一种不饱和 schiff 碱缓蚀行为的研究

邓淑珍　帅长庚　宋玉苏　银继伟
(海军工程大学，武汉，430033)

摘　要: 一种不饱和schiff碱(后用缓蚀剂A表示)采用线性极化、动电位扫描和交流阻抗等电化学方法[1][2]对其在 3.5% NaCl溶液中对A_3钢的缓蚀性能进行了研究，实验结果表明不饱和schiff碱能抑制A_3钢[2]在 3.5%NaCl溶液中的腐蚀速率，其结果与失重法相一致，并用塔菲尔斜率等法对缓蚀剂A的缓蚀机理进行了初步探讨，显示出不饱和schiff碱（缓蚀剂A）是混合型缓蚀剂。

关键词：不饱和schiff碱，A_3钢，缓蚀作用，电化学方法

1　前言

在酸性介质中，许多有机化合物对钢都具有缓蚀作用，其中炔醇类化合物被认为是最有效的一类缓蚀剂[3]。炔醇类化合物在酸性介质中可化学吸附于钢的表面形成一层吸附膜，进而与钢的表面相互作用，抑制A_3钢在 3.5% NaCl溶液中的阴极过程。形成一层保护性的高分子膜，使材料的腐蚀速率随着膜厚的增加而减小[4][5]。膜的形成机理可认为是在酸性介质中，炔醇类化合物经表面催化可异构化为烯酮类化合物，即－C≡C－三键转化为－C＝C－双键，双键再经表面催化聚合，在钢的基体表面形成一层高分子膜，从而达到缓蚀的目的[6][7]。

与炔醇类化合物相比，烯烃类化合物在防腐蚀中作为缓蚀剂并不常见。但是G·Mengoli等人研究了一系列不饱和化合物在酸性介质中对钢的缓蚀作用，他们在介质中添加少量过硫酸钾，通过自由基引发不饱和化合物原位聚合，在金属表面生成了一层高分子膜，显著降低了阴、阳极反应速率，实验表明其缓蚀效率可超过 99%[8]。

许多羰基化合物和有机胺类化合物均可作为缓蚀剂使用，M·N·Desai等人研究了七种Schiff碱在酸性溶液中对碳钢的缓蚀作用，研究发现，Schiff碱在酸性介质中可较强地吸附在试样表面，从而起有效的缓蚀作用，其吸附遵循Freundlich等温吸附曲线，本文自行合成了一种不饱和Schiff碱用于对A_3钢在 3.5% NaCl溶液中的缓蚀性能进行研究。

2　试验方法

2.1　试样制备：

用A_3钢作工作电极，其余部分用环氧树脂涂封，工作面为圆形面积 3cm^2，经 260#，400#，800#水磨砂纸打磨，后用金相砂纸打磨，丙酮去油，蒸馏水冲洗后放于干燥器中备用。

2.2 试验溶液;

1. 3.5%NaCl（空白溶液）;

2. 配制（以重量比）0.05%，0.1%，0.5%加有不饱和 schiff 碱三种不同浓度的溶液(后称缓蚀剂 A);

3. 缓蚀剂AO溶液的配制：在 0.1%缓蚀剂溶液中加有 0.01% $Na_2S_2O_8$即成.

2.3 试验条件：

采用PAR M-332-1 电化学腐蚀测试仪，电化学测量采用三电极系统，辅助电极为石墨电极，参比电极为饱和甘汞电极，研究电极为A_3钢,所用信息由专们软件控制产生。

线性极化测量：控制极化电位为-10mV～10mV，扫描速率为 0.2mV·S^{-1};

动电位极化扫描速率为：1mV·S^{-1};

塔菲尔斜率：扫描速率为 2mV·S^{-1}，区间为–250mV～250mV;

交流阻抗：采用 PAR M-368 阻抗测试仪，频率范围 5Hz～100kHz，低频用 FFT，高频用 LOCKING，相对开路直流电位为 0V，操作由专门软件控制。

