

# 一种曼尼希碱缓蚀剂的复配研究

杨秀芳, 唐敏敏, 刘杨杨, 马养民

(陕西科技大学 化学与化工学院 陕西省轻化工助剂重点实验室, 西安 710021)

**摘要:** **目的** 利用常用复配剂对缓蚀剂进行复配, 以获得更好的缓蚀效果。**方法** 利用静态失重法测量缓蚀剂与 KI、硫脲、花椒籽油、六次甲基四胺复配前后腐蚀速率的变化, 通过电化学方法测量缓蚀剂复配前后交流阻抗谱和极化曲线的变化, 借助等温吸附模型对缓蚀剂机理进行探讨。**结果** 缓蚀剂单独使用且质量浓度为 50 mg/L 时, 腐蚀速率为  $6.94 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 随着复配剂 KI、硫脲、花椒籽油、六次甲基四胺浓度的升高, 金属的腐蚀速率逐渐下降, 在复配剂质量浓度为 100 mg/L 时, 腐蚀速率分别下降为 4.22、3.69、5.97、 $3.28 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。极化曲线表明, 缓蚀剂复配前后都为阴极抑制为主的混合型缓蚀剂。添加复配剂前后缓蚀剂在金属表面的吸附模型均未发生变化, 都为 Langmuir 等温吸附, 分别添加复配剂 KI、硫脲、花椒籽油、六次甲基四胺后, 缓蚀剂在金属表面吸附的  $\Delta G^\ominus$  分别为 -26.1、-25.3、-26.8、-27.4 kJ/mol, 说明缓蚀剂在金属表面物理吸附与化学吸附同时存在。**结论** KI、硫脲、六次甲基四胺与缓蚀剂的协同作用良好。

**关键词:** 缓蚀剂; 曼尼希碱; 复配; 腐蚀速率; 花椒籽油; 吸附

**中图分类号:** TG174.44; TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)05-0077-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.012

## Compound of Mannich Base Corrosion Inhibitor

YANG Xiu-fang, TANG Min-min, LIU Yang-yang, MA Yang-min

(Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, School of Chemistry and Chemical Engineering,  
Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

**ABSTRACT:** The work aims to obtain better corrosion inhibition effects by complexing mannich base inhibitor with common compounds. The corrosion rate of corrosion inhibitor before and after complexed with KI, thiourea, pepper oil and hexamethylenetetramine was measured by static weight loss method. The changes of AC impedance and polarization curves for corrosion inhibitor before and after compounding were measured by electrochemical method and the mechanism of corrosion inhibitor was discussed by isothermal adsorption model. When the corrosion inhibitor of 50 mg/L was used alone, the corrosion rate was  $6.94 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ . As the concentration of KI, thiourea, pepper oil and hexamethylenetetramine increased, the corrosion rate of the metal gradually decreased. When the concentration of the compound was 100 mg/L, the corrosion rates respectively dropped to 4.22, 3.69, 5.97 and  $3.28 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ . Through the polarization curves, the corrosion inhibitor was a kind of mixed type corrosion inhibitor mainly depressing cathode before and after compounding. The adsorption model of the corrosion inhibitor on the metal surface before and after the compound was added did not change and was Langmuir isothermal adsorption. The  $\Delta G^\ominus$  of the corrosion inhibitor adsorbed on the metal surface was respectively -26.1, -25.3, -26.8 and -27.4 kJ/mol after KI, thiourea, pepper

收稿日期: 2017-11-13; 修订日期: 2018-01-25

Received: 2017-11-13; Revised: 2018-01-25

基金项目: 陕西省教育厅重点实验室项目(15JS012); 陕西省科技统筹创新工程计划项目(2016KTTSNY03-04)

Fund: Supported by Project of Key Laboratory of Shaanxi Province Education Department (15JS012); Co-ordination & Innovation Project of Shaanxi Province (2016KTTSNY03-04)

作者简介: 杨秀芳(1963—), 女, 教授, 主要研究方向为助剂化学。

Biography: YANG Xiu-fang(1963—), Female, Professor, Research focus: natural product chemistry.

oil and, hexamethylenetetramine were added, which indicated that both physical adsorption and chemical adsorption of corrosion inhibitor existed on the metal surface. Corrosion inhibitor has good synergistic effect with KI, thiourea and hexamethylenetetramine.

