

# 月桂酸在 CO<sub>2</sub> 饱和盐水溶液中缓蚀行为和机理研究

鲁照玲<sup>1</sup> 郭兴蓬<sup>2</sup>

(1. 华中科技大学分析测试中心 武汉 430074; 2. 华中科技大学化学与化工学院 武汉 430074)

**摘要:** 用电化学方法和衰减全反射傅立叶红外 (ATR-FTIR) 技术研究了月桂酸对 N80 钢在不同 pH 值 (4.9、6.9 和 7.4) 的 CO<sub>2</sub> 饱和盐水溶液中的缓蚀行为和机理。试验结果表明月桂酸在低 pH 值下对阴极反应的抑制作用比较明显; 在高 pH 下, 月桂酸对阳极反应的抑制作用比较明显; 而在研究的中间 pH 值, 可以同时有效抑制腐蚀过程的阴阳极反应, 呈过渡态的特征。缓蚀剂在不同 pH 值下不同的吸附状态, 使得缓蚀剂与金属表面具有不同的相互作用能力, 这也解释了月桂酸分子在不同 pH 值的溶液中缓蚀行为的差异性。

**关键词:** 二氧化碳 月桂酸 pH 缓蚀 N80 钢

**中图分类号:** TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2010) 06-0475-06

## 1 前言

在油气田环境下采油回注水中往往含有不同浓度的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 它与溶于溶液中的 CO<sub>2</sub> 组成缓冲体系, 不仅对金属基体以及 CO<sub>2</sub> 腐蚀产物的稳定性产生影响, 也可能改变金属的表面状态而影响缓蚀剂的作用<sup>[1]</sup>。考虑到去极化剂如碳酸和碳酸氢根离子的化学性质, 另外也考虑到去极化剂分子中羧基和羰基在铁表面上的吸附特性, 羧酸、酮和酯等分子中含有相似官能团的有机物质, 能够在金属表面上的活性点与去极化剂发生竞争吸附或与已经吸附的脱极化剂发生置换吸附<sup>[2]</sup>。CO<sub>2</sub> 腐蚀缓蚀剂多集中在含有氮的有机碱类缓蚀剂, 但是对含有极性氧的有机酸类缓蚀剂的研究相对较少。

N80 碳钢广泛用于采油管道, 本研究用具有简单分子结构的月桂酸作为目标缓蚀剂, 用电化学方法和 ATR-FTIR 技术研究了月桂酸随 pH 的变化对 N80 钢缓蚀作用的影响, 以探究月桂酸对 N80 钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀的作用机理。

## 2 实验方法

### 2.1 实验条件及实验材料

电化学测试用 500 mL 的三电极体系, 铂黑电极作为辅助电极, 饱和甘汞电极作为参比电极。工作

电极采用 N80 钢, 其化学成分为 (mass%): C 0.38~0.45, Si 0.15~0.35, Mn 1.55~1.85, P≤0.025, S≤0.025, Cr<0.20, Ni<0.20, Cu<0.20, Mo 0.15~0.25, Fe 余量。电极采用环氧树脂封装, 工作面积为 0.785 cm<sup>2</sup>。

工作电极逐级用砂纸打磨, 无水乙醇清洗, 丙酮除油, 冷风吹干后备用。实验溶液为 CO<sub>2</sub> 饱和 3%NaCl 溶液, 用 NaHCO<sub>3</sub> 调节溶液 pH 值分别为 4.9、6.9 及 7.4。在进行电化学测试之前, 溶液通 CO<sub>2</sub> 6 h 以上, 以保证溶液 pH 达到稳定。

### 2.2 电化学测试

弱极化区指的是  $|\Delta E|$  约为 20~70 mV 的极化区域, 由于弱极化区的电极行为主要反映阳极和阴极反应的特征, 因此本研究分别在开路电位 ( $E_{oc}$ )、阴极极化电位 (-50 mV vs  $E_{oc}$ ) 和阳极极化电位 (+50 mV vs  $E_{oc}$ ) 下测得 EIS 谱图, 以了解 N80 电极在开路电位、阳极和阴极反应过程的主要特征。

