

盐城师范学院

电化学测试技术  
在缓蚀剂缓蚀行为中的应用研究进展

学    号：14233419

专    业：材料化学

学员姓名：于涵芝

任课教师：孙玉珍

2017 年 6 月

# 电化学测试技术在缓蚀剂缓蚀行为研究中的应用

于涵芝

## 摘 要

缓蚀剂技术作为一种经济适用和高效的金属防腐蚀方法，在石油、化工、能源等工业部门获得了广泛的应用。

缓蚀剂性能评价方法主要包括重量法和电化学方法。重量法是根据腐蚀前后试样质量的变化来测定腐蚀速率。重量法具有简便、直观、易操作等优点，是目前测量腐蚀速率的基本方法，且大多数情况下也是其他研究方法可靠性的判据。但是重量法适用于均匀腐蚀，对于局部腐蚀以及腐蚀机理的研究具有一定的局限性。

金属腐蚀的本质是电化学腐蚀。缓蚀剂在电解质溶液中通过缓蚀剂本身或缓蚀剂与电解质共同作用于金属表面，使金属表面发生变化，从而实现对腐蚀电池电极过程的抑制作用。电化学测试方法通过表征缓蚀剂与金属界面作用过程中产生的电化学信号，可以直接或间接地用于研究缓蚀剂的缓蚀效率及缓蚀机理，加之电化学测试技术的现代化使其快速、信息丰富及原位测量的特点更加突出，该方法已逐渐成为缓蚀剂性能研究的主要手段。

**关键词：**电化学测试技术；缓蚀剂；腐蚀

## 1 稳态电化学测试方法

稳态电化学测试方法的使用最为广泛。该测试方法简单、结果分析直接、易于掌握，在理论与应用研究中具有较高的利用价值。极化曲线法和线性极化电阻法是其中 2 种最常用的方法，广泛应用于缓蚀剂筛选与研究中。

### 1.1 极化曲线法

在电化学反应中，当外加极化电位较大时，电流密度的对数与过电位呈直线关系，将极化曲线外推，即可得到 Tafel 斜率、腐蚀电流密度、腐蚀电位等动力学参数。由添加缓蚀剂前后的腐蚀电流密度可以计算得出缓蚀剂的缓蚀率。由于该方法可直接获得腐蚀电流密度及 Tafel 斜率，因此在判断各种添加剂的作用机理和筛选缓蚀剂方面得到较为广泛的应用。

通过电化学极化曲线法对钼酸盐系列缓蚀剂在自来水中对 A20 碳钢的缓蚀性能进行了研究，结果表明钼酸盐与正磷酸盐复配后可以达到低浓度、高缓蚀率的效果，而与锌盐复配则不存在协同效应。通过极化曲线和失重法研究了嘌呤（PU）及腺嘌呤（AD）在 pH 为 3.0，浓度为 0.5mol/L 的 NaNO<sub>3</sub> 溶液中对铜的缓蚀作用。结果表明，PU 和 AD 在铜表面吸附形成的薄膜层阻止了腐蚀的进一步发生，且随着药剂浓度的增大，其缓蚀作用逐渐增强。

然而极化曲线法不适合于使用了界面型缓蚀剂的情况，这是因为对于腐蚀金属电极即使在空白溶液中可以测得 Tafel 直线，但在加有缓蚀剂的溶液中未必一定存在 Tafel 直线[1]。只有当缓蚀剂在金属表面的吸附面积分数不随电极电位的变化而改变或者电极电位的变化对吸附面积分数的影响可以忽略时才可以使用该测试方法[2]。因此，该方法不适用于浓度极化较大的体系以及电阻较大的溶液。

### 1.2 线性极化电阻法

若在腐蚀电位附近以足够小的极化值  $\Delta E$  进行极化，则  $\Delta E$  与  $\Delta i$  的比值称为线性极化电阻。根据 Stern-Geary 方程，若已知腐蚀过程的阴、阳极极化曲线的 Tafel 斜率，则可计算得出腐蚀电流密度及腐蚀速率。该方法对腐蚀体系的干扰小、测量时间短、重现性好，且对腐蚀的变化响应快，能够获得瞬间腐蚀速率，是一种适用于在线实时监测的方法。

