

北京图书馆藏

33711

中文资料

防锈研究

(译文专辑)

武汉材保所防锈研究室编

閱

武汉材料保护研究所

1979年2月

BW 7/27

73 100

目 录

油溶性缓蚀剂的电学研究(德) 联邦材料试验所	H. Kaesche.	杨明安译 沈增祥校 (1)
从量子化学方面来研究缓蚀作用(捷) 布拉格化学工艺学院	J. Vosta等	刘毅武译 杨明安校 (12)
脉冲极化法研究防锈油美军技术报告AD-670973	Peter Martin	沈 伟译 李少正校 (17)
磺酸盐对油膜透过性的影响美军技术报告AD-670974	沈 伟译	李少正校 (21)
有关防锈油的油斑(日) 田中和雄	刘毅武译	李少正校 (24)
油溶性缓蚀剂的保护性质与极性关系(苏) H. Il'exmen等	黄德润译	彭景曾校 (37)
超薄膜防腐组合物的发展 (最终报告)美军技术报告AD-426897	Foster D. Snell, INC.	沈 伟译 李少正校 (41)
关于气相缓蚀剂在聚合薄膜中的渗透性(苏) P. C. Macnobekas等	赵庆苓译	杨明安校 (59)
挥发性缓蚀剂(日) 高桥教司	钱铭川译	(61)
铝的缓蚀剂(日) 伊豆 山实	刘毅武译	周静好校 (73)
防锈剂评价用的加速凝露装置的改进美军技术报告AD-651451	Y. S. Hong	李少正译 (83)
加速凝露装置与JAN-H-792潮湿箱之相互关系的研究美军技术报告AD-605598	Y. S. Hong	陈旭宸译 李少正校 (91)
切削液应用方式的评价美军技术报告AD-629918	D. Wells	李少正译 (99)
防锈前处理用洗净方法日本工业规格	周静好译	(103)
水置换性超薄膜防腐组合物美军规格MIL-C-00813090C	沈 伟译	李少正校 (110)



A792933

油溶性缓蚀剂的电化学研究

H. Kaesche 联邦材料试验所

一、前言

轻级重油非合金钢储器很少不出现由于内部腐蚀引起的损坏，一般，是由于储器底部高含量溶解盐（特别是溶解的氯化钠）的水相小滴或一层溶液的作用而受到强烈的腐蚀，由于在这样的情况下的腐蚀，往往出现特别危险的点状腐蚀。

在重油中加所谓的油溶液缓蚀剂可作为一种防护措施，这种油溶液性缓蚀剂不仅是油溶液性的，而且还是水溶性的，因此，在储器中部分地转入水相，在钢和水相界面起着抑制腐蚀的作用。按 Ricb^① 及 Hovemann 和 Gräfen^② 作了电化学研究可以设想把这种缓蚀剂分入钝化剂一类，以下列举的电化学试验结果，是对照上述作者的结果的补充和发展。

用三种不同的商品重油，以下名为油 I，油 2 和油 3，和有机酸衍生的四种不同的缓蚀剂作试验。后者以 I，II，III 和 IV 表示，以下予以定性地描述。

缓蚀剂 I：含伯胺的 N-油酰基肌氨酸转化物

缓蚀剂 II：含季胺的 N-油酰基肌氨酸转化物

缓蚀剂 III：含仲胺的烷基芳基羧酸转化物

缓蚀剂 IV：含羧酸的脂肪酰胺转化物

这里没有给出缓蚀剂和油的确切特性，因为在当前的情况下，对所测的物质的性质以及对其组成较少。

二、实验措施

以若干升重油，按每升重油加入 5ml

3% 氯化钠溶液（用蒸馏水和分析纯氯化钠配成）和需要量相应的缓蚀剂后，装入有振动搅拌器的玻璃容器中，进行强烈搅拌。这样水相要经过几天（用缓蚀剂 IV 时约 4 周）才分离出，可用吸管吸去，检查按此法用缓蚀剂 I，II 和 III 的水溶液的 PH 为 6.5~7.5，缓蚀剂 IV 的 PH 为 10，在碱性范围。