电化学阻抗 (EIS) 采用 IM6e 系统, 电极在 CO<sub>2</sub> 饱和的 3% 盐水溶液中浸泡 1 h 后, 分别在开路电位、阴极极化及阳极极化电位下进行测试, 频率区间 10 mHz~100 kHz, 采用 Zview 电化学阻抗谱图分析软件进行拟合得到相应的电化学参数。动电位极化采用 Corrtest 软件, 扫描电位范围: -0.15 V~+0.15 V (相对于开路电位), 扫描速度为 0.3 mV/s。

### 2.3 金属表面形貌分析

N80 钢 (1 cm×1 cm×0.1 cm) 分别在空白溶液和在添加 80 mg/L 月桂酸的 CO<sub>2</sub> 饱和 3% 盐水溶液中浸泡 24 h 后, 在 N<sub>2</sub> 气氛保护下, 用脱氧的去离子水反复冲洗, 以除去在试样表面吸附的杂质, 然后在充满 N<sub>2</sub> 的干燥器中干燥 24 h, 采用傅立叶转换红外光

定稿日期: 2010-10-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50471062) 资助

作者简介: 鲁照玲, 女, 1976 年生, 工程师, 博士, 研究方向为材料腐蚀、防护及分析测试

通讯作者: 鲁照玲, E-mail: luzhaoling@mail.hust.edu.cn

谱仪 (ATR-FTIR, VERTEX 70, Bruker) 研究缓蚀剂吸附前后金属表面的形貌信息。

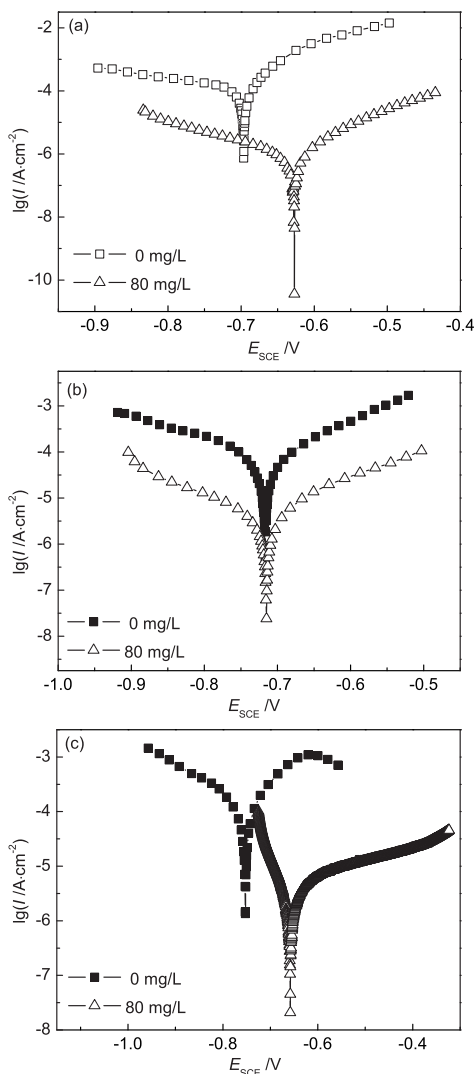
### 3 结果与讨论

#### 3.1 极化曲线

图 1 是 N80 钢在不同 pH 值的  $\text{CO}_2$  饱和 3% 盐水溶液和添加 80 mg/L 月桂酸的溶液中测得的极化曲线。从图可以看出, 在研究的所有 pH 值下, 月桂酸的加入均使阴极和阳极电极过程的腐蚀速度急剧降低, 说明月桂酸是一种通用性的高效  $\text{CO}_2$  缓蚀剂, 这种研究结果与 Kuznetsov 等<sup>[3]</sup> 的试验结论相一致。