但是线性极化电阻法本身并不能判别缓蚀剂对阴、阳极过程的抑制程度[3]。此外,由于线性极化电阻法是在稳态条件下获得的腐蚀速率,因此该法只适用于均匀腐蚀,不能提供局部腐蚀的信息。

## 2 暂态电化学测试方法

暂态电化学测试方法因具有可以获得界面过程信息、干扰小、易于实现原位测量等特点而在近十年来倍受重视。尤其是现代电子技术和微型计算机的引入,基本上解决了暂态电化学测试法的测试速度、精度和稳定性问题,使这一技术开始迅速普及。其中,最突出的是电化学阻抗谱技术。

### 2.1 电化学阻抗谱技术

电化学阻抗谱(EIS)技术是对研究体系(介质/涂膜/金属)施加一小振幅正弦交变信号扰动,采集体系的响应信号,测量系统的阻抗或导纳谱,然后根据数学模型或等效电路模型对阻抗谱或导纳谱进行解析拟合以获得体系电化学信息的一种方法。EIS方法施加的扰动信号很小,对电极过程的影响较小,可以分辨腐蚀过程的各个步骤,有利于探讨缓蚀剂对金属腐蚀过程的影响和判断缓蚀剂的作用机理。近年来,随着电化学理论和电子技术的发展,EIS技术已被广泛应用于金属缓蚀剂性能的研究中,用来快速评价缓蚀剂的缓蚀作用、缓蚀机理及吸附行为。

采用EIS和极化曲线法研究了绿色缓蚀剂聚天冬氨酸(PASP)对铜在200mg/LNaCl溶液中的缓蚀性能和吸附行为。结果表明,在20℃时PASP的最佳投加质量浓度为15mg/L,此时缓蚀率可达到78.3%,PASP的吸附明显降低了Cl<sup>-</sup>的侵蚀,属于阳极型缓蚀剂;随着温度的升高,PASP的缓蚀性能下降,在50℃时,PASP的缓蚀率下降至40.4%。PASP的吸附行为服从Langmuir等温吸附方程,属于化学吸附。运用动电位极化技术、EIS技术研究了苯酸钠对海水中AA6061铝合金的缓蚀作用。结果表明,随着缓蚀剂苯酸钠的添加,腐蚀电流密度、腐蚀速率以及双电层电容明显下降,而极化电阻的数值增大。同时利用SEM技术进一步证明了试样表面的电荷转移及膜层的形成过程。利用EIS技术对1,2,3-苯并三唑(BTAH)在H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中对不锈钢的缓蚀性能进行了研究。研究发现,BTAH在酸性介质中对奥氏体不锈钢具有很好的缓蚀作用,缓蚀率可达97%。由Nyquist图的低频段可以看出腐蚀过程主要受扩散过程控制。BTAH在酸性介质(0.1mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)中在不锈钢表面的吸附行为符合Langmuir等温吸附方程。

## 2.2 恒电位-恒电流瞬态响应技术

恒电位-恒电流 (P-G) 瞬态响应测试技术是一种研究钝化膜稳定性的快速电化学测量方法[4]。其通过研究同一电极在不同极化电位  $E_p$  下的 P-G 响应曲线, 得到各电化学参数随  $E_p$  的变化关系, 以此确定出现孔蚀的电位——临界孔蚀电位  $E_{cp}$ , 分析孔蚀的原因和孔蚀发生与发展过程的特征。运用 P-G 瞬态响应技术测定了 304 不锈钢在分别添加了癸胺和十二烷基苯磺酸钠的 0.1mol/LNaCl 溶液中的 P-G 响应特性。根据不同极化电位下的 P-G 响应曲线得到的电化学参数随  $E_p$  的变化关系以及长期浸泡持续 P-G 响应的测试结果, 分析了 2 种缓蚀剂的耐孔蚀性能, 探讨了缓蚀剂对孔蚀发生及发展过程的抑制作用。该研究组还运用该技术研究了以哌啶 (PD) 为点蚀缓蚀剂在中性 NaCl 溶液中对 304 不锈钢的缓蚀作用, 结果表明, PD 对 NaCl 溶液中 304 不锈钢孔蚀的发生有相当强的抑制作用, 能明显阻滞孔蚀的发展过程, 并且由实验结果分析得到了 PD 分子与  $Cl^-$  的临界浓度比[5]。

