀电位;缓蚀剂;吸附热

**中图分类号:** O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2005)09-1035-04

## Relationship Between Corrosion Potential of Mild Steel and Adsorption Properties of the Inhibitors

Wang Baocheng, Zhu Jinhua

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Inhibition behaviors of hexamine(HA) and sodiumdiethyldithiocabamate (SDEDTC) were tested in the system of mild steel/hydrochloric acid. The relation between the corrosion potential of the system and temperature, and the criteria for corrosion potentials of different corrosion-inhibitive types of inhibitors were derived theoretically. The experimental results show that the variation of mild steel corrosion potentials after adding inhibitors is linear with respect to the reciprocal of temperature. HA is an anodic type inhibitor, and SDEDTC is a mixed type inhibitor. Their adsorption forms are physical, and the adsorption heat reaches to  $-35$  kJ/mol (HA) and  $-30$  kJ/mol (SDEDTC), respectively.

**Keywords:** mild steel; corrosion potential; inhibitor; adsorption heat

目前对于金属材料缓蚀剂的研究,从探讨吸附膜和成相膜的缓蚀机制到研究分子结构与缓蚀性能和吸附机理之间的关系,已经成为较为活跃的研究领域,其主要目的是为了估算缓蚀效率,探讨缓蚀剂的作用机理<sup>[1-4]</sup>,但在如何选择缓蚀剂的种类和评定最佳效果等方面,尚缺乏完整的理论根据. 金属材料的自腐蚀电位是在腐蚀体系达到稳态的条件下可精确测得的一个物理量,缓蚀剂在金属材料表面的吸附,介质浓度和体系温度的变化,都会使得自腐蚀电位发生变化. 尽管前人对自腐蚀电位受以上各种因素的影响而发生变化的现象进行了不少研究<sup>[5]</sup>,但

大都是定性的分析. 因此,探讨腐蚀体系的状态变化对自腐蚀电位的影响以及它们之间的定量关系,具有重要的实际和理论意义. 本文针对常见的低碳钢/稀盐酸腐蚀体系和加入六次甲基四胺(HA)、二乙基二硫代氨基甲酸钠(SDEDTC)后的缓蚀体系进行了研究,并利用热力学和动力学理论,得出了自腐蚀电位与温度、活化能以及缓蚀剂吸附热之间的定量关系.

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器和药品

电化学测量使用 M273A 电化学测试仪;电解

池由三电极系统组成,温度控制采用恒温槽;工作电极为低碳钢加工成的高10 mm、直径11 mm的圆柱体,外封聚四氟乙烯,底面积暴露,顶端引出导线;参考电极用饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极;1 mol/L 盐酸溶液加0.01 mol/L 六次甲基四胺、0.5 mol/L 盐酸溶液加0.01 mol/L 二乙基二硫代氨基甲酸钠分别组成缓蚀体系。

## 1.2 测试方法

用1 mol/L 的盐酸作为空白体系(不加缓蚀剂),将工作电极用细砂纸打磨光亮,用蒸馏水冲洗后放入电解池,饱和甘汞电极通过盐桥放入电解池,铂电极开路,实验温度分别为20、40、60、80 °C,在不同的温度下稳定10 min后测量自腐蚀电位 $E_{\text{corr}}$ (开路电位)。配制含0.01 mol/L 缓蚀剂HA的盐酸溶液,进行同样的测量,得到 $E'_{\text{corr}}$ 。测试结果见表1。

表1 低碳钢在1 mol/L 盐酸中和在HA 盐酸溶液<sup>①</sup>中腐蚀的电化学参数

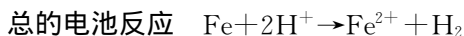
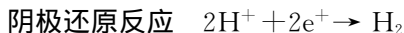
$T/^\circ\text{C}$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$E'_{\text{corr}}/\text{mV}$	$\Delta E_{\text{corr}}/\text{mV}$
20	-520	-500	-20
40	-510	-505	-5
60	-502	-515	13
80	-500	-520	20

①:HA 盐酸溶液的配比为1 mol/L 盐酸+0.01 mol/L HA。

## 2 理论分析

### 2.1 腐蚀电位与速率常数的关系

对于金属铁与酸溶液接触所发生的腐蚀过程,其基本特征是在一个孤立的金属电极上同时以等速进行着一个阳极反应和一个阴极反应。以铁在不含氧的酸性溶液中均匀腐蚀作为讨论体系,有



