

2007-11-28

Electrochemical Behavior of Dill Pipe in 31%(by mass)NaCl Solution Based New Type Inhibitor

Fu-guo LIU

Min DU

Qing-zhang WANG

Recommended Citation

Fu-guo LIU, Min DU, Qing-zhang WANG. Electrochemical Behavior of Dill Pipe in 31%(by mass)NaCl Solution Based New Type Inhibitor[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(4): 382-386.

DOI: 10.61558/2993-074X.1838

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss4/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2007)04-0382-05

新型缓蚀剂对钻具在 31% NaCl 溶液中 电化学行为研究

刘福国^{*}, 杜 敏, 王庆璋

(中国海洋大学化学化工学院海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 将聚醚表面活性剂 (P)、硫酸锌、多聚磷酸钠和葡萄糖酸钙复配, 制成用于以欠饱和盐水 (31%, NaCl by mass) 作钻井泥浆的缓蚀剂. 研究了该缓蚀剂对钻具钢 G105 的缓蚀作用机理极化曲线和交流阻抗 (EIS). 测试表明, 80 °C 时该缓蚀剂是阳极型缓蚀剂, 成分之间有较好的协同作用, 并以总浓度为 $200 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时缓蚀效果最好; 缓蚀率随时间增加而增大, 缓蚀剂在电极表面形成膜的致密度在试验范围内随时间延长而增大. 缓蚀剂的作用机理因其浓度改变而不同: 低浓度下以几何覆盖效应为主, 高浓度下则以成膜为主.

关键词: G105 钢; 极化; EIS 缓蚀剂

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

盐水钻井泥浆以其优良的性能在钻井工程中被广泛应用. 理想型的钻井泥浆应与地层的化学性质相匹配, 它既能在井壁形成薄而致密的外泥饼, 又能在井眼周围邻近区域形成薄的内泥饼, 从而将泥浆滤液和泥浆固相侵入量降到最小, 以保护井壁. 钻井时, 岩层较厚的地层井壁, 常使用欠饱和盐水 (31% NaCl by mass) 钻井泥浆. 但钻具却因此会发生较严重氧腐蚀, 所以研究钻具钢在钻井泥浆中的腐蚀防护是一项有重要意义的工作. 本文初步研究了复配缓蚀剂在 31% NaCl 溶液的缓蚀机理和性能, 为进一步在实际应用中提供依据.

1 实验部分

试样材料: G105 钢, 化学组成见表 1^[1]. 尺寸: $1.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm} \times 0.3 \text{ cm}$, 保留 1 cm^2 的表面, 其余面均用环氧树脂封嵌制成工作电极. 实验前经各级砂纸 (500, 800, 1000 目砂纸) 打磨, 去离子水冲洗, 滤纸吸干, 丙酮擦拭除油后待用.

极化曲线和 EIS 测试: 三电极体系, 工作电极即上述 G105 钢电极, 辅助电极为铂电极, 饱和甘汞 (SCE) 电极作参比电极, M6e 电化学工作站 (德国), 使用 SM 程序作数据处理. 极化曲线电位

扫描速率 1 mV/s ; EIS 的测定频率范围 $50 \text{ kHz} \sim 5 \text{ mHz}$; 激励信号幅值 5 mV .

复配缓蚀剂组成: P (聚醚表面活性剂)、硫酸锌、多聚磷酸钠、葡萄糖酸钙按质量比 0.2 : 1 : 1 : 1 配成溶液, 总浓度分别为 $100 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $150 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $200 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 实验温度 $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

表 1 G105 钢主要化学组成

Tab 1 Chemical composition of G105 steel

Element	C	Mn	Si	Mo	P	Cr	S
composition /%	0.37	1.58	0.27	0.13	0.02	0.08	0.10

2 实验结果与讨论

2.1 极化曲线

图 1 示出, 于 31% NaCl 溶液添加缓蚀剂后, G105 钢腐蚀电位小幅度负移后再正移. 同时, 该缓蚀剂对阳极极化曲线塔菲尔斜率改变较大 (表 2), 可见这是以控制阳极反应为主的混合型缓蚀剂. 且其缓蚀率随浓度增加而增大.