3 实验结果和讨论

3.1 线性极化法研究了不同浓度的缓蚀剂A对A_3钢在 3.5%NaCl溶液中的缓蚀作用的影响，其结果见表 1。

表 1 不同浓度缓蚀剂A对A_3钢的腐蚀速率的影响

溶液	浓度	E(I=0) /mV	R_P/kΩ·cm^{-2}	I_{corr}/μA·cm^{-2}
空白		-694.17	0.2561	84.78
缓蚀剂(A)	0.05%	-721.06	1.3465	16.12
缓蚀剂(A)	0.1%	-745.2	3.3067	6.57
缓蚀剂(A)	0.5%	765.49	3.2115	6.76

从表 1 可以看出不饱和schiff碱作为缓蚀剂A用在 3.5%NaC溶液中能使A_3钢的腐蚀速率显著降低且腐蚀速率随缓蚀剂A浓度增加而增加，当缓蚀剂A浓度从 0.05%增至 0.1%时A_3钢的腐蚀速率（采用腐蚀电流表示）此时腐蚀电流从 16.2μA·cm^{-2}降低至 6.57μA·cm^{-2}，当缓蚀剂A浓度再增至 0.5%时，腐蚀速率不再降低，这表明缓蚀剂A浓度在 0.1%时为最佳。

3.2 失重法测量缓蚀剂A和缓蚀剂AO对A_3钢在 3.5%NaCl溶液中不同的缓蚀作用的影响，其结果见表 2。

表 2 腐蚀速率与浸泡时间的关系

溶液	时间/小时	腐蚀速率/$g\cdot hr^{-1}\cdot cm^{-2}$
空白	24	0.0904
	126	0.0944
	240	0.09355
缓蚀剂 A	24	0.0124
	126	0.0084
	240	0.0108
缓蚀剂 AO	24	0.0149
	126	0.0048
	240	0.0038

从表 2 可以看出A_3钢在空白溶液中其腐蚀速率随浸泡时间的增长而增加；在加有缓蚀剂A的溶液中A_3钢腐蚀速率先随浸泡时间的增长而降低，尔后稍有增加；但在缓蚀剂AO的溶液中A_3钢腐蚀速率是随浸泡时间的增长而降低，表明加入$Na_2S_2O_8$对A_3钢的缓蚀有利。

从表 1 和表 2 可以看出A_3钢在溶液中腐蚀速率的顺序是：空白溶液＞缓蚀剂A溶液＞缓蚀剂AO溶液，表明电化学法和失重法的结果完全一致。

3.3 交流阻抗法测量缓蚀剂A和缓蚀剂AO对A_3钢在 3.5%NaCl溶液中不同的缓蚀作用的影响其结果见表 3 和图 1。

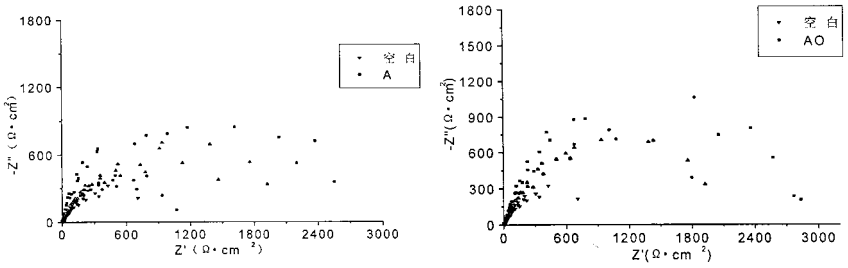


图 1 A_3钢在空白、缓蚀剂A和缓蚀剂AO溶液中浸泡后所测的Nyquist图

从图 1 交流阻抗图可以看出上述三种溶液中所得的都是一个时间常数，只是含缓蚀剂的溶液中圆心下沉，表明有弥散效应通过曲线模拟分析，得出有关计算结果如表 3。

表 3 A_3钢在不同溶液中的交流阻抗的测量结果

实验参数	空白	缓蚀剂 A	缓蚀剂 AO
E_{corr} / mv	-661.58	-747.63	-742.63
R / $\Omega.cm^2$	814.54	2862.86	3022.78