## 3 新兴电化学测试技术

### 3.1 电化学噪声技术

电化学噪声 (EN) 是电化学动力系统演化过程中电极电位或外加电流密度的随机非平衡波动[6]。电位学噪声技术是一种原位、无损的金属腐蚀探测技术, 其在测量过程中无需对被测电极施加可能改变腐蚀过程的外界扰动, 无需预先建立被测体系的电极过程模型, 通过数据处理即可得到腐蚀速率与机理方面的信息。近年来, 国内外诸多学者在利用 EN 技术研究金属材料的局部腐蚀热力学与动力学行为, 评估材料耐蚀性以及缓蚀剂、表面涂镀层的防护性能, 监测电化学系统腐蚀速度和过程等方面进行了探索。

利用 EIS 和 EN 技术评价了苯并三氮唑、葡萄糖酸钠、多磷酸钠 3 种缓蚀剂对 C26000 黄铜在质量分数为 3% 的 NaCl 溶液以及人工海水中的缓蚀性能, 并以去除直流分量后的电位和电流噪声数据的功率谱密度 (PSD) 探讨了苯并三氮唑的添加对噪声功率密度谱斜率数值的影响[7]。利用 EN 技术研究了铝合金 AA5083 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中, 以及添加 500mg/LCeCl<sub>3</sub> 后的腐蚀行为, 并分别采用统计法和小波变换的方法对 EN 数据进行了分析。其研究结果不仅对腐蚀体系的腐蚀行为进行了表征, 同时验证了 EN 数据处理的新方法。

3.2 电化学频率调制技术

电化学频率调制（EFM）技术是一种较新的测量腐蚀速率的电化学方法。该方法通过向腐蚀体系施加 2 个不同频率的正弦电位扰动，测量体系在互调频率处的电流响应，进而计算出腐蚀速率。EFM 技术以其不需预知 Tafel 常数、极化信号弱、测试时间短的优点成为腐蚀速率在线检测的理想选择之一。

EFM 测试的结果受到扰动频率、幅度以及电 极过程控制步骤的影响，其中扰动频率的影响至为重要。不同体系中 EFM 扰动频率的选择可参考体 系的阻抗频响和体系时间常数。表 1 列出了 Q235 钢/0.6 mol • L<sup>-1</sup> NaCl 溶液体系中不同扰动频率下 EFM 测试得到的极化阻力。随着扰动频率升高，测得的 R<sub>p</sub> 值大幅减小，这是由于双电层电容的影响。当扰动频率过高时, 体系不能迅速达到稳态，从而导致 R<sub>p</sub> 值偏低, 因此理论上扰动频率应尽可能低;但是过低的频率又会延长测试时间，并且使试样表面状态发生变化。对于碳钢/海水体系采用 0.02Hz 和 0.05Hz 的扰动频率叠加。

表 1：Q235 钢在 0.6mol • L<sup>-1</sup> NaCl 溶液中的极化阻力 (浸泡 24h)

Amplitude	Frequencies of two sine wave superposition		
	2 Hz, 5 Hz	0.2 Hz, 0.5 Hz	0.02 Hz, 0.05 Hz
5 mV	138	819	—
10 mV	136	751	1754
20 mV	136	677	1588

EFM 技术的应用受到腐蚀体系的限制，由于扰动频率不可能无限降低，对于低腐蚀速率或高时间常数的体系，EFM 测得的腐蚀速率通常由于腐蚀体系的响应未达稳态而偏大。EFM 技术目前主要应用于钢铁在添加或不添加缓蚀剂的酸性环境（高腐蚀速率）体系。[8]对铜、铝、不锈钢、低碳钢在 NaCl 溶液中及低碳钢在稀硫酸中的体系进行了 EFM 测试并对 EFM 技术进行了评价。