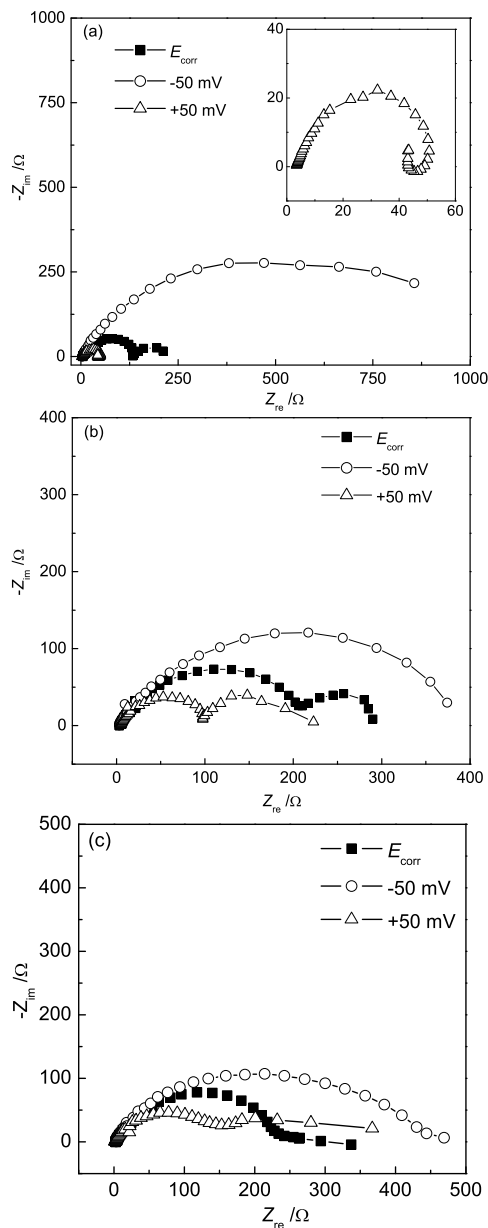
#### 3.2 EIS 分析

3.2.1 不同 pH 值空白溶液中的 EIS 分析 图 2 是 N80 钢在不同 pH 值空白溶液中的 EIS 谱图, 在 pH=4.9 时, 虽然图 2a 阻抗谱阴极扩散过程并未呈



**Fig.1** Polarization curves of N80 steel in  $\text{CO}_2$ -saturated 3% brine solution without and with 80 mg/L lauric acid at 50 °C (a) pH=4.9, (b) pH=6.9, (c) pH=7.4

现典型的 Warburg 扩散特征, 但考虑到在此 pH 下阴极反应的扩散过程常常是反应的慢过程<sup>[4]</sup>; 如果采用有限的 Warburg 扩散元件来拟合会更加准确地反映阴极发生的电极过程, 因此采用图 3a 的等效电路来进行拟合; 阳极极化电位下阻抗谱除了高频端的容抗弧外, 低频端出现了非常典型的感抗弧, 这样的感抗弧通常被认为与阳极反应中间产物的吸脱附过程有关<sup>[5]</sup>, 相应的等效电路用图 3b 进行描述; 在开路电位下的阻抗谱是阴、阳极过程的耦合, 在高频和低频端观察到两个容抗弧, 中频端观察到一个感抗弧, 高频端的容抗弧与双电层和电荷转递电阻有关, 低频端的容抗弧和感抗收缩环与电极表面中间产物的吸脱附过程有关, 电化学等效电路由图 3c 表示。



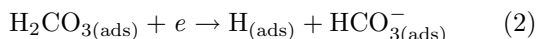
**Fig.2** EIS spectra for N80 steel in  $\text{CO}_2$ -saturated 3% brine solution without lauric acid at different pH value (a) pH=4.9, (b) pH=6.9, (c) pH=7.4