从上表可以看出阻抗值大小的顺序为：缓蚀剂 AO＞缓蚀剂 A＞空白，交流阻抗法所测结果与线性极化和失重法所测结果相吻合。

3.4 塔菲尔分析法

采用塔菲尔分析方法对缓蚀剂A（因为缓蚀剂AO与缓蚀剂A的性质一致）使A_3钢在3.5%NaCl溶液中不同的缓蚀作用的机理进行了初步的探讨其结果见表 4 和图 2。

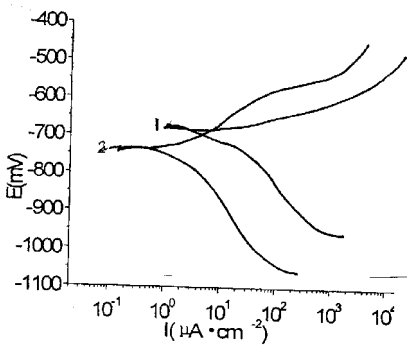


图 2 A_3钢 3.5%NaCL溶液中塔菲尔曲线 1 表示空白溶液， 2 表示缓蚀剂A溶液

表 4 塔菲尔法测得不同溶液中A_3钢的电化学参数

参数//溶液	E_{corr}/mV	b_a/mV	b_c/mV	i_{corr}/μA·cm^{-2}	K_C/MPY
空白	-675.35	49.86	311.4	25.96	12.11
缓蚀剂 A	-726.92	101.26	227.3	2.06	0.96
缓蚀剂 AO	-752.24	85.59	114.58	1.72	0.80

图 2 和表 4 显示在 3.5%的溶液中加入缓蚀剂A和缓蚀剂AO时，可显著降低A_3钢的自腐蚀电位，并引起阴极极化曲线向负方向移动比阳极极化曲线向正方向移动大，且A_3钢的自腐蚀电位比在空白溶液中负，b_c值变化也很大，表明缓蚀剂A阻滞了A_3钢在 3.5%NaCl溶液中的阴极过程，表现出阴极缓蚀剂的特性，b_a也有变化，表明缓蚀剂A阻滞了A_3钢在 3.5%NaCl溶液中的阳极过程,也表明了阳极缓蚀剂性质。

4 结论

(1) 不饱和schiff碱(缓蚀剂 A)能够有效地抑制A_3钢在 3.5% NaCl溶液中腐蚀速率；

(2) 在缓蚀剂 A中加入$Na_2S_2O_8$.构成在缓蚀剂 AO其缓蚀作用明显提高.表明$Na_2S_2O_8$加入有协同作用；

(3) 多种电化学方法测试结果与失重法结果一致，表明电化学方法是一种“快速评估缓蚀剂”的有效方法；

(4) 缓蚀剂的作用机理表现为抑制A_3钢在 3.5% NaCl溶液中的阴极过程；也抑制A_3钢在3.5% NaCl溶液中的阳极过程。是一种混合型缓蚀剂.

参考文献

[1] 中国腐蚀与防护学会主编，宋诗哲编著(腐蚀电学研究方法)化学工业出版社，1988。

[2] 曹楚南著，《腐蚀电化学研究方法》，化学工业出版社，腐蚀科学与防护技术，1990，2(1)，

[3] 郭稚弧等，《缓蚀剂及其应用》，华中工学院出版社，1987。

[4] 王佳、曹楚南、陈家坚，缓蚀剂理论与研究方法的进展，腐蚀科学与防护技术，1992，4(2)，p79。

[5] F.B.Growcock and V.R.LOPP,the Inhibition of steel Corrosion. In Hydrochionic acid with 3-Phenyl-2 propyn-I-ol, Coroas. Sci, 1988,28940,pp397-410.

[6] G.Mengoli, M.M.Musiani C.Pagura and Paolucci, the inhibition of corrosion of Mild Steel in Aqiueous Acid by In Situ polymerization of Unsturated Compounds, Corro.Sci,1991,32(7),pp743.-753