首先用 st 37 钢冲制的深 5 mm 的小皿（内面积为 12.5 cm²）作金属电极，其中装 5 ml 溶液，后来，用同样的钢制造的带粘合塑料边的圆盘，得到了较好的可重现结果。其外露的钢表面积为 5.7 cm²，它盛 3 ml 水溶液。有些补充测定中，还用了粘合在玻璃夹持器上的“羰基铁丝”^{*}，测定前，用钢丝刷刷净小皿及圆盘，并用丙酮脱脂，铁丝是在硝酸/冰醋酸中电抛光。

进行小皿和圆盘的电流—电压测定用双壁，25℃ 恒温的磨口和平底玻璃容器作测量槽，把小皿或圆盘平放在容器底部，试验前装上盐液，在溶液中浸入铂制的对应电极（Gegen-Elektrode）和绕成螺旋形的氯化银电极，作参比电极。其后在作大部份（但不是全部）测量时，在盐溶液上放上一层 70~100 ml 的重油层，此即在测定中用含有相应缓蚀剂的缓蚀油。

以丝电极测定时，用于盛盐溶液的测量槽，槽底应有一个小的沟状凹陷处，把丝电极全浸入盐溶液，以装有 Haber—Luggin 毛细管的甘汞电极作对应电极。

* 指利用羰基铁分解所得铁粉制成的丝，以后简称纯铁丝。

铂对应电极不直接浸入测量液，而是以后放在同样装有盐溶液的烧玻璃管中。

祇要无别的要求，则钢或铁电极浸入盐溶液约1小时就可开始测定电流—电压。

要测电流—电压，一般要用恒电位和恒电流线路，特别是动电位测量，要装有恒电位计，步进式电动机进给机构

(Schrittmotorschaltwerk) 电位计和记录仪的自动测量装置。

祇要需要，实验前可向盐溶液中通入氮，以赶走溶解的氧，或研究空气中溶解氧或纯氧的影响。电流—电压曲线本身要在静止的溶液中测定。

只有所用的缓蚀剂既不阳极氧化，又不阴极还原的，这对电流—电压曲线的解释才是简单的，是否满足了这样的条件，则需先以铂电极（即内部镀铂的钢皿）在缓蚀的无氧盐溶液中进行试验来确定。在这样的电极上，在水的稳定电位范围内，即在氢的阴极析出和氧的阳极析出范围之间，没有明显的电解电流流动，也没有缓蚀剂的分解电流流动。

以下的所有电位测量数据，都是以标准氢电极为准的。

三、开路电位测定

为大致了解一下铁在要求的电位范围内的腐蚀行为，在一般腐蚀条件下，在盛3%NaCl溶液的钢皿中作了开路电位测定，实验时没有复上一层油，但是所用氯化钠溶液部分地和油振动萃取过。实验期间，钢皿敞开放置67天，但是要放在不透光的干燥室内。用蒸馏水补充皿中蒸发失去的水，定期看参比甘汞电极记下开路电位，如果此实验中，钢皿内只盛纯氯化钠溶液，则在一周内，开路电位约为-40~-460mv之间，它在整个实验时间内几乎不变化，电位值指明了人们所关心的电位

范围极限趋向负值，即这是未缓蚀的钢电极是活泼的，快速的腐蚀的一种典型的开路电位，可用内部镀致密铂的钢皿同样的测定出所关心的电位范围极限趋向正值，在整个试验期间，这种镀铂电极的开路电位为+210~+250mv，尽管至今在实践上还没有对油罐作过电位测定，看来这样得到的极限值是有意义的。

盛缓蚀的3%NaCl溶液的钢皿的初始开路电位值按所加缓蚀剂的种类和数量，按所用的油的不同大约在-150和+150mv之间。这种相对正的开路电位，在缓蚀剂不够的情况下，随时间而降低，可能因防护层的时效老化而降到负值，可能在几周后，降到纯氯化钠溶液的典型值。这种关系是很明显的，即得到良好缓蚀的钢皿的开路电位，可予料不都能处于在中性溶液里铁表面有氧化钝化膜时的范围内。这种情况，还要在缓蚀剂作用的问题中予以讨论。