随着溶液 pH 的增加, 在阴、阳极和开路电位下的电化学图谱基本上都呈现双容抗特征, 高频段的容抗弧逐渐变得扁平, 这种现象可能与在金属表面逐渐形成的三维非均相膜有关<sup>[6]</sup>, 相应的电化学过程采用图 3d 的等效电路进行描述。在所有的等效电路中均采用具有频率分散行为的常相位元件 (CPE1)<sup>[7]</sup>。其中的  $R_s$  是溶液电阻,  $R_t$  是电荷转移电阻,  $C_{dl}$  是表征金属和溶液界面的电荷分离的双电层电容,  $L$  是与腐蚀中间产物的吸脱附过程引起的电感,  $R_1$  是金属表面形成保护膜的膜电阻,  $W$  是与扩散过程有关的元件。在不同 pH 值下采用相应的等效电路进行拟合, 主要感兴趣的电化学参数列于表 1。

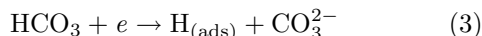
从拟合的结果可以看到, 在开路电位下的双电层电容值随溶液 pH 值的增加逐渐降低, 由于双电层电容与金属表面形成膜的厚度成反比<sup>[4]</sup>, 双电层电容的降低说明了在高 pH 值环境下金属表面形成了较厚的腐蚀产物膜。此外, 在阴极极化电位和阳极极化电位下的拟合结果还可以看出, 阴极反应的电荷转移电阻随溶液 pH 值的增加而降低, 而相应的阳极反应的电荷转移电阻却随溶液 pH 值的增加逐渐增加。在所研究的 pH 值下, 在脱氧的 CO<sub>2</sub> 饱和溶液中金属电极发生的反应如下<sup>[2]</sup> 阳极反应主要为:



阴极反应随溶液的 pH 值的变化而发生变化, 对于 pH < 5, 主要的去极化剂是 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:



当 pH > 6.8, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子是 CO<sub>2</sub> 存在的主要形式, 它按照如下的反应作为主要的去极化剂:



在低 pH 值下, 由于主要的去极化剂 (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 的扩散过程常常是反应的慢过程, 因此整个电极反应的过程取决于阴极反应的速度; 随着溶液 pH 值的增加, 腐蚀产物在金属表面具有较大的成垢倾向, 同时由于在高 pH 值下主要的去极化剂是高浓度的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子 (pH > 6.8, 98% HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 因此阴极还原过程的阻力逐渐变小, 这与阴极反应电化学阻抗的拟合结果相一致; 而来自于 Fe<sup>2+</sup> 在腐蚀产物膜中的扩散过程阻力则由于在高 pH 值的环境下形成的膜比较致密, 因此使得阳极反应的阻力进一步提高, 同样也可以从在阳极极化电位下拟合的电荷转移电阻的逐渐增加得以印证。

3.2.2 不同 pH 值添加月桂酸溶液中的 EIS 分析  
图 4 是 N80 钢在不同 pH 值的 CO<sub>2</sub> 饱和和 3% 盐水溶

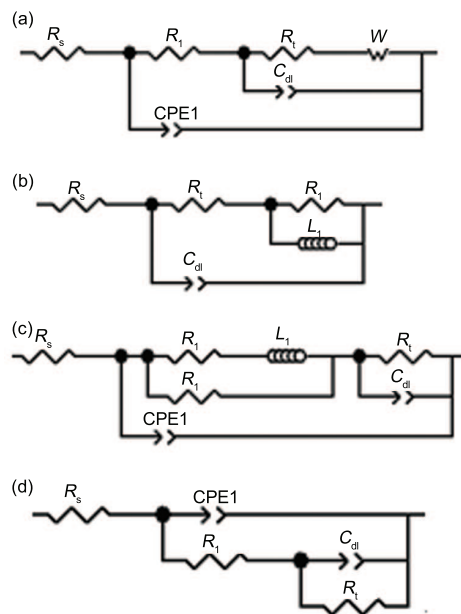


Fig.3 Equivalent circuits used to represent the electrochemical process of N80 steel in CO<sub>2</sub>-saturated 3% brine solution without lauric acid at different pH value