与频率相比, 振幅对测试结果影响不大。推导 EFM 计算公式的近似处理需要振幅尽量小, 同时减小振幅也可以降低对电极表面的破坏;但是振 幅也不能过小, 以使电流响应产生清晰的谐波和互调波。后面的测试均选择 10mV 的扰动幅度。图 1 为 Q235 钢(3#)在 0.6 mol • L<sup>-1</sup> NaCl 溶液中浸泡 40h EFM 测试得到的电流响应频谱, 是对采集到的电流-时间曲线作 FFT 得到的。图 2 为 EIS 的测试结果, Nyquist 图呈现单一容抗弧, 极化阻力约 1750Ψ • cm<sup>2</sup>;从 Bode 图可以看到

2Hz 和 5Hz、0.2 Hz 和 0.5 Hz 扰动频率位于阻抗谱的中频斜线段, 包含电容行为的影响, 因此这些频率下 EFM 测得到的极化电阻值偏小, 这也解释了表 1EFM 的测试结果。图 3 显示了动电位极化曲线以及 POLFIT 程序拟合的结果。

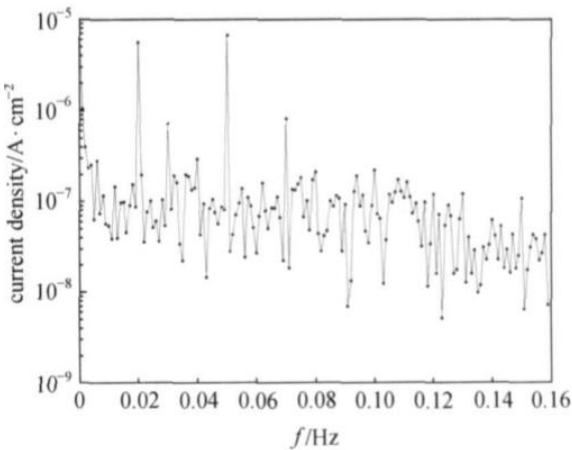


图 1: Q235 钢/0.6 mol · L<sup>-1</sup>NaCl 溶液体系 EFM 测试的电流响应频谱

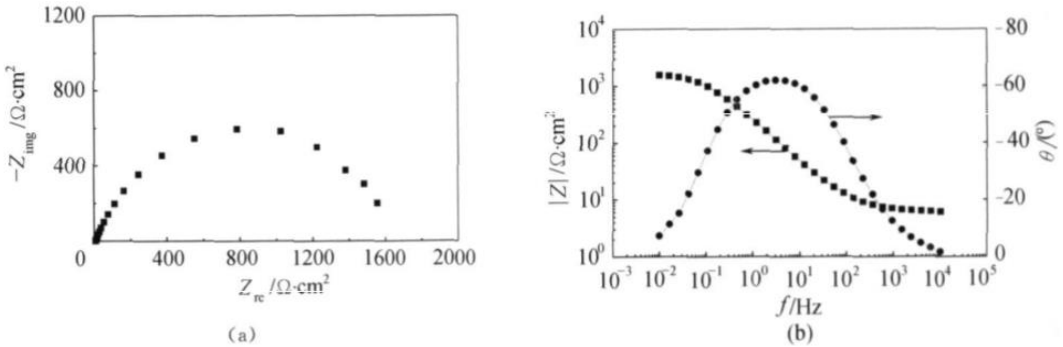


图 2: Q235 钢/0.6 mol · L<sup>-1</sup>NaCl 溶液体系的阻抗谱

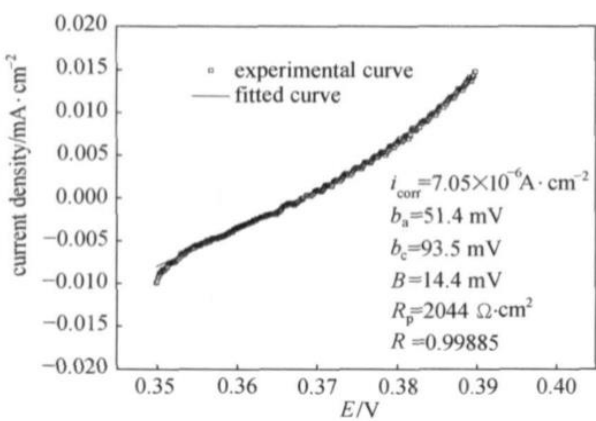


图 3: Q235 钢/0.6 mol · L<sup>-1</sup>NaCl 溶液体系的弱极化曲线

### 3.3 光电化学

光电化学法是一种原位研究方法, 该方法利用电极表面具有半导体性质的氧

化物、卤化物、硫化物及钝化膜层在合适能量的光照射下产生的光电效应，获得电极表面层组成的结构信息。该方法对于表征半导体膜的光学和电子性质、分析金属表面层的组成与结构有良好的效果，可以得到一些常规表面分析和电化学方法所不能得到的信息，从而为金属的腐蚀与缓蚀机理的研究提供新的信息。