表 2 由图 1 极化曲线得到的 G105 钢电化学参数和缓蚀率 (%)

Tab 2 Electrochemical parameters of the G105 steel and the inhibition efficiency of compound inhibitor obtained from polarization curves

Inhibitor concentration / $10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	$b_c / \text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$	$b_a / \text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$	Corrosion rate / $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	Inhibition efficiency /%
blank	88	383	46.5	
100	49	1440	8.2	82
150	191	70	7.6	84
200	188	62	6.6	86

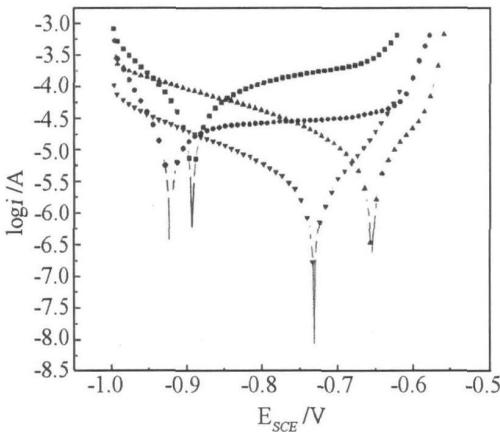


图 1 80°C 下 G105 钢在空白和添加复配缓蚀剂的 31% NaCl 溶液中极化曲线

Fig 1 Polarization curves of the G105 steel in 31% NaCl solution with or without compound inhibitor at 80°C. Inhibitor concentration: \blacksquare — blank; \bullet — $100 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; \blacktriangle — $150 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; \blacktriangledown — $200 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

上述复配缓蚀剂: P 是一种活性很高的聚醚类表面活性剂 ($\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, $\text{R} = \text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$), 经吸附和胶团化后可在电极表面形成一层表面膜, 降低水的表面张力, 从而阻碍水分子靠近电极表面^[3], 多聚磷酸盐中磷原子会与铁发生化学吸附作用^[5]; 而葡萄糖酸钙能和铁离子形成稳定的螯合物沉积在电极表面, 抑制腐蚀反应; 况且在中性水介质中葡萄糖酸钙与硫酸锌及磷酸钠对抑制碳钢的腐蚀还具有较为明显的协同效应^[4]. 此外, 锌离子能和 O_2 的还原产物 (OH^-) 快速沉淀在紧邻电极的界面^[6-8]. 以上几种物质之共同作用, 并在金属表面形成致密的保护膜, 从而降低腐蚀速率.

2.2 交流阻抗结果与讨论

图 2 是 G105 钢在含不同浓度复配缓蚀剂的

31% NaCl 溶液中的 EIS 图谱.

复配缓蚀剂于 G105 钢表面形成致密的保护膜, 其成膜过程电极表面存在两个不同反应区. 一是发生在膜层孔隙内基体金属面的反应, 另一是发生在孔隙外膜层界面的反应, 因而, 测定的 EIS 图谱正是孔内金属反应和孔外膜层反应短路耦合的结果, 由于前者的电位远负于后者, 故二者短路耦合时, 孔隙内金属表面主要发生阳极溶解反应. 与膜层的阴极区相比, 孔隙内阳极区的面积甚小, 从而, 其阳极电流密度很大, 溶液的欧姆电位降不可忽略. 又因随着腐蚀反应的进行, 表面粗糙度增加, 伴随产生弥散效应, 一般采用常相位角元件 (CPE) 描述电容元件. 参照文献 [9], 图 3 示出表面成膜的电极阻抗的等效电路. 表 3 列出由电化学阻抗图谱拟合得出的电化学参数.

据表 3, R_c 和 R_f 随着缓蚀剂作用时间延长以及浓度的增加而增加, 这有利于缓蚀效果之提高. 况且由于缓蚀剂膜和前期腐蚀产物夹杂在钢表面, 水层减薄, 使氧更容易到达金属表面从而促进阳极钝化^[11].