Table 1 Fitting parameters for N80 steel in CO<sub>2</sub>-saturated 3% brine solution without lauric acid at different pH value

pH	potential (vs to $E_{oc}$ ) /mV	$R_t$ / $\Omega$	$C_{dl-T}$ / ( $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$C_{dl-P}$
4.9	-50	758	436	0.77
	0	150	536	0.76
	+50	55	321	0.81
6.9	-50	379	695	0.72
	0	219	507	0.74
	+50	106	395	0.77
7.4	-50	312	328	0.74
	0	241	437	0.74
	+50	143	419	0.75

液中添加月桂酸后, 分别在开路电位、阴极极化及阳极极化电位下测得的 EIS 谱图。图 5 的等效电路用于描述不同情况下的电化学过程。在等效电路中依然采用具有频率分散行为的常相位元件 (CPE), 其中的  $R_s$  是溶液电阻,  $R_t$  是电荷转移电阻,  $C_{dl}$  是表征金属和溶液界面的电荷分离的双电层电容, CPE-T 及  $R_1$  表示在金属表面形成的吸附膜的电容和电阻, 采用非线性最小二乘法拟合等效电路得到相应的电化学参数列于表 2 中。

由于金属的腐蚀电流大小总是与电荷转移电阻的倒数成正比, 根据王佳和曹楚南<sup>[8]</sup> 关于缓蚀剂对金属腐蚀的阴阳极反应过程作用系数的定义, 利用空白溶液中拟合的电荷转移电阻和在缓蚀剂存在下

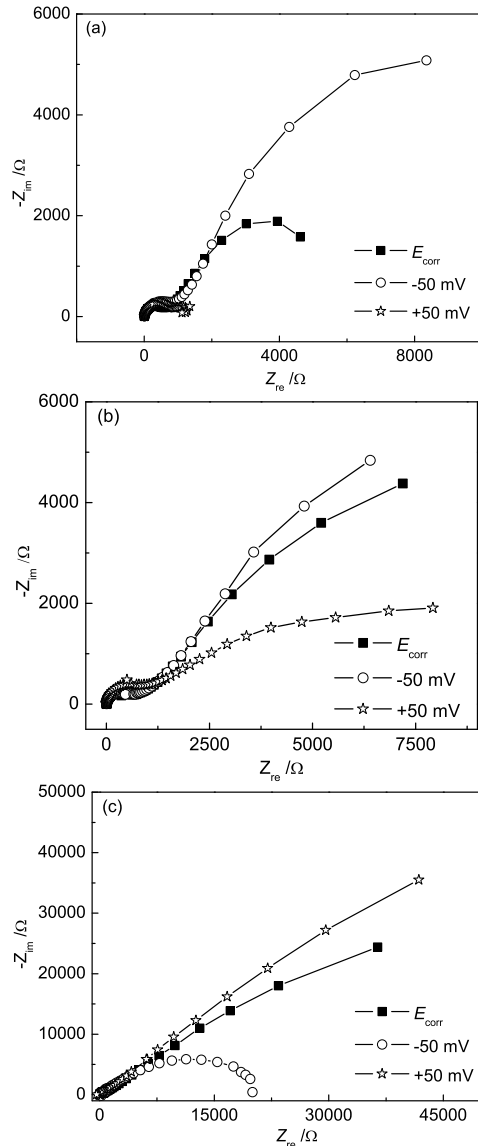


Fig.4 EIS spectra for N80 steel in  $\text{CO}_2$ -saturated 3% brine solution with lauric acid at different pH value (a)  $\text{pH}=4.9$ , 80 mg/L; (b)  $\text{pH}=6.9$ , 80 mg/L; (c)  $\text{pH}=7.4$ , 80 mg/L

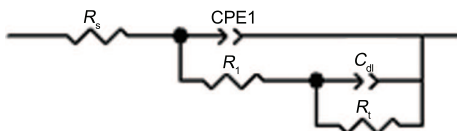


Fig.5 Equivalent circuits used to represent the electrochemical process of N80 steel in  $\text{CO}_2$ -saturated 3% brine solution with lauric acid at different pH value