## 4 电化学辅助表征手段

传统的电化学方法只能获取整个电极体系的宏观信息，难以准确地鉴别复杂体系的各反应物、中间物和产物。另外，缓蚀过程主要发生在金属与腐蚀介质的界面反应上，而所形成的保护膜的化学特性、形成机理、分子取向和厚度也是研究缓蚀剂缓蚀性能的重要内容。

近代谱学和表面分析方法可以方便而准确地测得缓蚀剂所形成的表面钝化膜和沉积膜的元素组成以及吸附在金属表面的有机化合物的分子结构，其作为电化学辅助表征手段已愈来愈多地被应用于研究缓蚀协同效应以及缓蚀剂作用机理[9]。

### 4.1 电化学石英晶体微天平

电化学石英晶体微天平（EQCM）技术是在传统的液相石英晶体微天平（QCM）技术基础上发展起来的具有纳克级质量灵敏度的新型检测技术。近十几年来，EQCM 技术在离子吸附、分子吸附、膜的形成机理、金属电沉积、金属腐蚀微观机理研究方面的应用都取得了一定的进展。

### 4.2 原子力显微镜

电化学原子力显微镜（ECAFM）是将原子力显微镜与电化学方法联用的一种技术，该方法通过探针与被测样品之间微弱的相互作用力来呈现样品的表面特性。AFM 受工作环境限制较少，可以在真空、气相、液相和电化学的环境下操作[10]。

结合极化曲线法、微分电容曲线法和 AFM 力曲线技术研究了直链十二胺对氯化钠溶液中铜镍合金的缓蚀行为以及吸附机理。结果表明，十二胺通过在合金表面形成的单分子层吸附膜起到缓蚀作用[11]。十二胺浓度越大，吸附膜越致密，缓蚀率越高，力曲线上测得的黏附力值也越大。G. Bertrand 等[12]在室温下，利用原位的电化学原子力显微镜技术分别对硫酸溶液和硫酸钠溶液中动电位极化条件下铜电极的腐蚀进行了研究。



### 4.3 红外光谱和拉曼光谱

近年来,随着光学电解池的聚乙烯红外窗及  $1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$  薄层电解液、红外光谱的傅里叶变换技术、偏振调制技术和扫描干涉仪等新技术的出现,电化学调制红外反射光谱技术(EMIRS)、红外反射吸附光谱技术(IRRAS)得到发展。电化学原位红外光谱技术已经广泛应用于金属腐蚀表面结构的表征,在缓蚀剂中的应用主要是针对缓蚀剂结构的鉴定和剖析[13]。

