

# HCl 介质中巯基三唑缓蚀吸附膜对碳钢的保护时间的研究

王慧龙<sup>1</sup>, 辛 剑<sup>1</sup>, 郑家燊<sup>2</sup>

1. 大连理工大学化学系, 大连 116024; 2. 华中理工大学化学系, 武汉 430074

**摘要:**合成两种新型巯基三唑缓蚀剂,利用交流阻抗测试(EIS)结果,建立了 1.0 M HCl 介质中缓蚀剂吸附膜对碳钢缓蚀保护作用时间的预测方程,分析了预膜时间和金属表面状态等因素对缓蚀吸附膜保护时间的影响。

**关键词:**缓蚀剂;吸附膜;碳钢;盐酸

**中图分类号:**TG174.42 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2004)05-0284-03

## EVALUATION OF EFFECTIVE LIFETIME OF ADSORPTION FILM INDUCED BY MERCAPTO - TRIAZOLE CORROSION INHIBITORS ON MILD STEEL IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION

WANG Hui-long<sup>1</sup>, XIN Jian<sup>1</sup>, ZHENG Jia-shen<sup>2</sup>

1. Dalian University of Technology, Dalian 116024;

2. Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074

**ABSTRACT:** Two kinds of mercapto-triazole corrosion inhibitors were synthesized. EIS measurements for mild steel with an adsorption film induced by mercapto-triazole corrosion inhibitors were conducted in hydrochloric acid solution. An equation was proposed for evaluating the effective life time of the adsorption film. The effects of the pre-formation time for the film and surface conditions of the mild steel on the inhibition performances of the inhibitors were also assessed.

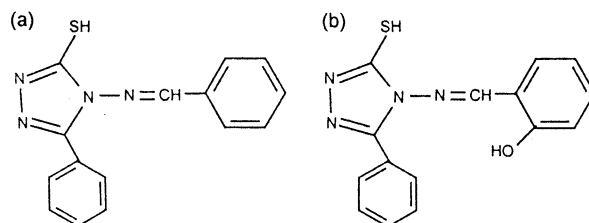
**KEY WORDS:** corrosion inhibitor; adsorption film; mild steel; hydrochloric acid

作为重要的防腐蚀措施和方法,有机吸附成膜型缓蚀剂被广泛应用于石油和天然气工业,甚至被确定为强制执行的工业规范以解决生产过程中油气井的腐蚀问题<sup>[1]</sup>. 鉴于油气井的原始设计构造,目前分批注入仍然是最常用的缓蚀剂加入方式. 当向油气井中注入有机缓蚀剂后,缓蚀剂会在金属表面形成吸附保护膜,缓蚀吸附膜在两次加注时间间隔内对金属保护时间的长短是衡量缓蚀剂性能优劣的重要评价指标<sup>[2]</sup>. 因此,研究缓蚀吸附膜对金属的保护时间及其影响因素具有十分重要的理论和现实意义. 我们在实验室中合成了两种新型巯基三唑缓蚀剂,建立了缓蚀剂吸附膜对金属保护时间的预测方程,研究了预膜时间、金属表面状态等因素对缓蚀剂吸附膜保护时间的影响,以期对这类缓蚀剂的开发应用有所助益.

## 1 实验方法

### 1.1 缓蚀剂的合成

参考相关文献<sup>[3]</sup>,合成了两种新型巯基三唑化合物,合成用试剂为化学纯,提纯用试剂为分析纯,经红外光谱分析确认结构.



### 1.2 电化学交流阻抗测试(EIS)

采用三电极体系,将圆柱形 Q235 钢工作电极嵌入聚四氟乙烯(PTFE)套筒中,露出 1cm<sup>2</sup> 圆形端面作为工作面. 辅助电极为 Pt 电极,饱和甘汞(SCE)电极作为参比电极. 交流阻抗测试仪器由 Solartron 1250FRA 频率响应分析仪和 Solartron 1286ECI 电化学接口组成,阻抗测试与数据采集交换

收稿日期:2003-04-26 初稿;2003-06-01 修改稿

作者简介:王慧龙(1971-),男,博士,讲师,主要从事材料腐蚀与防护的研究.