**KEY WORDS:** corrosion inhibitor; mannich base; complex; pepper seed oil; adsorption

金属腐蚀问题存在于生产生活的各个方面,造成了巨大的经济损失和安全隐患<sup>[1-2]</sup>。减缓金属腐蚀的方法有很多,其中使用缓蚀剂是最为有效的方法之一,而且具有一系列独特的优点,如使用范围广、使用方便等<sup>[3-4]</sup>。金属腐蚀发生的条件复杂,有时单一组分的缓蚀剂不能达到要求,或者要达到要求所需要的缓蚀剂浓度较大<sup>[5-6]</sup>。因此在实际应用中通常要对缓蚀剂进行复配后使用。

据文献报道,以甲醛、邻甲苯胺、对甲氧基苯乙酮为原料制备的曼尼希碱作为缓蚀剂时,表现出了良好的缓蚀性能<sup>[7]</sup>,但是使用量较大,为了进一步提高缓蚀剂缓蚀效果,使用了 KI、硫脲、花椒籽油对缓蚀剂进行复配。

## 1 试验

### 1.1 静态失重法

使用静态失重法测量添加缓蚀剂前后试片的腐蚀速率。将 N80 钢片(成分见表 1)进行打磨清洗后,测量腐蚀前钢片质量  $m_1$ ,测量试片表面积  $S$ 。将钢片置于腐蚀介质中,恒温下腐蚀 2 h。对试片进行清洗、干燥后,称量其质量记为  $m_2$ 。依据公式(1)计算腐蚀速率,式中, $S$  为试片表面积,  $m^2$ ;  $t$  为腐蚀时间, h。

$$v = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t} \quad (1)$$

表 1 N80 钢的化学成分  
Tab.1 Chemical composition of N80 steel

	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	V
%	0.32	0.30	1.65	0.2	0.09	0.02	0.15	0.012	0.12

### 1.2 电化学测试

在常温下,利用电化学工作站,使用三电极体系进行交流阻抗和极化曲线测试, N80 钢片为工作电极,铂电极为辅助电极、饱和甘汞电极为参比电极。测量开路电位,在 5 min 内变化小于 2 mV,此时测试体系稳定<sup>[8]</sup>。动电位极化曲线测量时,电位扫描范围为  $-0.25 \sim 0.25$  V (vs. OCP),速度为 1 mV/s。交流阻抗谱测试时,扰动电位为 5 mV,扫描频率范围为 0.1~100 000 Hz。

## 2 结果及分析

### 2.1 缓蚀剂的复配

选取常用的复配剂 KI、硫脲、花椒籽油、六次甲基四胺与缓蚀剂进行复配,使用静态失重法测量复合缓蚀剂的缓蚀效率。测试条件:盐酸的浓度为 1 mol/L,腐蚀温度为 60 °C,腐蚀时间为 2 h,缓蚀剂质量浓度为 50 mg/L。缓蚀剂与 KI、硫脲、花椒籽油、六次甲基四胺复配后腐蚀速率的变化情况如图 1 所示。

由图 1 可知,将缓蚀剂分别与 KI、硫脲、花椒籽油、六次甲基四胺复配后,随着复配剂浓度的增大,腐蚀速率都有着不同程度下降。在缓蚀剂单独使用且质量浓度为 50 mg/L 时,腐蚀速率为  $6.94 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。在复配剂质量浓度为 100 mg/L 时,腐蚀速率分别下降为 4.22、3.28、5.97、3.69  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。因此复配剂 KI、硫脲和六次甲基四胺与缓蚀剂有着良好的协同作用。 $\Gamma$  由于体积较小、电子密度较大和可极化度,可以快速地排开吸附在金属表面的水分子<sup>[9]</sup>,金属表面的成膜速度加快,进而达到减小平均腐蚀速率的目的,但是  $\Gamma$  在金属表面的吸附不够牢固。硫脲分子中含有氮、硫原子以及双键,可以在金属表面形成较为牢固的吸附<sup>[10]</sup>,而且分子体积较小,可以填充缓蚀剂吸附膜的间隙。花椒籽油由于在盐酸溶液中分散性不好,以小液滴的形式存在,因此不利于其在金属表面的吸附。六次甲基四胺中含有多个具有孤对电子的氮原子,可以在金属表面形成吸附,但是其分子体积较硫脲大,且各个氮原子间共轭作用不明显。结果显示, KI、硫脲、六次甲基四胺与缓蚀剂的协同作用良好。