电化学原位表面增强拉曼散射光谱(SERS)已成为分子水平上表征金属/溶液界面的电化学过程最为有效的技术,对缓蚀过程和机理的阐明具有十分重要的意义。激光拉曼光谱在金属腐蚀研究领域的运用主要包括:利用电化学调制的原位表面增强拉曼散射对一些重要的缓蚀剂体系进行的研究,利用电化学调制的SERS、普通拉曼光谱以及其他原位或准原位拉曼光谱对一些氧化或钝化膜进行的表征和研究。黄陟峰等[14]将传统电化学方法和SERS技术相结合,对碱性溶液中苯并三氮唑对纯钴电极的缓蚀行为进行了研究。

## 5 结束语

随着缓蚀剂应用领域的不断扩大和环境保护意识的增强,新型高效环境友好型缓蚀剂的应用开发已受到越来越多的重视。但是,当前在新型高效环境友好型缓蚀剂的开发上仍面临着生产成本偏高、理论研究滞后等诸多亟待解决的问题。因此发展适合缓蚀体系特点的测试技术和研究方法将成为缓蚀剂性能研究的重要内容之一。

缓蚀剂在金属表面形成的保护膜的结构是多样的,而电化学方法以电信号作为激励和检测手段,可以对缓蚀剂与金属界面的结构进行表征,从而对缓蚀剂的缓蚀性能及缓蚀机理进行研究。因此发展灵敏高效、无损及适用范围广的电化学研究方法,完善数据分析手段是深化缓蚀剂研究水平的重要方向。

同时,把电化学测试技术与现代表面分析测试技术(如扫描电子电镜、X射线光电子能谱、红外光谱、拉曼光谱等)结合起来,可以从不同角度深入研究缓蚀剂对材料表面的缓蚀行为和作用机理,指导新型缓蚀剂的研发和配方优化。

## 参考文献

- [1] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 237
- [2] 曹楚南. 关于缓蚀剂研究的电化学方法 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1990, 2 (1): 1—9.
- [3] Chauhan L R, Gunasekaran G. Corrosion inhibition of mild steel by plant in dilute HCl medium [J]. Corrosion Science, 2014, 49 (3): 1143—1161.
- [4] Tang Zilong, Song Shizhe. The transient response character of a passive system with adsorption [J]. Corrosion Science, 2010, 34 (10): 1607—1610.
- [5] 唐子龙, 宋诗哲. 哌啶作为 AISI304 不锈钢孔蚀缓蚀剂的电化学研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16 (2): 94—100.
- [6] Bertocci U, Huet F. Noise analysis applied to electrochemical systems [J]. Corrosion, 2007, 51 (2): 131—144.
- [7] Cottis R A. Measures for the detection of localized corrosion with electrochemical noise [J]. Corrosion, 2001, 57 (3): 265—274.
- [8] Kus E, Mansfeld F. An evaluation of the electrochemical frequency modulation (EFM) technique [J]. Corrosion Science, 2016, 48 (4): 965—979.
- [9] Zucchi F, Fonsati M, Trababelli G. Corrosion and corrosion inhibition of nickel in HClO<sub>4</sub> solutions using the EQCM technique [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2014, 28 (4): 441—447.
- [10] Fonsati M, Zucchi F, Trababelli G. Study of corrosion inhibition of copper in 0.1 mol/L NaCl using the EQCM technique [J]. Electrochimica Acta, 2015, 44 (2 / 3): 311—322.
- [11] 陈光章, 林晶, 阎永贵, 等. AFM 技术在微生物腐蚀研究中的应用 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18 (6): 426—428.
- [12] B Bertrand G, Rocca E, Savall C, et al. In-situ electrochemical atomic force microscopy studies of aqueous corrosion and inhibition of copper [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, 489 (1 / 2): 38—45.
- [13] 张学元, 余刚, 韩恩厚. 环己胺类气相缓蚀剂对锌在薄层液膜下的缓蚀机理研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23 (3): 175—178.
- [14] 黄陟峰, 任斌, 胡文云, 等. 利用拉曼光谱和电化学技术研究碱性条件下苯并三氮唑对 Co 的缓蚀作用 [J]. 光散射学报, 2002, 14 (2): 101—105.