在任意情况下,空白溶液中的上述阳极反应的电极电位为 $E_a$ ,阴极反应的电极电位为 $E_c$ ,阳极溶解和阴极析氢反应的电流密度可表示为<sup>[6]</sup>

$$i_a = k_a \exp(E_a/\beta_a) \quad (1)$$

$$i_c = -k_c \exp(-E_c/\beta_c) \quad (2)$$

式中: $k_a$ 、 $k_c$  分别为阳极反应和阴极反应的速率常数(与温度有关); $E_a$ 、 $E_c$  分别为任意状态时阳极和阴

极的电极电位; $\beta_a$ 、 $\beta_c$  分别为阳极反应和阴极反应的Tafel斜率。在等温条件下,阳极极化和阴极极化过程中的 $E_a$ 和 $E_c$  逐渐发生变化, $E_a$  不断变正, $E_c$  不断变负。当阳极电流密度 $i_a$ 和阴极电流密度 $|i_c|$ 相等,且等于某一数值 $i_{\text{corr}}$ 时,阳极电极电位和阴极电极电位由于极化而相等,此时体系达到稳态,所以有

$$i_{\text{corr}} = k_a \exp(E_{\text{corr}}/\beta_a) = k_c \exp(-E_{\text{corr}}/\beta_c) \quad (3)$$

式中: $E_{\text{corr}}$  为自腐蚀电位,也称为混合电位; $i_{\text{corr}}$  为自腐蚀电流。

由式(3)可得

$$E_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \ln \frac{k_c}{k_a} \quad (4)$$

式(4)即为自腐蚀电位与速率常数的关系式<sup>[6]</sup>。

### 2.2 空白体系中自腐蚀电位与温度的关系

在稳态条件下,各活性物质的活度都不随时间而变。为处理问题方便,抓主要矛盾,假定 $\beta_a$ 、 $\beta_c$  不随温度变化(因为在20~80 °C范围内, $\beta_a \beta_c / (\beta_a + \beta_c)$  的值变化很小),认为它们是常数,而速率常数为温度的函数,所以将式(4)对温度进行微商,得

$$\frac{dE_{\text{corr}}}{dT} = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} [\text{dln}k_c/dT - \text{dln}k_a/dT] \quad (5)$$

将阿伦尼乌斯公式

$$\frac{d\ln k}{dT} = U_a/RT^2 \quad (6)$$

(式中 $U_a$  为反应的活化能)代入式(5),有

$$\frac{dE_{\text{corr}}}{dT} = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \left( \frac{U_{ac} - U_{aa}}{RT^2} \right) \quad (7)$$

式中: $U_{ac}$  为阴极反应的活化能; $U_{aa}$  为阳极反应的活化能。式(7)表明了自腐蚀电位随温度的变化率与阴、阳极反应活化能之间的关系。积分式(7)得

$$E_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \left( \frac{\Delta U}{RT} \right) + I \quad (8)$$

式中: $\Delta U = U_{aa} - U_{ac}$  为阴、阳极反应活化能差; $I$  为积分常数,其物理意义表示在一定温度下,体系阴、阳极反应活化能差等于0时的自腐蚀电位。式(8)就是自腐蚀电位与温度及阴、阳极反应活化能差之间的关系式。

### 2.3 有缓蚀剂吸附时自腐蚀电位与温度的关系

与获得式(5)的理论相同,可得到有缓蚀剂吸附时自腐蚀电位随温度的变化率与阴、阳极反应活化能之间的关系

$$\frac{dE'_{\text{corr}}}{dT} = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \left( \frac{U'_{ac} - U'_{aa}}{RT^2} \right) \quad (9)$$

式中:上角标“'”表示有缓蚀剂吸附。对式(9)积分得

$$E'_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \left( \frac{\Delta U'}{RT} \right) + I' \quad (10)$$

由式(8)~式(10)可得

$$E_{\text{corr}} - E'_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \left( \frac{\Delta U - \Delta U'}{RT} \right) + (I - I') \quad (11)$$

令  $\Delta E_{\text{corr}} = E_{\text{corr}} - E'_{\text{corr}}$ ,  $\Delta I = I - I'$ . 假定由于吸附使得活化能差发生改变,那么活化能差的改变量就等效于吸附热  $\Delta H_{\text{ad}}$ ,令  $\Delta H_{\text{ad}} = \Delta U - \Delta U'$ ,从而有

$$\Delta E_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \left( \frac{\Delta H_{\text{ad}}}{RT} \right) + \Delta I \quad (12)$$

从式(12)可知,缓蚀前、后自腐蚀电位之差  $\Delta E_{\text{corr}}$  和温度的倒数成线性关系,所以只要测定不同温度下的  $\Delta E_{\text{corr}}$ ,就可以求得吸附热  $\Delta H_{\text{ad}}$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 自腐蚀电位随温度的变化率与阴、阳极反应活化能的关系

