

2008-05-28

Inhibition of Amino Acids Against Steel in Hydrochloric Acid Solution

Ming-yan CHENG

Wei-ming WU

He-ming LIU

Hai-yan DU

Recommended Citation

Ming-yan CHENG, Wei-ming WU, He-ming LIU, Hai-yan DU. Inhibition of Amino Acids Against Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(2): 200-204.

DOI: 10.61558/2993-074X.1891

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss2/18>

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.

氨基酸缓蚀剂在盐酸溶液中对钢的缓蚀作用

程明焱^{1*}, 吴伟明^{1,2}, 刘鹤鸣¹, 杜海燕¹

(1 江西理工大学材料与化学工程学院, 江西 赣州 341000;

2 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 应用极化曲线、电化学阻抗谱等测试技术,研究了以谷氨酸作缓蚀剂在 10% 盐酸介质中对 X65 钢的缓蚀作用,测试腐蚀参数包括腐蚀电位 (E_{corr})、极化电阻 (R_p)、缓蚀效率 (η)等. 研究表明:该缓蚀剂是一种抑制阴极为主的混合型缓蚀剂,在较低的浓度具有良好缓蚀效果;缓蚀效率随着浓度的增加而提高,并在 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最大值 (90% 以上).

关键词: 缓蚀剂; 谷氨酸; 盐酸; 电化学阻抗谱

中图分类号: TG174.42

文献标识码: A

酸性的气体和液体属于强腐蚀性介质,酸洗广泛应用于工业的各个方面,如换热设备、传热设备和冷却设备等的水垢清洗,以及油井酸化管道设备等^[1].

用于酸洗的酸有盐酸、硫酸、磷酸、氢氟酸、氨基磺酸等无机酸以及柠檬酸、EDTA 等有机酸. 其中盐酸由于酸洗的效果好以及比硫酸的危险性小,广泛应用于工业生产中.

酸洗时常常要加入缓蚀剂,以抑制金属在酸性介质中的腐蚀,减少酸的用量,提高酸洗效果,延长设备的使用寿命. 酸洗时不仅要考虑该酸溶解铁的能力,还应考虑金属材质、废液处理方法等方面,所以选择最佳缓蚀剂是酸洗的重要环节. 如今,随着社会环保意识的增强,寻求环境友好的物质作为缓蚀剂将是缓蚀剂科学研究的重要课题.

氨基酸具有可生物降解性,对环境友好,是一种最有前途的绿色缓蚀剂^[2-3].

关于氨基酸的研究近年来也有一些报道^[4-7],本文在众多的氨基酸中筛选了价格较为低廉的 L-谷氨酸,研究它在盐酸介质中对低碳钢 X65 的缓蚀作用并测定相关的电化学参数,优化该缓蚀剂在 10% 盐酸介质中的最佳使用浓度;同时初步探讨了

X65 在盐酸溶液中腐蚀过程的缓蚀机理,以期 of 工业应用提供有理论价值的参考依据.

1 实验部分

1.1 实验材料及试剂

X65 低碳钢,主要成分 (质量分数%)为: C 0.04; Si 0.20; Mn 1.50; Mo 0.02. 除工作表面 (1 cm^2) 外,其余部分均用聚四氟乙烯密封,工作表面经金相砂纸逐级打磨,再抛光成镜面,依次用水、丙酮、无水乙醇擦拭,干燥备用.

缓蚀剂是谷氨酸 (E),生化试剂 BR (上海国药集团化学试剂有限公司),实验介质是 10% 的盐酸溶液,其他试剂均为分析纯.

1.2 电化学性能测试

三电极体系:工作电极即上述 X65 钢电极,饱和甘汞电极 (SCE) 作参比电极,铂电极为辅助电极. 电化学极化及电化学阻抗谱测试使用 PARSTAT 2263 电化学测试仪,极化曲线测试扫描速率 $4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$;交流阻抗的测试频率为 $100 \text{ kHz} \sim 100 \text{ mHz}$ 激励信号峰值为 10 mV ,阻抗谱图 ZSimpW in 软件解析.

1.3 扫描电镜

扫描电镜表面形貌观察采用荷兰 PHILIPS 公司的 XL30 扫描电镜, 根据需要选定不同的放大倍数, 考察钢片的表面状态.

2 结果与讨论

2.1 线性极化电阻的测试

在空白及含不同浓度缓蚀剂的 10% 盐酸模拟腐蚀液中, 分别测定 X65 钢的线性极化电阻, 并按以下式计算缓蚀效率 (η).

$$\eta = (R_p' - R_p) / R_p' \times 100\% \quad (1)$$

式中, R_p' 和 R_p 分别为在有和无缓蚀剂的溶液中测得的极化电阻. 结果见表 1.