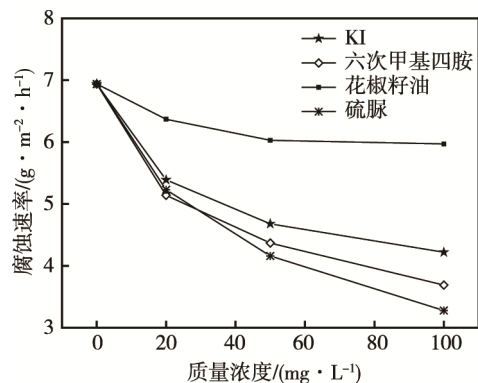


图 1 缓蚀剂复配后的腐蚀速率

Fig.1 Corrosion rate after corrosion inhibitor compounding

2.2 金属表面吸附

缓蚀剂在金属表面的吸附可以用吸附模型来表示, 利用多种吸附对实验数据进行拟合, 考察复合缓蚀剂在金属表面的吸附模型 (缓蚀剂与复配剂质量比为 1:2), 结果显示, 符合 Langmuir 吸附模型 (如式(2))<sup>[11]</sup>。

$$\frac{\rho}{\theta} = \frac{1}{K} + \rho \tag{2}$$

式中:  $\theta$  为通过  $\eta$  计算出的表面覆盖率;  $\rho$  为缓蚀剂的质量浓度, g/L;  $K$  为吸附速率常数, L/g。以  $\rho$  为横坐标,  $\rho/\theta$  为纵坐标作图, 可得吸附平衡常数  $K$ , 吸附平衡常数与吸附自由能有如式 (3) 的关系。由式 (2) 和式 (3) 计算所得结果见表 2。

$$K = \frac{1}{1000} \exp \left( \frac{-\Delta G^\ominus}{RT} \right) \tag{3}$$

表 2 缓蚀剂在金属表面吸附参数  
Tab.2 Adsorption parameters of corrosion inhibitor on metal surface

组成	斜率	$R^2$	$K/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta G^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
缓蚀剂+KI	1.022	0.99	653.6	-26.1
缓蚀剂+花椒 籽油	1.028	0.99	478.5	-25.3
缓蚀剂+硫脲	1.014	0.99	1136.4	-27.4
缓蚀剂+六次 甲基四胺	1.012	0.99	877.2	-26.8

由表 2 可以看出, 复配缓蚀剂在金属表面的吸附自由能都处于 -20~-40 kJ/mol 之间, 表明复配缓蚀剂在金属表面的吸附为自发性过程, 且既有物理吸附, 又有化学吸附<sup>[12]</sup>。

2.3 交流阻抗谱

缓蚀剂与 KI、硫脲、花椒籽油、六次甲基四胺复配前后在 1 mol/L 盐酸溶液中测得的阻抗图谱如图 2 所示。由图 2 可知, 添加缓蚀剂后, 阻抗图半径增大, 这说明缓蚀剂使腐蚀反应发生的阻力增大。使用 KI、硫脲、花椒籽油、六次甲基四胺与缓蚀剂复配后, 阻抗谱半径有了进一步的增大<sup>[13]</sup>。其中使用 KI、硫脲、六次甲基四胺与缓蚀剂复配后阻抗谱半径增加明显, 这说明 KI、硫脲、六次甲基四胺与缓蚀剂的协同作用明显, 这与静态失重法所得结果一致。使用 Zsimpwin 对阻抗图拟合后可得, 空白溶液中的阻抗谱等效电路如图 3a 所示, 添加缓蚀剂和复配剂后等效电路为图 3b 所示。图 3 中,  $R_s$  为溶液电阻, CPE 为常相角元件,  $R_{ct}$  为电荷转移电阻,  $R_f$  为电荷迁移电阻。