式(7)表明:对于空白体系,当阳极反应的活化能大于阴极反应的活化能时,  $U_{\text{aa}} > U_{\text{ac}}$ ,  $dE_{\text{corr}}/dT < 0$ ,自腐蚀电位随温度的增加而变负;当阳极反应的活化能等于阴极反应的活化能时,  $U_{\text{aa}} = U_{\text{ac}}$ ,  $dE_{\text{corr}}/dT = 0$ ,自腐蚀电位不随温度变化;当阳极反应的活化能小于阴极反应的活化能时,  $U_{\text{aa}} < U_{\text{ac}}$ ,  $dE_{\text{corr}}/dT > 0$ ,自腐蚀电位随温度的增加而变正.

从表1可以看出,对于空白体系,随着温度从20℃增加到80℃,低碳钢/稀盐酸腐蚀体系的自腐蚀电位从-520 mV变到-500 mV,向正方向变化.由于表2的数据取自文献[5],工作电极试样的材料成分和介质浓度与本文的实验条件有差别,因此表1和表2中同温度(40、60℃)下自腐蚀电位的数据出现不同,但其随温度变化的趋势是相同的,表明阳极反应的活化能小于阴极反应的活化能.

表2 低碳钢在0.5 mol/L盐酸中和SDEDTC盐酸溶液<sup>①</sup>中腐蚀的电化学参数

$T/^\circ\text{C}$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$E'_{\text{corr}}/\text{mV}$	$\Delta E_{\text{corr}}/\text{mV}$
30	-526	-519	-7
40	-524	-523	-1
50	-514	-528	14
60	-510	-527	17

①: SDEDTC 盐酸溶液的配比为 0.5 mol/L 盐酸+0.01 mol/L SDEDTC.

### 3.2 不同缓蚀剂吸附类型的自腐蚀电位变化率判据

有缓蚀剂吸附时,假定为活性中心覆盖机理<sup>[7]</sup>,则必然要影响腐蚀正、逆反应的活化能.吸附使金属表面位置上的反应活性降低,改变了电极反应的活化能,自腐蚀电位也随之发生改变.根据式(9),如果缓蚀剂只对阳极有抑制作用,增加了阳极反应的活化能,使  $U_{\text{aa}} > U_{\text{ac}}$  时,自腐蚀电位随温度的增加而变负,  $dE_{\text{corr}}/dT < 0$ ,说明该缓蚀剂为阳极型缓蚀剂;当缓蚀剂只对阴极有抑制作用,增加了阴极反应的活化能,而且有  $U_{\text{aa}} < U_{\text{ac}}$  时,自腐蚀电位随温度的增加而变正,  $dE_{\text{corr}}/dT > 0$ ,说明缓蚀剂为阴极型缓蚀剂;如果缓蚀剂对阳极和阴极均有抑制作用,使得  $U_{\text{aa}} = U_{\text{ac}}$  时,会出现自腐蚀电位不随温度改变的情况,  $dE_{\text{corr}}/dT = 0$ ,说明缓蚀剂是混合型的.

### 3.3 HA 和 SDEDTC 的缓蚀特点及吸附热 $\Delta H_{\text{ad}}$

从表1可知,对于有缓蚀剂HA吸附时的体系,在20℃时自腐蚀电位相对于空白体系正移了20 mV.根据Evans极化理论<sup>[7]</sup>,说明HA对阳极反应有抑制作用.也就是说,由于HA的吸附,使得阳极反应的活化能升高.随着温度的升高,自腐蚀电位从-500 mV变到-520 mV,向负方向变化,即  $dE_{\text{corr}}/dT < 0$ .从式(9)可知,阳极反应的活化能大于阴极反应的活化能.根据阿仑尼乌斯理论,温度对于活化能较高的反应影响比较显著,升高温度可加快活化能大的反应.因此,温度升高加速了阳极反应的进行,使得自腐蚀电位向负方向变化.这进一步证实了HA对阳极过程具有抑制作用,是一种阳极型缓蚀剂.

从表2可知,对于有缓蚀剂SDEDTC吸附的体系,随着温度从30℃升高到50℃,自腐蚀电位从-519 mV变到-528 mV,向负方向变化,  $dE_{\text{corr}}/dT < 0$ ,说明SDEDTC对阳极过程有抑制作用,但在温度为60℃时,自腐蚀电位变为-527 mV,向正方向变化,这可能是由于温度升高对SDEDTC缓蚀体系的阴极还原产生了显著影响所致.所以,SDEDTC具有混合型缓蚀剂的特征.