四、阳极缓蚀作用的研究

4.1 无缓蚀添加剂的油

要回答原来没有含合成物的水溶性缓蚀添加物的重油是否也能抑制腐蚀，首先用0.01nNaCl溶液和油在一起摇动制备试样。可作比较测定，还用了未和油一起摇动的NaCl溶液，此外，还用了和纯石油一起摇动的NaCl溶液。选用很低的氯化钠浓度是这样考虑的，以即油中所含的天然缓蚀剂，在任何情况下，都不足以防止很强烈的高浓度氯化钠溶液的侵蚀。测电流电压的溶液试样上面不浮一层油。作了恒电位测定，测定时电极电位以20mV-和40mV-的水平步进，有时先按照达到恒定的极化电流加以改变。

图1表示了测量系列的结果，曲线1是纯NaCl溶液的电流—电压曲线，它说明了电极在活化的，快速腐蚀时的典型行

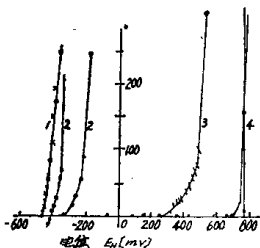


图1 钢丝电极在无浮油的0.01N NaCl溶液的阳极电流—电压曲线

- 曲线1, 纯NaCl溶液及和石油摇动过的NaCl溶液
 曲线2, 和油3摇动过的NaCl溶液
 曲线3, 和油2摇动过的NaCl溶液
 曲线4, 和油1摇动过的NaCl溶液

为。从开路电位起阳极溶解电流密度陡升, 即铁溶解没有得到明显的抑制, 在用和纯石油摇动过的电解液(比较曲线1中用×作记号的部分)时, 此曲线的走向没有改变。因此, 纯石油不含所希望的抑制铁腐蚀的物质。商业重油的行为则有所不同: 正如油1, 2和3的曲线2, 3和4所表明, 人们可看出有规律地向正电位移动的阳极电流—电压曲线, 即铁溶解的过电位的提高。这两条曲线2, 又提供了另一典型即重复同样的测定时出现的分散区, 测定表明对油1和油2来说分散区最小。在实验条件下油2的变宽了的电位区域小到0.0V, 而油1的小到+0.5V时, 不再出现铁溶解的明显的阻极电流。因此, 这些电极的行为, 就像钝化的电极一样。后来, 电流很快上升, 即在十分正的电位下, 钝化膜最后被击穿了。

按此测定结果, 天然油内本来就会有

一定缓蚀的, 即钝化物质。各种油的钝化作用程度很不一样。一方面天然油中所含缓蚀剂量在一定的条件下可能抑制钢的腐蚀。另一方面, 还可能出现这样的情况, 缓蚀作用不仅不够, 而且还使钢表面部份活化, 部份钝化, 从而出现点蚀倾向的典型情况。

4.2 在弱侵蚀液中缓蚀良好的油

一般假定钝化铁电极上产生了一种微量薄的氧化物, 它能通过铁离子, 从而抑制腐蚀。但不能通过电子, 因此发现, 钝化铁的特性是: 氧可能在电极上阳极地析出, 如试验此情况, 可能必须把析氧和氧还原反应的平衡电位内的电位升高。在中性溶液中, 此平衡电位为+0.8V, 假如出现析氧的情况, 则首先也不应该是开始的点蚀穿透钝化膜, 得到足够的稳定的钝化, 作了电解液缓蚀剂加量很高, 其电解液的NaCl浓度量不大的以下实验。

图2表示了用油I和缓蚀剂II作的阳

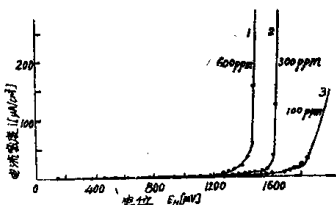


图2 碳钢电极在无浮油缓蚀NaCl溶液中稳定钝化情况下的阳极恒电位电流—电压曲线

- 曲线1, 用油I萃取的0.01% NaCl溶液(缓蚀剂II 600ppm)
 曲线2, 用油I萃取的0.01% NaCl溶液(缓蚀剂II 300ppm)
 曲线3, 用油I萃取的0.01% NaCl溶液(缓蚀剂II 100ppm)