Tel:0411-4708545 E-mail:hlwang@dlut.edu.cn

由 SI 1091 测试软件完成. 阻抗测量频率 0.01 Hz~105 Hz, 交流激励信号幅值 10 mV. 采用对数扫频, 每倍频程五步, 交流阻抗谱的解析采用 Zview 软件.

## 2 结果与讨论

设定在腐蚀时间内, 巯基三唑缓蚀剂在电极表面的覆盖度为  $\theta$ . 将吸附有缓蚀剂的金属电极置于体积无限大的酸性腐蚀介质中时, 如果不考虑外在强制因素对缓蚀剂吸附膜的影响, 则随时间的变化关系可以表示为:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -k' \quad (1)$$

积分上式, 可以得到电极表面缓蚀剂吸附膜的覆盖度  $\theta$  随腐蚀时间  $t$  的变化关系:

$$\theta = -k't + C' \quad (2)$$

其中  $C'$  为积分常数. 考虑到对于特定种类的缓蚀剂在一定面积金属电极表面上的覆盖度  $\theta$  与缓蚀吸附膜层的电容值  $C_{oc}$  成线性关系, 即  $\theta = -mC_{oc} + n$ ,  $m$  和  $n$  为常数. 因此有:

$$C_{oc} = k_s t + C \quad (3)$$

式中  $k_s$  为常数,  $C$  为  $t=0$  时的吸附膜电容值  $C_{oc,0}$ , 因此式(3)又可写为:

$$C_{oc} = k_s t + C_{oc,0} \quad (4)$$

式(4)左侧与时间  $t$  成线性关系. 如果已知缓蚀剂在不同时刻的吸附膜电容  $C_{oc}$  的大小, 通过上式作线性回归后, 可以分别从直线的斜率和截距中求出  $k_s$  和  $C_{oc,0}$  的大小.

为了便于分析, 定义如下函数用以表征缓蚀吸附膜对金属的保护时间:

$$F(t) = \frac{C_{oc}(t)}{C_b(0)} \quad (5)$$

式中  $C_{oc}(t)$  为时间  $t$  时的缓蚀剂吸附膜电容,  $C_b(0)$  为表面无缓蚀吸附膜层的裸金属在腐蚀介质中的界面电容值. 当  $F(t) < 1$  时, 表明缓蚀吸附膜仍然具有保护效果;  $F(t) = 1$  时的时间  $t_f$  即为缓蚀剂吸附保护膜对金属的保护时间. 所以, 根据式(4)可以得到缓蚀剂吸附膜的保护时间  $t_f$  的表达式:

$$t_f = \frac{C_{oc}(t_f) - C_{oc,0}}{k_s} = \frac{C_b(0) - C_{oc,0}}{k_s} \quad (6)$$

将面积为  $1 \text{ cm}^2$  的 Q235 钢电极于含 10% 缓蚀剂 a 的乙醇溶液中预膜 1 小时, 然后置于 1.0M HCl 溶液中, 测定不同时刻的 EIS, 实验结果见图 1. 根据 EIS 测定结果可以得到缓蚀剂 a 在金属表面形成的吸附膜不同时间  $t$  的  $C_{oc}$  值. 利用同样的方法可以得到缓蚀剂 b 的吸附膜电容值, 具体数据见表 1.

将  $C_{oc}$  值对时间  $t$  作图(图 2), 可以计算出巯基三唑缓蚀剂 a 和 b 相应的  $k_s$  与  $C_{oc,0}$  大小, 计算结果见表 2. 已知表面无缓蚀吸附膜层的裸金属在腐蚀介质中的界面电容值  $C_b(0)$  为  $21.187 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , 由表 2 中得到的  $k_s$  和  $C_{oc,0}$  值, 通过(6)式可以计算出缓蚀剂 a 和 b 在碳钢表面形成的吸附膜对金属的保护时间分别为 23.5 和 32.7 小时. 在 1.0M HCl 腐蚀介质中, 巯基三唑化合物 b 在金属表面形成的缓蚀吸附膜

的保护时间要优于 a, 这可能是因为较之 a 而言, 在缓蚀剂 b 分子中具有更多的活性吸附基团, 从而有利于形成更为致密完整的吸附膜.