的阴阳极过程的电荷转移电阻, 分别计算出不同 pH 值下缓蚀剂的加入对腐蚀反应阴阳极过程的作用系数(见表 2)。从试验结果可以看出缓蚀剂在低 pH 值下 ( $\text{pH}=4.9$ ), 对阴极反应的作用系数大于对阳极的作用系数; 在高 pH 值下, 缓蚀剂对阳极反应的作用系数远远大于对阴极的作用系数, 二者相差约两个数量级; 在研究的中间 pH 值 ( $\text{pH}=6.9$ ), 月桂酸对

阴阳极的作用系数比较相近, 呈现过渡状态的特征。

从以上结果可以认为, 月桂酸对 N80 钢在低 pH 值属于阴极吸附型缓蚀剂, 而在高 pH 值则属于阳极吸附型缓蚀剂, 在中等 pH 值月桂酸则表现为混合型缓蚀剂。这种结果可能的原因分析如下: 在低 pH 值下, 一方面由于金属的表面呈活性溶解状态, 另一方面由于月桂酸在低 pH 值下的吸附能力比较强, 因此月桂酸分子可以同时同时在阴极和阳极反应活性点上有效吸附, 缓蚀剂分子的吸附一方面降低了金属的活性溶解, 另一方面月桂酸在金属表面形成的多分子吸附层, 使得去极化剂难以到达金属表面而减缓腐蚀。由于较低 pH 值时, 阴极反应去极化剂的阻力是电极表面电化学反应的控制步骤, 月桂酸的有效吸附使得阴极反应阻力增加更加明显。因此, 月桂酸对阴极的抑制作用表现的比阳极更加明显; 随着溶液 pH 值的增加, 在金属表面上开始形成了腐蚀产物的沉积膜。另外, 缓蚀剂可以与阳极溶解反应生成的金属离子作用, 生成难溶物。这些难溶物直接沉积在腐蚀过程开始的地方并在金属上紧密附着, 与腐蚀产物的沉积膜一起共同主要通过抑制腐蚀过程的阳极过程而起到缓蚀作用。

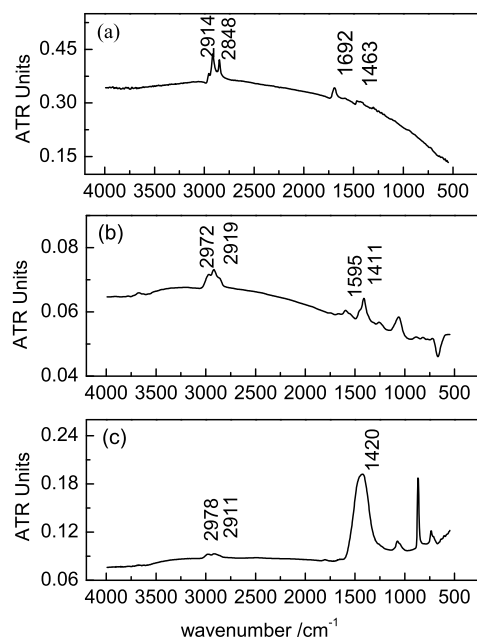
### 3.3 ATR-FTIR 分析

现代的表面分析技术能够提供很多关于金属表面覆盖层的信息, 其中的 FTIR 技术已成功地应用于金属表面上吸附的腐蚀产物和吸附缓蚀剂的检测及研究<sup>[3]</sup>, 而采用带有 ATR 附件的衰减全反射技术更增加了测试的灵敏度, 使得 FTIR 技术适用于界面上的薄膜研究<sup>[9]</sup>。在本研究中, 采用了 ATR-FTIR 技术来了解月桂酸在  $\text{CO}_2$  饱和盐水溶液中在 N80 钢表面的吸附行为。