极恒电位测定结果, 油的浓度为600或300或100ppm, 缓蚀剂加量最高时用0.1% NaCl溶液萃取的油, 在缓蚀剂加量较低时用0.01% NaCl溶液, 用巯基铁丝电极在无浮油的盐水溶液中进行测定。

首先可以知道, 直到+1.0V, 实际上不产生阳极电流, 即没有铁溶解电流, 但是, 电位进一步提高时, 最后电流上升了, 电流的上升表明产生了阳极析氧, 因此电极的行为符合钝化铁的特征形式。

然而, 奇怪的是氧析的过电位与希望相反变得如此之高, 所以较小的缓蚀剂加量就行了, 另一类油和缓蚀剂得到了定性的类似结果, 对它未作严格的研究。因为可以预料阳极氧过电位的提高效应用于实践来说是不重要的。

测定结果也可表明: 缓蚀作用也产生自钝化性的稳定化, 所以可得到一种吸附有添加的缓蚀剂和天然的缓蚀剂的混合微粒的存在氧化膜的铁表面。从文献中可发现铁在中性溶液中的钝化电位约为-150mv。由此可知, 在缓蚀溶液中测量的恒电位 $e \geq -150mv$ 处于稳定钝化区内。为研究这种设想作了进一步的实验来直接证实氧化膜。对此, 各作者^(8, 1)说明在碱性溶液中铁上形成的钝化氧化膜可用电化学测定直接证实。在这样的测定中, 首先把电极恒电位钝化, 然后用恒阴极电流还原钝化氧化物, 这种恒电流阴极极化产生的电极位从钝化电位向氢析电位的暂时的过渡可证实产生 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 组成的氧化膜的典型步骤。

前述关系的相应的测定首先是在近中性的柠檬酸盐/氢氧化钠缓冲液 (PH6) 中进行的, 测定装置由一个恒电位和恒电流线路所组成, 此装置是从恒电位钝化于极化向恒电流阴极还原过渡的简单换向器。图3中的曲线3表示了, 在+0.17V于极化, 随后用-2mA/Cm²阴极恒电流还

原情况下的测量结果, 可以看出, 电位时间曲线的初电位+0.17V和不断析氢的终电位-0.80V之间有两个波, 与前列的研究类似, 可以认为, 两个波是正的可说明是 Fe_2O_3 的还原。对图3的曲线又同样可以认为, 在PH6, 在-80mv, 出现了钝化膜。

为了作比较, 图3中的曲线1表示了, 在用油2萃取的0.1% NaCl溶液中的相应测定结果, 其中加的缓蚀剂的浓度为600ppm, 此曲线也说明在恒电位于极化和不断地析氢的电位之间有波存在, 当然, 它不太明显。用其它油和缓蚀剂作这种测定, 得到了类似的结果, 其中有部分波形不明显。因此这种测定不能作为所提的设想的适当验证, 铁上存在着氧化的钝化膜, 它被吸附的缓蚀剂膜稳定化了, 反之, 这种形式的测定只能作为一种可能现实的事实。

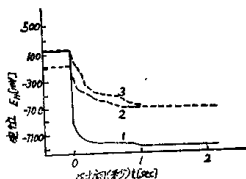


图3 巯基铁电极在无浮油实验中阴极恒电流还原阳极恒电位于钝化(阴极还原电流密度为-2mA/Cm²)电极时间关系。

曲线1, 在用油2萃取的0.1% NaCl溶液中测定, 缓蚀剂1600ppm

曲线2和3, 柠檬酸盐/氢氧化钠缓冲液PH6的测定。

4.3 对强侵蚀的含氟化物溶液的研究

如果把水溶液中氯化钠的浓度提到

3% (重量) 则向重油中加300ppm的缓蚀添加剂就不再足以把铁的钝化阳极化到析氧了。为了得到充分的钝化作用需要的这样缓蚀剂量取决于缓蚀剂的特性。

从以缓蚀剂 I 为例按这样得到的图 4 中动电位测量的曲线簇可以看出, NaCl 浓度恒定时, 缓蚀剂量越小, 则铁开始溶解所表现的电流陡直上升的时间来得越快, 其他作者直接证实了这个发现。