为了进一步验证上述结论, 利用电容法对所合成的两种巯基三唑缓蚀剂在碳钢表面形成缓蚀吸附膜的厚度进行了估算<sup>[4]</sup>. 已知金属基体上由于非导电有机覆盖层存在而形成的吸附膜电容  $C_{oc}$  为:

Table 1 Variation of capacitance of organic adsorption film formed by mercapto-triazole inhibitor a and b on Q235 steel with time in 1.0 M HCl

time, h	$C_{oc}(t), \mu\text{F}/\text{cm}^2$	
	a	b
1	6.269	4.989
2	6.823	5.327
3	7.078	5.603
4	8.202	6.193
5	8.452	6.374
6	9.152	7.043
7	10.182	8.050
8	11.024	8.627

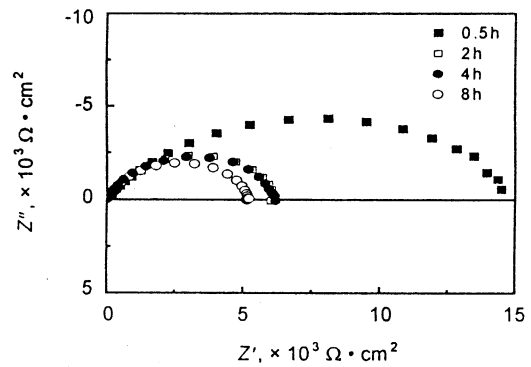


Fig. 1 Nyquist diagrams for Q235 steel electrode filmed by mercapto-triazole inhibitor a in 1.0 M HCl solution with variation of immersion time

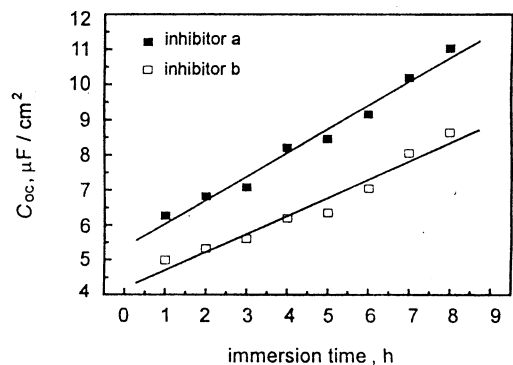


Fig. 2  $C_{oc} \sim t$  curve in 1.0 M HCl

Table 2 Calculated values of  $C_{oc,0}$  and  $k_s$ 

inhibitor	$k_s, \mu F/cm^2 \cdot h$	$C_{oc,0}, \mu F/cm^2$
a	$6.732 \times 10^{-1}$	5.368
b	$5.185 \times 10^{-2}$	4.189

$$C_{oc} = \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (7)$$

式中  $\epsilon$  为覆层材料的介电常数,  $\epsilon_0$  为真空中的介电常数 ( $8.859 \times 10^{-14} F/cm$ ),  $A$  代表工作电极的面积 ( $cm^2$ ),  $d$  为有机覆盖层的厚度 ( $cm$ ). 缓蚀剂的介电常数  $\epsilon$  由电容-电桥法测定, 样品压型所加压力为 110.9 MPa, 测试频率为 1 KMHz, 所加电压为 1 V. 对于缓蚀剂 a 和 b, 测得的相对介电常数分别为 3.08 和 3.76.  $C_{oc}$  的大小可以由交流阻抗测试获得, 对于 a 和 b 而言, 其值约为  $10^{-6} F/cm^2$ . 将上述数据代入式(4), 可以计算出缓蚀剂 a 和 b 在碳钢表面形成的缓蚀吸附膜的厚度分别为  $27.2 \times 10^{-8} cm$  和  $33.3 \times 10^{-8} cm$ .

缓蚀吸附膜对金属的保护时间取决于缓蚀剂能否在金属表面快速而有效的吸附以及与金属基体的结合强度. 研究表明, 环境因素、金属的表面状态、预膜时间等因素都会对缓蚀剂在金属表面的吸附膜产生较大的影响<sup>[2]</sup>. 因此, 以巯基三唑缓蚀剂 a 为例, 利用交流阻抗技术研究了预膜时间以及金属表面处于不同状态时对缓蚀剂吸附膜的影响.

图 3 是不同预膜时间得到的电极表面传递电阻  $R_t$  随浸泡时间的变化关系图. 从图中可以看到, 在不同浸泡时间内, 预膜 40 min 所得到的  $R_t$  值要大于 20 min 和 5 min 时的数据. 这说明, 随着预膜时间的延长, 缓蚀剂在金属表面上形成的吸附膜可以更加完整致密, 从而有效降低电极反应的有效面积, 阻碍相关反应物质在电极表面的自由通过, 抑制电极表面腐蚀电化学过程的进行, 表现为  $R_t$  随预膜时间的增加而增大.