由于吸附 H_2O 分子的介电常数比其它吸附物质的介电常数大许多, 而且缓蚀剂吸附层的厚度也比 H_2O 吸附层的厚, 故如电极表面吸附的水分子被缓蚀剂替代, 双电层电容便会下降. 而从拟合的结果看, 当缓蚀剂添加量为 $100 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其双电层电容乃随作用时间延长而减小, 而在含有 $150 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $200 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 缓蚀剂体系中, 双电层电容基本不变. 这说明缓蚀剂的作用因其浓度之不同而发生改变, 低浓度下可能是因为缓蚀剂中的 P 和多聚磷酸根逐渐替代了电极表面吸附的 H_2O 起几何覆盖效应, 属界面型缓蚀剂, 界面双电层电容减小. 而在高浓度下锌离子和葡萄糖酸

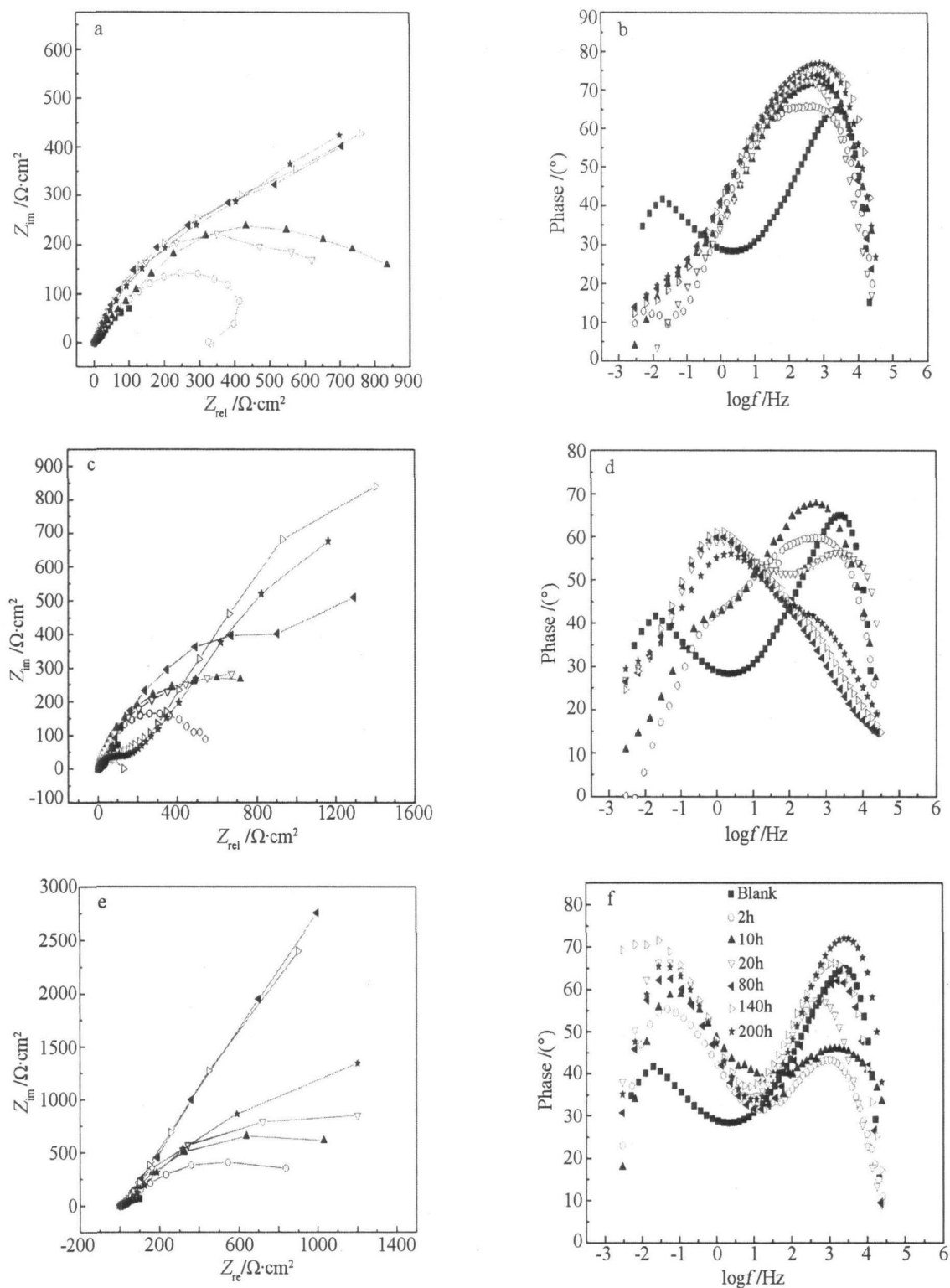


图 2 G105 钢在含复配缓蚀剂的 31% NaCl 溶液中的 EIS 图谱(80°C)