由拟合结果可得界面双电层电容  $C_{dl}$ 、 $Y_0$ 、 $n$ , 由式 (4) 可得  $C_{dl}$ , 式中,  $Y_0$  为指数因子,  $n$  为弥散系数。拟合结果见表 3。

$$C_{dl} = \left( Y_0 R_{ct}^{1-n} \right)^{1/n} \tag{4}$$

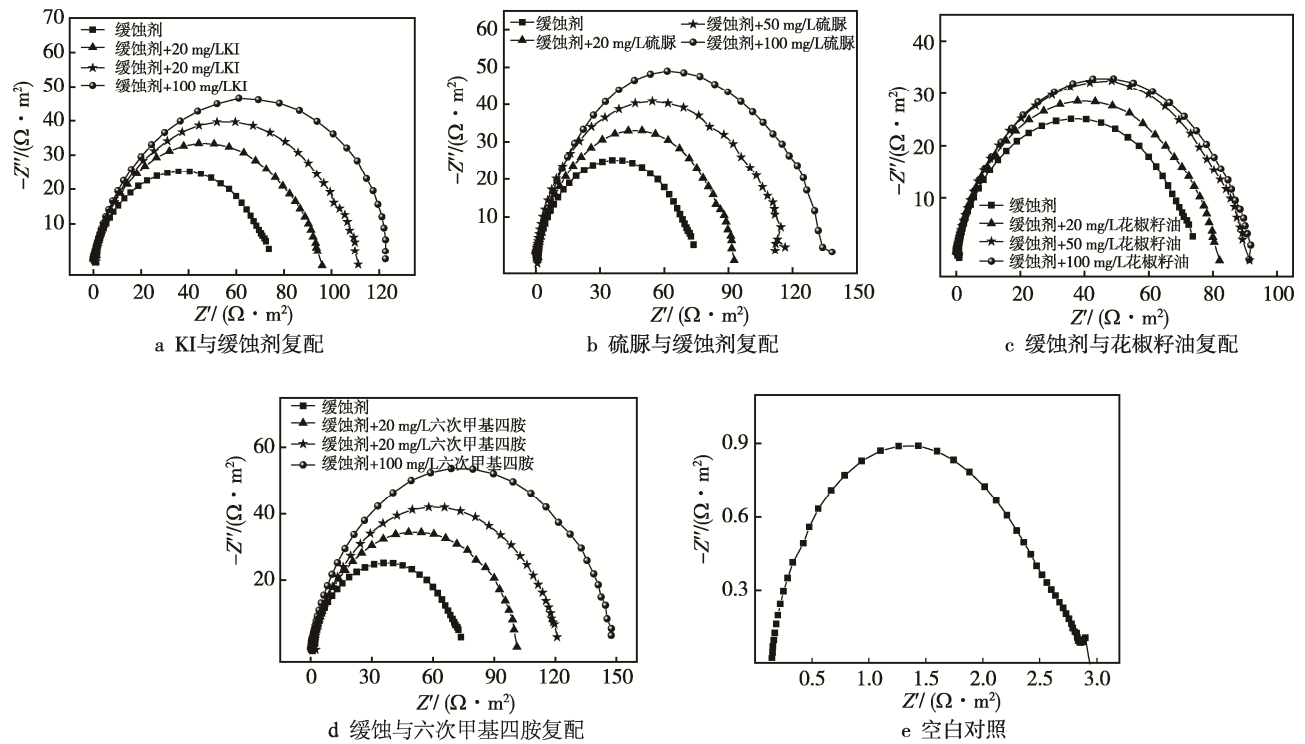


图 2 复配剂与 50 mg/L 缓蚀剂复配前后的交流阻抗  
Fig.2 AC impedance before and after compounds and 50 mg/L corrosion inhibitor compounding

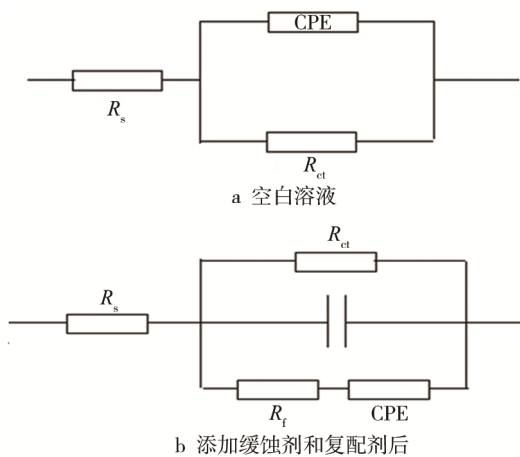


图 3 等效电路

Fig.3 Equivalent circuit model

由表 3 中可以看出,添加缓蚀剂后,  $R_{ct}$  电荷转移电阻增大,这说明电子由金属内部转移至介质中所需克服的阻力增大。这是由于缓蚀剂在金属表面吸附成膜,且该吸附膜电阻率较大<sup>[14]</sup>。添加复配剂后,电荷转移电阻进一步增大,这说明缓蚀剂与复配剂有着