图 6 是在 N80 钢在不同 pH 值的  $\text{CO}_2$  饱和盐水溶液中浸泡 24 h 后测得的全反射红外谱图。谱图上  $\text{CH}_3$ - 和  $-\text{CH}_2$ - 基团典型的 C-H 对称和不对称伸缩振动峰说明了在所有 pH 值下, 月桂酸均可以有效地吸附在金属表面。当月桂酸分子以未电离的分子状态存在时, 由于较长的碳链使得  $-\text{COOH}$  的吸附峰在整个谱图上吸收很弱, 那么在图 6a 指纹区较弱的吸收峰强度以及较强的 C-H 吸收强度说明了在较低的 pH 值下, 月桂酸分子基本上是以未电离的分子状态吸附在金属表面; 随着溶液 pH 值的增加, 从谱图上可以看出, 指纹区吸收峰的强度逐渐加强, 成为整个谱图上第一强的吸收峰, 相应地峰的相对强度则变弱了很多; 以上结果也说明了月桂酸分子的吸收状态发生了变化, 与低的 pH 值环境下的吸附状态不同, 在高 pH 值下月桂酸大部分以电离状态的离子状态为主。由于缓蚀剂的缓蚀能力很大程度上依赖于缓蚀剂与腐蚀条件下金属表面之间的相互作用

**Table 2** Fitting parameters for N80 steel in CO<sub>2</sub>-saturated 3% brine solution with lauric acid at different pH value

pH	potential ( <i>vs</i> to $E_{corr}$ ) /mV	$R_t$ / $\Omega$	$C_{dl-T}$ / $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$	$C_{dl-P}$	fa or fc
4.9	-50	20476	993	0.68	27
	0	6789	1440	0.67	45
	+50	1024	889	0.44	16
6.9	-50	47786	722	0.58	126
	0	20601	924	0.59	94
	+50	12503	302	0.36	118
7.4	-50	23841	54	0.45	76
	0	26216	68	0.54	109
	+50	294820	80	0.53	2061

**Fig.6** ATR-FTIR spectra of lauric acid adsorbed on the surface of N80 steel immersed in CO<sub>2</sub>-saturated 3% brine solution at different pH value

(a) pH=4.9, 80 mg/L; (b) pH=6.9, 80 mg/L; (c) pH=7.4, 80 mg/L

用<sup>[10]</sup>, 缓蚀剂存在状态的不同使得缓蚀剂与金属表面发生了不同的相互作用, 同样也解释了月桂酸分子在不同 pH 值的溶液中缓蚀行为存在差异的原因。

## 4 结论

(1) 月桂酸在低 pH 值下对阴极反应的抑制作用比较明显; 在高 pH 下, 月桂酸对阳极反应的抑制作用比较明显; 而在研究的中间 pH 值, 呈过渡态的特征, 可以同时有效抑制腐蚀过程的阴阳极反应。

(2) 缓蚀剂在不同 pH 值下不同的吸附状态, 使得缓蚀剂与金属表面具有不同的相互作用能力, 这也解释了月桂酸分子在不同 pH 值的溶液中缓蚀行为的差异性。

## 参考文献

[1] Al-Sayed M. Effect of flow and pH on CO<sub>2</sub> corrosion and

inhibition [D]. PhD. Dissertation of Corrosion and Protection Centre, UMIST, 1989

[2] Moiseeva L S, Rashevskaya N S. Effect of pH value on corrosion behavior of steel in CO<sub>2</sub>-containing aqueous media [J]. J. Appl. Chem., 2002, 75(10): 1625-1633

[3] Kuznetsov Y I, Ibatullin K A. On the Inhibition of the carbon dioxide corrosion of steel by carboxylic acids [J]. Z. Metall., 2002, 38(5): 496-501

[4] Lopez D A, Simison S N, de Sanchez S R. The influence of steel microstructure on CO<sub>2</sub> corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole [J]. Electrochim. Acta, 2003, 48(7): 845-854