Fig. 2 The impedance spectra of G105 steel in 31% NaCl solution containing different concentration of inhibitor at 80°C

a, c, e) Nyquist diagram; b, d, f) Phase angle plot

inhibitor concentration/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 100(a,b); 150(c,d); 200(e,f), action time of the inhibitor/h:2(\circ); 10(\blacktriangle);

20(∇); 80(\blacktriangleleft); 140(\triangleright); 200(\star); —■—; blank(without inhibitor)

表 3 由交流阻抗谱拟合得到的电学参数
Tab 3 Electrochemical parameters obtained from EIS

	Time/h	R_s/Ω	$R_{ct}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_d/\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	η_1	$C_f/\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	η_2	$R_f/\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$
Blank		0.101	0.235	139.8	0.852	225.5	0.882	2.53
$100 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	2	0.324	0.587	125.4	0.855	235.2	0.887	3.25
	10	0.202	0.909	109.7	0.861	191.6	0.892	7.94
	20	0.229	0.810	111.2	0.866	174.5	0.895	7.57
	80	0.621	1.954	80.1	0.874	155.3	0.904	13.54
	140	0.542	2.106	85.2	0.890	151.6	0.913	15.97
	200	0.453	2.187	70.4	0.901	146.4	0.925	24.42
$150 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	2	0.452	0.562	130.3	0.862	198.5	0.881	1.96
	10	0.297	1.953	123.8	0.866	170.2	0.895	4.57
	20	0.226	2.205	115.6	0.870	157.6	0.910	10.25
	80	0.408	1.859	129.1	0.859	135.2	0.920	12.55
	140	0.395	2.673	115.4	0.855	125.9	0.925	11.58
	200	0.428	2.451	102.2	0.867	100.9	0.929	15.69
$200 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	2	0.371	0.986	128.3	0.858	171.5	0.884	7.41
	10	0.256	1.098	115.0	0.862	155.5	0.893	10.78
	20	0.281	2.415	126.4	0.869	142.4	0.897	9.14
	80	0.541	5.769	105.8	0.859	106.4	0.907	15.83
	140	0.427	5.964	122.7	0.868	95.24	0.918	19.47
	200	0.355	2.862	138.3	0.854	42.19	0.924	35.66

根能与金属腐蚀产物作用并在金属表面形成三维的膜层,使金属表面与腐蚀介质隔离,从而抑制腐蚀的进程,为成膜型缓蚀剂。成膜型缓蚀剂不是替代 H_2O 分子,所以在它的作用下界面双电层电容改变不大。

图 2 b 2 d 2 表明 G105 钢在空白溶液中的 Bode 图显示两个相位角峰,这可能是高温下电极表面容易生成氧化膜所致,高频区的相位角峰反映了氧化物膜层和电极基体之间的信息,低频区反映的是金属腐蚀的电化学过程。在成膜的整个过程中,由于膜电阻的较小,而且高频区的容抗弧也很小,所以阻抗谱没有出现两个可以分辨的容抗弧。但在 $100 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 缓蚀剂作用下,其相位角图(图 2)仅出现一个峰值,且峰值随作用时间延长逐渐增大。即如表 3 所见,弥散指数 η_1 和 η_2 增大表明界面双电层逐渐接近于理想双电层。而在 $200 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 缓蚀剂作用下, η_1 变化不大,而膜电容 C_f 明显减小, η_2 增大,对应于膜致密度增加。此时相位角出现 2 个峰(见图 2 f),且峰值逐渐增大。但