一定的协同作用。常相角元件的出现说明在金属表面存在双电层,由表 3 中可以看到,添加缓蚀剂后,  $C_{dl}$  的值大大减小,这是介电常数较大的水分子被介电常数较小的缓蚀剂分子所取代造成的<sup>[15]</sup>。添加复配剂后,  $C_{dl}$  的值进一步减小,是由于复合缓蚀剂在金属表面成膜更加完整。

## 2.4 极化曲线

缓蚀剂与 KI、硫脲、花椒籽油、六次甲基四胺复配前后在 1 mol/L 盐酸溶液中测得的极化曲线如图 4 所示,拟合结果见表 4。

由图 4 和表 4 可知,添加缓蚀剂后阴极和阳极极化曲线的腐蚀电流密度都减小,说明缓蚀剂对阴极和阳极腐蚀反应都有抑制作用。添加复配剂后,阴极和阳极曲线的腐蚀电流密度继续减小<sup>[16]</sup>,这是由于复配剂与缓蚀剂间具有协同作用,能够进一步阻碍腐蚀反应的发生。所有  $|E_{空白} - E_{corr}|$  小于 85 mV<sup>[17]</sup>,且腐蚀电位向负的方向移动,说明缓蚀剂为阴极抑制为主的混合型缓蚀剂。

表 3 电化学参数

Tab.3 Electrochemical parameters

	$\rho/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$R_s/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{ct}/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C/$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$R_f/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE		$C_{dl}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$
						$Y_0/(\times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	$n$	
空白		0.36	1.89	—	—	173.3	0.68	2713.8
缓蚀剂	50	0.84	75.36	61.7	3.7	36.72	0.76	448.6
缓蚀剂+KI	50+20	0.72	94.7	55.8	3.2	28.83	0.79	236.2
	50+50	0.83	109.7	54.9	3.4	27.39	0.81	179.2
	50+100	0.91	121.8	56.7	5.9	26.82	0.81	178.9
缓蚀剂+硫脲	50+20	0.97	93.9	47.8	3.8	25.94	0.80	182.2
	50+50	0.71	107.8	51.7	3.7	26.17	0.82	160.1
	50+100	0.79	176.1	49.6	3.1	25.31	0.81	149.7
缓蚀剂+花椒籽油	50+20	0.92	77.2	53.2	3.3	32.41	0.76	383.6
	50+50	0.83	89.3	58.4	4.2	30.19	0.78	280.2
	50+100	0.62	88.6	55.0	3.4	29.73	0.80	213.0
缓蚀剂+六次甲基四胺	50+20	0.83	102.4	46.5	3.9	26.83	0.82	161.7
	50+50	0.75	121.5	45.3	4.6	24.72	0.81	152.6
	50+100	0.81	145.6	43.2	4.7	24.10	0.82	144.6

表 4 极化曲线参数

Tab.4 Parameters of potentiodynamic polarization curve

$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$		
空白	-395.5	18.14	缓蚀剂	50	-425.3	0.250	
缓蚀剂+KI	50+20	-448.7	0.237	缓蚀剂+花椒籽油	50+20	-443.7	0.237
	50+50	-458.9	0.214	50+50	-455.8	0.229	
	50+100	-462.3	0.207	50+100	-452.2	0.225	
缓蚀剂+硫脲	50+20	-433.2	0.224	缓蚀剂+六次甲基四胺	50+20	-440.8	0.217
	50+50	-447.7	0.209	50+50	-454.6	0.211	
	50+100	-449.6	0.203	50+100	-468.4	0.207	