表 1 X65 钢在盐酸溶液中线性极化电阻及缓蚀效率随缓蚀剂 E 浓度变化关系

Tab 1 Polarization resistance (R_p) and inhibitor efficiency (η) of the X65 steel electrode in hydrochloric acid solution containing different concentrations of the E inhibitor

$C_E / g \cdot L^{-1}$	$R_p / \Omega \cdot cm^2$	$\eta / \%$
0	69.09	—
0.05	281.54	75.5
0.10	647.63	89.3
0.30	755.02	90.9
0.50	312.68	77.9

从表 1 可以看出: 盐酸介质中加入缓蚀剂 E 即能明显增加 X65 钢的极化电阻, 表现出良好的缓蚀性能. 而且随着缓蚀剂浓度的增加, 极化电阻 (R_p) 增大, 缓蚀效率增强, 但当 E 浓度达到一定值 ($0.3 g \cdot L^{-1}$) 后, 其缓蚀效率反而下降, 即 R_p 或 η 随 E 浓度变化存在极值现象.

2.2 Tafel 极化曲线测试

图 1 示出 X65 钢在空白及含不同浓度缓蚀剂的盐酸腐蚀液中的 Tafel 极化曲线. 如图, 对空白溶液, 在阳极低极化电位下, 钢片的溶解主要受电荷传递过程控制. 而在含有缓蚀剂的盐酸介质中, 电极的腐蚀电位较之空白溶液负移, 阳极溶解反应和阴极氧的还原反应都在一定程度上受到抑制. 比较而言, 阴极过程的抑制作用更大一些, 这可能是由于缓蚀剂吸附在电极阴极区形成致密的保护膜所

致.

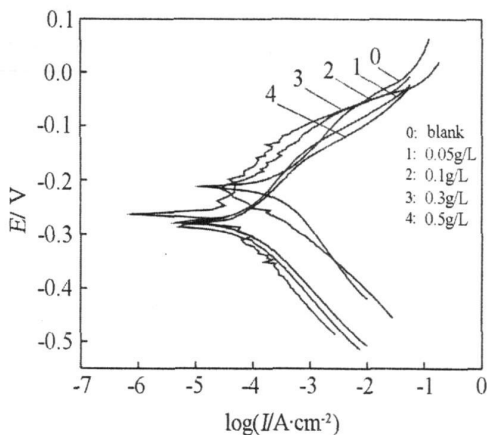


图 1 X65 钢在含有不同浓度缓蚀剂 E 的盐酸溶液中的极化曲线

Fig 1 Polarization curves of the X65 steel electrode in hydrochloric acid solution containing different concentrations of the E inhibitor

据图 1 可得出 X65 钢腐蚀电流密度 I_{corr} 与缓蚀剂 E 缓蚀效率 η 存在以下关系:

$$\eta = (I_{corr}' - I_{corr}) / I_{corr}' \times 100\% \quad (2)$$

式中, I_{corr}' 和 I_{corr} 分别为在添加缓蚀剂和未加缓蚀剂的溶液中测得的腐蚀电流密度, 结果如表 2 所示.

由表 2 和图 1 可知, 缓蚀剂的加入使体系的自腐蚀电位负移, 腐蚀电流大大减小. 且缓蚀效率随着浓度的增加而上升, 并与极化电阻一样, 出现了浓度极值 ($0.3 g \cdot L^{-1}$), 极值之后继续增加浓度, 缓蚀效率并没有提高, 这可能与氨基酸结构的双重性有关. 此外还可看出: 阴极 (B_c) 和阳极 (B_a) 塔菲尔斜率都减少了, 说明复合膜的生存对电化学反应的阳极氧化、阴极还原均有抑制作用, 起到了较好的缓蚀效果.

2.3 电化学阻抗谱的测试

图 2 给出 X65 钢在含有缓蚀剂 E 的盐酸溶液中的 Nyquist 图谱, 图 3 是其对应的等效电路. 阻抗谱图用 ZSimpW in 软件解析, 并按下式计算缓蚀效率:

$$\eta = (R_t' - R_t) / R_t' \times 100\% \quad (3)$$

式中, R_t' 和 R_t 分别为在有缓蚀剂和无缓蚀剂的溶液中测得的传递电阻.