对于低碳钢/稀盐酸体系,  $\beta_a$  和  $\beta_c$  均为26 mV<sup>[8]</sup>,所以式(12)可化为

$$\Delta E_{\text{corr}} = 1.6 \Delta H_{\text{ad}} (1/T) + \Delta I \quad (13)$$

由图1可以看出,对于有缓蚀剂HA吸附的体系,  $\Delta E_{\text{corr}}$  和温度的倒数在较大的温度范围内符合线性关系,证明了式(13)的正确性.

由图2可以看出,对于有缓蚀剂SDEDTC的体

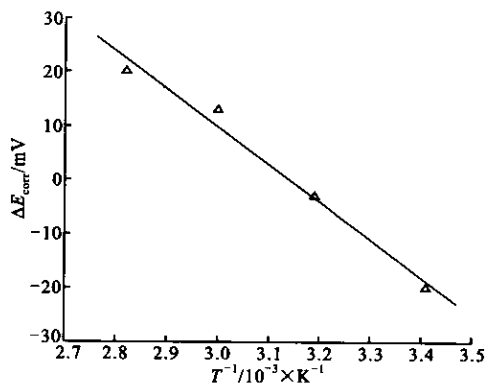


图1 HA/HCl体系中自腐蚀电位差与温度倒数的关系

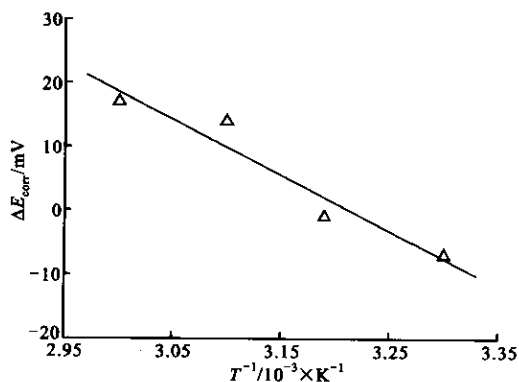


图2 SDEDTC/HCl体系中自腐蚀电位差与温度倒数的关系

系,由于温度间隔小, $\Delta E_{corr}$ 和温度倒数关系的线性要差一些.通过直线的斜率,可求出缓蚀剂HA和SDEDTC发生吸附时的吸附热 $\Delta H_{ad}$ 分别为 $-35$  kJ/mol和 $-30$  kJ/mol,表明缓蚀剂HA和SDEDTC在低碳钢表面的吸附为物理吸附,而且均为放热吸附反应.

需要指出的是,由于 $\Delta E_{corr}$ 为两个体系自腐蚀电位的相对差值,所以在测量自腐蚀电位时,其数值与所选用的参比电极电位是否氢标并无关系,只要

精确测量出缓蚀前、后的自腐蚀电位之差 $\Delta E_{corr}$ ,就可求出 $\Delta H_{ad}$ .

## 4 结 论

通过以上的理论和实验探讨,得出了自腐蚀电位与温度、缓蚀剂吸附热之间的定量关系,根据自腐蚀电位随温度的变化趋势和吸附热的大小,可确定缓蚀剂与金属表面形成的吸附类型.在一定的温度范围内( $20 \sim 80$  °C),缓蚀前、后自腐蚀电位之差 $\Delta E_{corr}$ 和温度的倒数成线性关系.缓蚀剂HA和SDEDTC在碳钢表面的吸附为物理吸附,均为放热吸附反应,都对阳极反应有抑制作用.缓蚀剂HA有较宽的温度适应性,属于阳极型缓蚀剂.在温度较高的情况下,SDEDTC吸附体系的阴极还原受到显著影响,所以SDEDTC属于混合型缓蚀剂.

## 参考文献:

- [1] Lorenz W J, Mansfeld F. Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods [J]. Corrosion Science, 1981, 21(9): 647-672.
- [2] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 127-129.
- [3] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002. 167-169.
- [4] 方景礼, 叶向荣, 李莹. 缓蚀剂的作用机理[J]. 化学通报, 1992(6): 5-13.
- [5] 范洪波. 新型缓蚀剂的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 59-60.
- [6] 曹楚南. 关于缓蚀剂研究的电化学方法[J]. 1990, 2(1): 1-9.
- [7] Bockris J O'M, Khan S U M. Surface electrochemistry [M]. New York: Plenum Press, 1993. 805-806.
- [8] 刘永辉, 张佩芬. 金属腐蚀学原理[M]. 北京: 航空工业出版社, 1993. 52.

(编辑 葛赵青)