从图 4 中曲线 3、4 和 5 的比较, 可以看出缓蚀剂类型的影响, 缓蚀剂浓度为 600ppm 时, 缓蚀剂 I 和 II (曲线 3 和 5) 使铁电极表现出稳定的钝化, 而缓蚀剂 III (曲线 4) 则使阳极电流有一个陡直的上升, 从而出现较快的腐蚀, 在 +300Vm 时, 特别不适用。

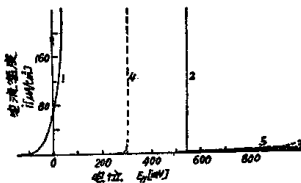


图 4 钢电极 (塑料边盘) 在用油 I 萃取的 3% NaCl 溶液中, 油中的阳极动电位电流电压曲线

- 曲线 1, 缓蚀剂 I, 100ppm
- 曲线 2, 缓蚀剂 I, 300ppm
- 曲线 3, 缓蚀剂 I, 600ppm
- 曲线 4, 缓蚀剂 III, 600ppm
- 曲线 5, 缓蚀剂 II, 600ppm

正如所料, 铁和非合金钢在电流陡直上升的电位范围内的腐蚀以点腐蚀为特征。图 5 表示的概念图是一种典型例子。

动电位阳极电流电压测定对比较研究各种缓蚀剂的钝化作用是特别适合的。当然, 要注意测量结果的有限的重现性, 作

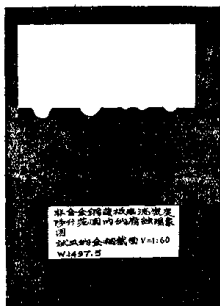


图 5 在阳极电流密度陡直上升范围内非合金钢板腐蚀现象图。

试片的金相切片 V = 1:60

完各种有关系列的测量后, 可以认为, 在其它的实验条件不变时, 以 6mv/分的电位跃变速度作重复测量, 其陡直上升可能变化约 ±50mv。如果以各种方式对这样的测量作比较检查, 则会有比此变化范围 (指 ±50mv) 大得多, 陡直上升情况的差别才是明显的。

不出所料, 在其它条件一定时, 在一定的情况下, 缓蚀剂的作用还取决于油的类型。对此, 图 I 表示: 用油 1, 2 和 3 萃取的 3% NaCl 溶液三种阳极的电位电流电压曲线的分散范围, 其缓蚀剂 I 的含量都为 300ppm, 因此缓蚀剂在油 2 和油 3 中测量的分散范围重叠时, 则在油 1 中是最好的。

尽可能快而合理的特殊的实验系列, 在作电位跃变速度影响的动电位测量方面是有用的。在以往工作中, 有一个适当的测量系列, 其电位跃变速度的变化在 2 和 150mv/分之间, 结果绘于图 7, 因此电位变化速度上升到 20mv/分, 对测量结果

无特殊影响, 电流电压曲线的电位的快速推移了, 在单个测量的分散范围明显增加时, 它向电极位的正值移动, 此外电位快速变化时, 发现电流密度并无明显的陡直上升, 而是不规则的一般的生长。

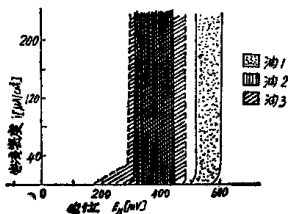


图6 非合金钢(盘)在用油1、2和3萃取的3%NaCl溶液, 在油1中的三种电流、电压曲线的分散范围, 缓蚀剂I, 300ppm (电位跃6mv/分)