表 2 X65钢在含有不同浓度缓蚀剂 E 的盐酸溶液中由极化曲线测定的腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流 (I_{corr})及缓蚀效率 (η)

Tab 2 The corrosion potential (E_{corr}), corrosion current (I_{corr}) and inhibitor efficiency (η) of X65 steel electrode in hydrochloric acid solution containing different concentrations of E inhibitor tested by polarization curve

E Concentration / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	E_{corr} /mV	I_{corr} / $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	B_c /mV	B_a /mV	η /%
0	-212	242.9	128.4	99.5	—
0.05	-277	52.9	99.6	96.6	78.2
0.10	-217	47.3	81.2	73.9	80.5
0.30	-264	11.2	88.9	90.3	95.4
0.50	-284	45.9	101.9	85.8	81.1

B_c : The cathode Tafel slope B_a : The anicathode Tafel slope

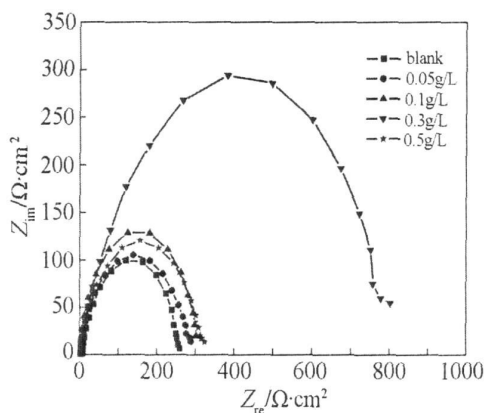


图 2 X65钢在含有不同浓度缓蚀剂 E 的盐酸溶液中的电化学阻抗谱 Nyquist图

Fig 2 Nyquist diagrams of the X65 steel electrode in hydrochloric acid solution containing different concentrations of the E inhibitor

由图 2可见,阻抗谱呈现两个容抗弧,低频容抗弧较显著,对应于该电极的 Faraday阻抗.但高频容抗弧不太容易分辨.这相当于在 X65钢表面形成了缓蚀膜,而通常的表面介电膜都具有较小的时间常数.如图,随着缓蚀剂浓度的增加,低频容抗弧的半径越来越大;达到一定值 ($0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)后,

该弧半径不再增大反而变小,也存在浓度极值现象,这与极化曲线测试的结果基本一致.

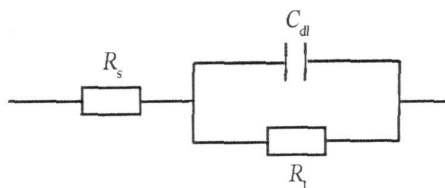


图 3 X65钢在盐酸溶液的电极界面等效电路图

Fig 3 Equivalent electrical circuit of the interface of X65 steel in hydrochloric acid solution

R_s : solution resistance R_t : transfer resistance C_{dl} : adsorption film capacity

表 3列出 X65钢在不同浓度缓蚀剂的溶液中,其电化学阻抗谱(图 2)的解析参数.如表可见,缓蚀剂的存在使腐蚀反应的传递阻力 (R_t)大大增加.从而起到缓蚀作用,即金属的阳极溶解过程是活化控制,浓度越大腐蚀反应的传递阻力越大,则缓蚀效果越好.同时,缓蚀剂的存在使电极表面双电层的电容 (C_{dl})显著下降,此因缓蚀剂在电极表面吸附成膜所致,膜越厚界面电容越小.

表 3 X65钢在含有不同浓度缓蚀剂 E 的盐酸溶液中电化学阻抗谱的解析参数

Tab 3 Impedance parameters for X65 steel in hydrochloric acid solution containing different concentrations of the E inhibitor

E Inhibitor concentration / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Transfer resistance R_t / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Double layer capacitance C_{dl} / $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$	η /%
0	32.4	54.6	—
0.05	257.0	32.3	87.4
0.10	285.7	16.9	88.7
0.30	703.0	16.3	95.4
0.50	288.9	31.1	88.8