[5] Lü X H, Zhao G X, Lu M X. Research status of CO<sub>2</sub> corrosion on N80 oil casing tube steel [J]. Corro. Sci. Prot. Technol., 2005, 17(2): 75-78

(吕祥鸿, 赵国仙, 路民旭, 常压条件下 N80 钢的 CO<sub>2</sub> 腐蚀的电化学特性 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(2): 75-78)

[6] Karman F H, Felhosi I, Kalman E, et al. The role of oxide layer formation during corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media [J]. Electrochim. Acta, 1998, 43(1-2): 69-75

[7] Popova A, Sokolova E, Raicheva S, et al. AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives [J]. Corros. Sci., 2003, 45: 33-58

[8] Wang J, Cao C N. Anodic desorption of inhibitors - II. Effects of inhibitor desorption on electrode impedance [J]. J Chin. Soc. Corros. Prot., 1995, 15(4): 247-252

(王佳, 曹楚南. 缓蚀剂阳极脱附现象的研究 II. 缓蚀剂阳极脱附对电极阻抗的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(4): 247-252)

[9] Yang H Y, Cao D Z, Chen J J, et al. Electrochemical behavior and inhibition performance of inhibitor IMC-871-G in CO<sub>2</sub> saturated solution [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2000, 12(4): 211-214

(杨怀玉, 曹殿珍, 陈家坚等. CO<sub>2</sub> 饱和溶液中缓蚀剂的电化学行为及缓蚀性能 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(4): 211-214)

[10] de Marco R, Durnie W, Jefferson A, et al. Surface analysis of adsorbed carbon dioxide corrosion inhibitors [J]. Corrosion, 2001, 57(1): 9-18

# INHIBITION PERFORMANCE AND MECHANISM OF LAURIC ACID IN CO<sub>2</sub> SATURATED NaCl SOLUTION

LU Zhaoling<sup>1</sup>, GUO Xingpeng<sup>2</sup>

(1. Analysis and Testing Center, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074;

2. School of Chemistry & Chemical Technology, Wuhan 430074)

**Abstract:** The inhibition performance of lauric acid on N80 steel in CO<sub>2</sub> saturated NaCl solution at different pH values (4.9, 6.9 and 7.4 respectively) were investigated using electrochemical methods and the attenuated total reflection Fourier-transform infrared (ATR-FTIR). The results showed that lauric acid has more obvious inhibition ability to the cathode process in the lower pH value. While at higher pH value, the inhibition effect is more obvious to the anode process. At the middle pH value, it showed the transition-state characteristics and has the inhibition effect both to anode and cathode processes. The different adsorption state of the inhibitor at various pH values has different interaction with the metal surface which explains the difference of the inhibition performance in the test environments.

**Key words:** carbon dioxide, lauric acid, pH, inhibition, N80 steel

---

## 欢迎订阅 2011 年《金属学报 (英文版)》

《金属学报 (英文版)》(Acta Metallurgica Sinica (English Letters), [www.amse.org.cn](http://www.amse.org.cn)) 创刊于 1988 年, 是由中国金属学会主办、中国科学院金属研究所承办的材料冶金领域的学术性期刊. 刊登冶金科技和材料科学与工程方面具有创新性、高水平和有重要意义的原始学术论文以及反映学科发展状况的综述和信息性文章.

《金属学报 (英文版)》被 EI, CA, SA, JICST 和 AJ 等国际检索系统收录. 是中国科学引文数据库的来源期刊.

欢迎广大从事金属及相关材料的基础研究和应用研究的科研人员、从事材料工程设计与制造的工程技术人员、高等院校和科研院所的师生和领导订阅.

《金属学报 (英文版)》为双月刊, 面向全世界发行. 国内定价: 25 元/本, 全年 150 元. 邮发代号: 8-274. 请您在邮局《全国报刊目录》查找, 在邮局未订到者, 可与编辑部联系补订, 订单函索即寄. 电汇或网银汇款给编辑部即可.