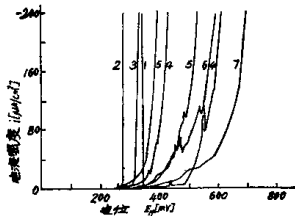


图7 非合金钢(盘)阳极动电位电流—电压曲线与电位跃速度的关系(油1中的3%NaCl溶液, 缓蚀剂II 300ppm)

- 曲线1、电位跃 2mv/分
- 曲线2、电位跃 6mv/分
- 曲线3、电位跃 20mv/分
- 曲线4、电位跃 100mv/分
- 曲线5、电位跃 300mv/分
- 曲线6、电位跃 600mv/分
- 曲线7、电位跃 1500mv/分

另一测量系列有这样的问題, 钢电极上的锈膜对动电位电流电压曲线测量的结果有影响, 它表明, 电流的陡直上升明显的提前了, 这将不予仔细研究。

为作特别的测量, 较准确地研究了阳极电流密度的小范围, 在此范围内, 稍微改变实验条件, 则恒电位的动电位电流电压曲线便趋向羧基铁电极, 特别在以下的电解液中作了测量。

3%NaCl液。

3%用油I萃取的NaCl液。

3%的直接加600ppm油, 相应量的缓蚀剂II的NaCl液。

3%以含600ppm缓蚀剂II的油I萃取的NaCl液。

3%以含600ppm缓蚀剂III的油I萃取的NaCl液。

3%以含600ppm缓蚀剂II的油萃取的Na₂SO₄液。

3%以含600ppm缓蚀剂III的油萃取的Na₂SO₄液。

萃取时水液与油的混合比为1:100, 所有的实验都以电位变化速度6mv/分在搅拌的含空氧的电解液中进行, 结果绘于图8可在引入对比线1(纯NaCl液)明显地看出。天然缓蚀剂(曲线2)和直接溶解在NaCl溶液中的缓蚀剂II(曲线3和3')的作用, 同时发现, 在低电流密度下, 重复同样的测量时, 电流密度的重现性小, 曲线4表示了添加的缓蚀剂II和油中天然存在的缓蚀成分的影响, 直到 $E_H \approx +1000$ mv的电位都未击穿, 这可认为, 铁溶解的主要缓蚀作用是两种成份的联合作用。在这方面正如上而所述, 混合吸附可作为其起因, 在与含油I的缓蚀剂II一起存在时, 缓蚀剂III没有理想的缓蚀作用。在约550mv时引起电流密度的陡直上升, 值得注意的是在铁的阳极溶解所有情况下, 都得到了相当充分地缓蚀(曲线

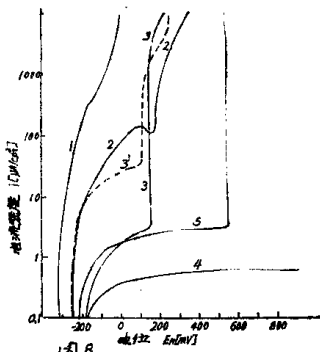


图8 碳钢在无浮油的3%NaCl溶液的阳极电位电流—电压曲线电位跃6mV/分

曲线1、纯NaCl液。

曲线2、用油I萃取的NaCl液

曲线3和3、NaCl液, 600ppm缓蚀剂I
直接溶解

曲线4、以油I萃取的NaCl液, 600ppm
缓蚀剂I

曲线5、以油I萃取的NaCl液, 600ppm
的缓蚀剂II。

3、4和5)；其中在阳极曲线电流密度峰端产生击穿。此峰电流约比约 $1\mu A/cm^2$ 的基本电流高10个因次。可由自动记录仪惯性的受阻来确切地描述电流峰的高度，此效应可延伸到电流密度陡直上升的电位或总的测量电位范围(曲线4)，而且基本电流越低，它越明显。这种发现的意义是，阳极极化时，出现了金属表面(孔隙)的活化范围。在金属表面的这些部位发生再钝化，孔隙的再钝化可能性受击穿电位限制或在总的阳极电位范围内出现这