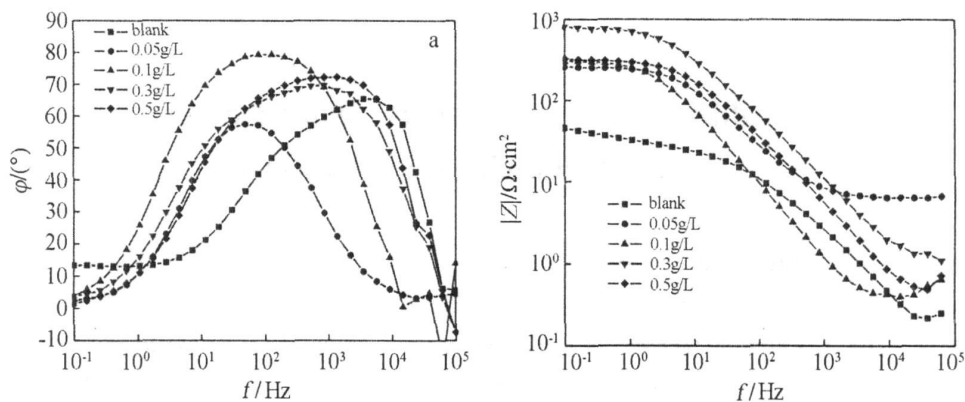


图 4 X65钢在含有不同浓度缓蚀剂 E 的盐酸溶液中的电化学阻抗 Bode图

Fig 4 Bode diagrams of the X65 steel electrode in hydrochloric acid solution containing different concentrations of the E inhibitor

图 4 给出了 X65 钢在不同浓度缓蚀剂溶液中其电化学阻抗谱的相位角 Bode 图。由图 4a 可见, 对空白溶液体系与含缓蚀剂的溶液体系, 二者阻抗谱都出现两个明显时间常数特征, 缓蚀剂的加入使高频区的相位角改变较大, 且随着缓蚀剂加入量的改变呈连续变化, 这与缓蚀膜的形成导致界面结构差异有关, 加入的缓蚀剂量不同, 电极界面的结构改变程度不一样, 膜的生长情形也不尽相同, 即如其低频区水平段的模值乃反映极化阻力的大小变化, 并具有极值现象的出现。

3 结 论

在 10% 盐酸介质中, 氨基酸缓蚀剂 L 谷氨酸在较低的浓度下对 X65 钢具有良好的缓蚀性能。缓蚀效率随着浓度的增加而提高, 存在极值现象, 浓度为 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 缓蚀效率最高达到 95% 以上, 阻抗谱测试的结果与极化曲线基本相吻合。

参考文献 (References):

[1] ZHOU Xiaoxiang (周晓湘), LIU Jianping (刘建平). Present state of the application of corrosion inhibitors to acid pickling and its development trend [J]. Industrial

Water Treatment 2002, 22(1): 16-18.

- [2] Ashassi-Sorkhabi H, Majidi M R, Seyyedi K. Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution [J]. Applied Surface Science 2004, 225: 176-185.
- [3] Ashassi-Sorkhabi H, Ghasemi Z, Seifzadeh D. The inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminum in 1M HCl+1M H₂SO₄ solution [J]. Applied Surface Science 2005, 225: 408-418.
- [4] Ghasemi Z, Tizpar A. The inhibition effect of some amino acids towards Pb-Sb-Se-As alloy corrosion in sulfuric acid solution [J]. Applied Surface Science 2006, 252(10): 3667-3672.
- [5] Cui Rongjing (崔荣静), Gu Ning (谷宁), Li Chunmei (李春梅). Adsorption of polyaspartic acid from sulphuric acid solution on carbon steel and its corrosion inhibition [J]. Electrochemistry 2005, 11(3): 294-297.
- [6] Waheed A, Badawy Khaled M, Ismail Ahlam M, Fathi. Corrosion control of Cu-Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids [J]. Electrochimica Acta 2006, 51(20): 4182-4189.
- [7] El-Rabee M M, Helal N H, Gh M Abd El-Hafez et al. Corrosion control of vanadium in aqueous solutions by amino acids [J]. Alloys and Compounds 2007, 4.

Inhibition of Amino Acids Against Steel in Hydrochloric Acid Solution

CHENG Ming-yan^{1*}, WU Weiming^{1,2}, LIU Heming¹, DU Hai-yan¹

(1. Jiangxi University of Science and Technology, School of Materials and Chemical Engineering, Ganzhou 341000, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The inhibition effect of glutamic acid towards the corrosion of X⁶⁵ steel in hydrochloric acid solution (10%) was investigated using polarization techniques, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and SEM. The corrosion rate, corrosion potential (E_{cor}), polarization resistance (R_p) and inhibition efficiency (η) were determined. The results revealed that the inhibitor is a mixed type inhibitor. It has promising corrosion inhibition efficiency at low concentrations. The inhibition efficiency (η) increased with increasing the concentration. The maximum inhibition efficiency appeared at $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words: corrosion inhibitor; glutamic acid; hydrochloric acid; EIS