电极表面状态也会对缓蚀剂吸附膜产生比较大的影响. 保持电极表面干燥、水浸润和柴油润湿三种状态, 置于含 10% 缓蚀剂 a 的乙醇溶液中预膜 10 min, 然后浸于 1.0 M HCl 介质中, 测量不同浸泡时间内的交流阻抗. 通过等效电路拟合得到不同表面状态下的电极在不同浸泡时间内表面传递电阻  $R_t$  值随浸泡时间的变化关系见图 4.

从图 4 中可以看出, 当电极表面粘附有柴油时,  $R_t$  值随着浸泡时间的增加下降非常迅速, 8 小时后已经由初始的  $8069 \Omega \cdot cm^2$  降至  $1435 \Omega \cdot cm^2$ , 几乎接近表面无缓蚀吸附膜的裸金属在腐蚀介质中的  $R_t$  值. 电极表面处于干燥状态时的  $R_t$  值最大, 表面粘附水溶液时的  $R_t$  值则介于干燥与柴油润湿两种状态之间. 这一实验结果说明, 当电极表面有油膜存在时, 会阻碍巯基三唑缓蚀剂在金属上吸附形成连续致密和无缺陷的保护膜. 因此在实际生产中, 要采取恰当合适的投加工艺措施和步骤以减少和规避这一现象所造成的不良影响.

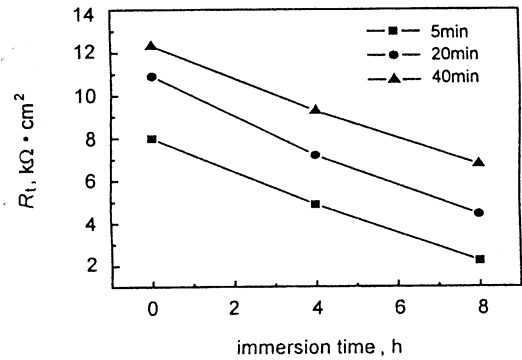


Fig. 3 Immersion time dependence of charge transfer resistance for various filming step time

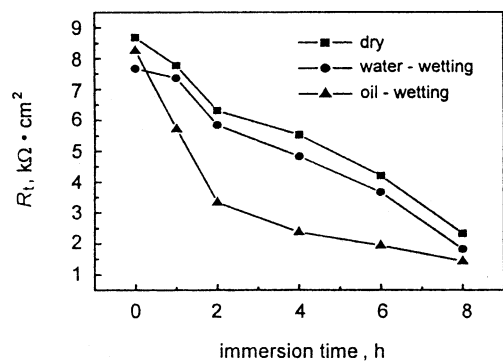


Fig. 4 Time dependence of charge transfer resistance for three different surface conditions

### 3 结论

巯基三唑缓蚀剂 a 和 b 可以在金属表面通过吸附作用形成保护膜, 缓蚀吸附膜对金属的保护作用时间可以由  $t_f$  的函数表达式计算得出. 预膜时间和金属表面状态对巯基三唑缓蚀剂吸附膜的保护时间有较大的影响.

### 参考文献:

- [1] Uhlig H H. Corrosion and corrosion control [M]. 2<sup>nd</sup> ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1971. 1.
- [2] Oung J C, Shih H C. Evaluating film-forming corrosion inhibitors for carbon steel in gas-well environments [J]. Corrosion Prevention and Control, 1997, 44(3): 81.
- [3] Dubey S N, Kaushik B. Triazoles as complexing agent: synthesis & characterisation of cobalt(II), nickel(II), copper(I), copper(II), zinc(II) & cadmium(II) complexes with 4-amino-5-mercapto-3-n-propyl-5-triazole & 5-mercapto-3-n-propyl-4-salicylidineamino-s-triazole [J]. Ind. J. Chem., 1985, 24A(11): 950.
- [4] Bastidas J M, De Damborenea J, Vázquez A J. Butyl substituents in n-butylamine and their influence on mild steel corrosion inhibition in hydrochloric acid [J]. J. Appl. Electrochem., 1997, 27(3): 345.