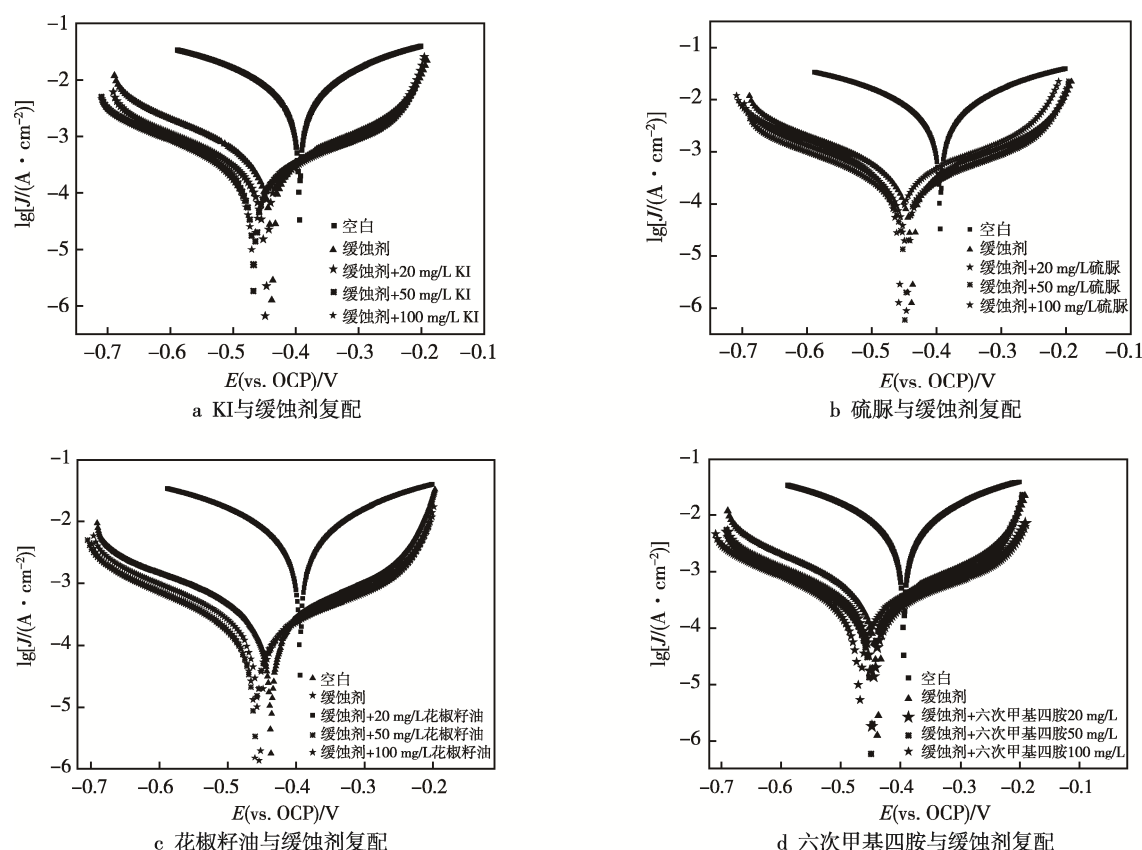


图 4 复配剂与缓蚀剂复配前后的动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curve before and after compounds and corrosion inhibitor compounding

### 3 结论

使用 KI、硫脲、花椒籽油、六次甲基四胺对缓蚀剂进行复配后, 腐蚀速率有了不同程度的下降。其中 KI、硫脲、六次甲基四胺与缓蚀剂的协同作用明显。缓蚀剂经过复配后, 缓蚀机理未发生变化, 依然为阴极抑制为主的混合型缓蚀剂。

#### 参考文献:

- [1] GHAREBA S, OMANOVIC S. The Effect of Electrolyte Flow on the Performance of 12-aminododecanoic Acid as a Carbon Steel Corrosion Inhibitor in CO<sub>2</sub>-saturated Hydrochloric Acid[J]. Corrosion Science, 2011, 53(11): 3805-3812.
- [2] 彭玉田. 铝合金铬酸盐黄色转化膜[J]. 电镀与保护, 2008, 28(4): 44-45.  
PENG Yu-tian. Golden Yellow Chromate Conversion Coating of Aluminum Alloy[J]. Plating and Protection, 2008, 28(4): 44-45.
- [3] 宋阳, 牛守忠. 管道内腐蚀及控制方法[C]// 中国国际腐蚀控制大会论文集. 北京: 中国化工防腐技术协会, 2002.  
SONG Yang, NIU Shou-zhong. Corrosion and Controlling in Pipeline[C]//The Proceedings of International Corrosion Control Conference in China. Beijing: CIATA, 2002.
- [4] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 17-26.  
ZHANG Tian-sheng. Corrosion Inhibitor[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 17-26.
- [5] 阚伟海, 陈莉荣, 姜庆宏, 等. 复合缓蚀剂对碳钢腐蚀率的影响研究[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 127-131.  
KAN Wei-hai, CHEN Li-rong, JIANG Qing-hong, et al. Study on Effects of Composite Corrosion Inhibitor on the Corrosion Rate of Carbon Steel[J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 127-131.
- [6] SOLMAZ R. Investigation of Adsorption and Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution by 5-(4-dimethylaminobenzylidene) Rhodanine [J]. Corrosion Science, 2014, 79: 169-176.
- [7] 杨秀芳, 唐敏敏, 马养民. 曼尼希碱缓蚀在盐酸中对 N80 钢缓蚀性能[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 175-181.  
YANG Xiu-fang, TANG Min-min, MA Yang-min. Mannich Base as Corrosion Inhibitor for Mild Steel of N80 steel in HCl Solution[J]. Surface Technology, 2017, 46(1): 175-181.
- [8] 王招娣, 司云森, 于强, 等. 酸性介质中曼尼希碱与 KCl 复配对 A3 钢的缓蚀性能研究[J]. 表面技术, 2010, 39(6): 44-50.  
WANG Zhao-di, SI Yun-sen, YU Qiang, et al. The In-