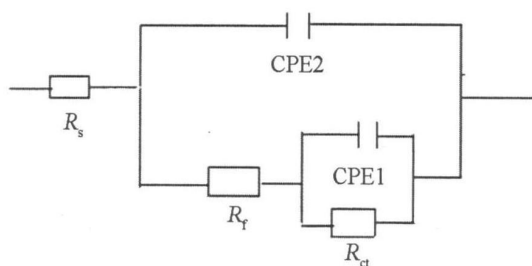


图 3 表面成膜的电极阻抗的等效电路
 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, R_f 为膜电阻, CPE 表示常相位角元件, CPE1 由双电层电容 C_d 和弥散指数 η_1 组成, CPE2 由膜电容 C_f 和弥散指数 η_2 组成

Fig 3 Equivalent electrical circuit of EIS for G105 steel with film formed on the surface
 R_s : solution resistance; R_{ct} : charge transfer resistance; R_f : adsorption film resistance; CPE denote constant phase element CPE1 includes C_d (double electrical capacity) and η_1 (dispersion index), CPE2 includes C_f (film capacity) and η_2 (dispersion index)

对 $150 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 缓蚀剂体系, 则其相位角图既有单峰也有双峰(图 2 d).

3 结 论

复配缓蚀剂复配是以抑制阳极反应为主的混合型缓蚀剂. 其浸泡前期缓蚀率不高, 但随着膜致密度的增加, 缓蚀率增大. 缓蚀剂对碳钢的缓蚀作用于低浓度时是以几何覆盖效应为主, 而高浓度下成膜为主.

参考文献 (References):

[1] Zhao Guopeng (赵国鹏), Yu Xinwei (于欣伟). Behaviours of steel G105 and electroless NiP alloy about chemical corrosive wear [J]. Journal of Anshan Institute of I & S Technolgy (in Chinese), 2000, 23(2): 81-84

[2] Cao Chunan (曹楚南). Corrosion electrochemistry theory [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004, 237

[3] Gu Tiren (顾惕人). Surface chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2003, 40

[4] Xu Shouchang (徐寿昌). Industry cooling water treatment technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984, 272

[5] Zhao Wei (赵维), Xia Mingzhi (夏明珠), Lei Wu (雷武), et al. Quantum chemistry studies of organo-phosphorus corrosion inhibitor [J]. Journal of Chinese

Society for Corrosion and Protection (in Chinese), 2002, 22(4): 217-220

[6] Rajendran S, Apparao B V, Palaniswamy N. Corrosion inhibition by strain less complexes [J]. Corrosion Science, 2001, 43, 1345-1354

[7] Rajendran S, Reenkala S M, Anthony N Palaniswamy. Synergistic corrosion inhibition by the sodium dodecyl sulphate-Zn²⁺ system [J]. Corrosion Science, 2002, 44, 2243-2252

[8] Zheng Yiyun (郑逸云), Zhou Boqing (周柏青), Li Qin (李芹). Present status and development of corrosion inhibitors for water treatment [J]. Corrosion Science and Technology Protection (in Chinese), 2004, 16(2): 101-104

[9] Kendig M, Mansfeld F, Tsai S. Determination of the long term corrosion behavior of coated steel with a c-impedance measurements [J]. Corrosion Science, 1983, 23(4): 317-329

[10] Wang Jia (王佳), Cao Chunan (曹楚南), Lin Haichao (林海潮). Features of AC impedance of pitting corroded electrodes during pits propagation [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection (in Chinese), 1989, 9(4): 271-279

[11] Zhao Yongtao (赵永韬), Wu Jianhua (吴建华), Wang Jia (王佳). Studies on the anti-corrosion behavior of corrosion inhibitor to the ship building steel in moist air [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2001, 7 (4): 472-479

Electrochemical Behavior of Drill Pipe in 31% (by mass) NaCl Solution Based New Type Inhibitor

LIU Fulguo, DUMin, WANG Qing-zhang

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, Shandong, China)

Abstract: The inhibitive effect of compound inhibitor including emulsifier (B), zinc sulfate sodium polyphosphate, glucose gluconate was studied in 31% NaCl (by mass) solution. The inhibitory mechanism was analyzed by polarization curve and EIS. The results showed that the compound inhibitor was anodic type inhibitor and its inhibitive effect on anodic and cathodic reaction was the most obvious at $200 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. And the results of EIS revealed that the inhibition efficiency increased and the film formed on electrode surface was more and more compact with time. Inhibition mechanism was different with concentration of inhibitor.

Keywords: G105 steel, polarization, EIS, compound inhibitor