- hibitive Effect of a Mannich Corrosion Inhibitor and KCl Formulation on the Corrosion of A3 Steel in Acid Medium[J]. *Surface Technology*, 2010, 39(6): 44-50.
- [9] 尹路. 曼尼希缓蚀剂的合成以及缓蚀性能研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2015.
- YIN Lu. Study on Synthesis and Corrosion Inhibition Performance of Mannich Corrosion Inhibitor[D]. Xi'an: Xi'an University of Petroleum, 2015.
- [10] 孟凡宁, 李谦定, 李善建. 曼尼希碱与硫脲在气井采出水腐蚀体系中的缓蚀协同作用[J]. *表面技术*, 2014, 43(3): 90-94.
- MENG Fan-ning, LI Qian-ding, LI Shan-jian. Synergistic Inhibition Mechanism of Mannich Bases and Thiourea in Corrosion System of Gas-field Wastewater [J]. *Surface Technology*, 2014, 43(3): 90-94.
- [11] AHAMAD I, PRASAD R, QURASHI M A. Adsorption and Inhibitive Properties of Some New Mannich Base of Isatin Derivatives on Corrosion of Mild Steel in Acidic Media[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52: 1472-1481.
- [12] MORAD M S. An Electrochemical Study on the Inhibiting Action of Some Organic Phosphonium Compounds on the Corrosion of Mild Steel in Aerated Acid Solutions[J]. *Corrosion Science*, 2000, 32(42): 1307-1326.
- [13] LI Xiang-hong, XIE Xiao-guang. Inhibition Effect of Pyrimidine Derivatives on the Corrosion of Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, 29: 1221-1231.
- [14] 曾敏, 陈小红, 曹彪, 等. 一种微弧氧化逆变焊接电源控制系统[J]. *华南理工大学学报*, 2009, 37(2): 40-43.
- ZENG Min, CHEN Xiao-hong, CAO Biao, et al. Control System of Micro-arc Oxidation Inverter Power Supply[J]. *Journal of South China University of Technology*, 2009, 37(2): 40-43.
- [15] 肖茜, 吕战鹏, 陈俊劫, 等. 三价铁离子对低合金钢在硼酸溶液中腐蚀的影响[J]. *腐蚀与防护*, 2015, 36(9): 840-845.
- XIAO Qian, LYU Zhan-peng, CHEN Jun-jie, et al. Influence of Ferric Ions on Corrosion Behavior of A508III Low Steel in Boric Acid Solution[J]. *Corrosion & Protection*, 2015, 36(9): 840-845.
- [16] 曹毅, 芮玉兰, 黄开宏. HCl 溶液中氨基酸复合缓蚀剂对碳钢的缓蚀作用[J]. *表面技术*, 2011, 40(5): 13-17.
- CAO Yi, RUI Yu-lan, HUANG Kai-hong. Inhibition Performances of Compound of Amino Acid Inhibitors for Carbon Steel in HCl Solution[J]. *Surface Technology*, 2011, 40(5): 13-17.
- [17] CHANDRA B V, QURASHI M A, AMBRISH S. 2-aminobenzene-1,3-dicarbonitriles as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1M HCl: Electrochemical, Thermodynamic, Surface and Quantum Chemical Investigation[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 49: 229-239.