样的缺陷。在此关系中有意义的是，引起这种活化和再钝化过程的不是 Cl^- 离子的存在，它在缓蚀的 Na_2SO_4 溶液中引起这种阳极电流峰。由此可见，在保护层被击穿和出现点蚀的情况下，硫酸离子与氯离子类似，已经说明了硫酸离子的点蚀作用 \bullet 。 $NaCl$ 和 Na_2SO_4 溶液之间的区别是从测量不好重现性的出现偏差看出的，其中在所述的实验条件下， Na_2SO_4 溶液不存在电位。由此孔隙便不可能再钝化，硫酸离子的低侵蚀性可能是这方面的原因。另外已确定，阴极电流中的阳极电流峰，在总的电流电压曲线的电位范围内是明显的。其中，不

可能不出现氧化钝化膜，这样一来，在氯化物和硫酸盐离子的共同作用下，缓蚀剂分子置换和相互结合反应，在电流峰的产生下也可能起作用，尽管没有产生此事实的根据，但是可以假定，缓蚀作用主要是钝化性稳定化。在稳定电位时已良好缓蚀的钢试样在稳定的氧化钝化膜的电位范围其缓蚀作用是相当保险的。

4.4 关于击穿电位

还有一个问题，即阳极电流密度陡直上升的电位范围对是引起铁的强烈腐蚀起着什么样的作用，与研究点蚀的一般情况类似。首先可以设想，电位范围低于陡直上升电流的范围时，基本上不发生腐蚀。反之，正如上面讨论的，就会出现不断的电流。此外，在用这种关系解释测电位测量结果时，要特别小心，此情况比“击穿电位”更真实，即快速腐蚀电位区分出的实际的稳定钝化电位区的电位递增，首先可用统计实验比较准确地确定。这可用非合金钢盘电极在3%NaCl溶液中的恒电位和恒电流持续极化实验来确定，每种情况都用2萃取的溶液实验。溶液中含缓蚀

剂Ⅲ的浓度为300ppm。

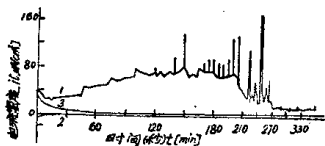


图9 钢电极(带塑料边的盘)在无浮油的3%NaCl溶液中的恒电位持续极化,NaCl溶液用油2萃取油中含有300ppm缓蚀剂Ⅲ。

曲线1、极化位、0 mV
曲线2、极化位、-50 mV
曲线3、极化位、-100 mV

图9表示3—100mV, -50mV和±0 mV下测得的测量曲线。可以看出,在-50 mV和-100mV的极化电流显示了陡直走向,除零值外有这样的趋势,即电极在此两电位值下还是长时间稳定钝化的。与此相反,±0 mV的极化电流相当大,并出现如象蔽开又封闭的局部腐蚀点所产生的典型的不稳定性一样的强烈的变化。当然不会出现钝化膜的完全破坏,另外,电流最后必然陡直上升。经过此测量可得出结论,在所研究的系统中,引起腐蚀的区域稳定钝化电位限为-50mV和±0 mV,即如所设想的比动电位电流电压测量的负得多。

图10表示了在其他条件相同时,恒电流阳极持续极化得到的电位—时间曲线,按此测量,在电流密度不太高时,电位在短时间及长时间内与电流密度无关,而在-50mV和±0 mV的稳定终值之间,它存在稳定腐蚀的电位。因此电位与电流密度无关,便可以认为,它存在着击穿电位。在前述的稳定钝化范围内电极出现部分钝化,部分活化的,从而使在测量条件下,处于钢的击穿电位内。按图10在电流密度

240和800 μA/cm²,电极位继续保持正值。

根据较可靠的研究,这种与正常的时间变化偏差的原因是忽略了过高电流密度下的电位。恒电位实验的低电流密度测量证实了以下的假定即击穿电位比恒电位测量中观察到的阳极电流陡直上升时的高得多,例如,在上述的系统中得在-50和±0 mV之间。

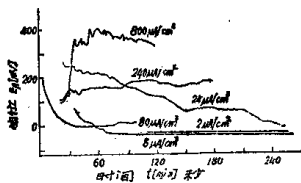


图10 非合金钢(亮)在3%有油的NaCl溶液中阳极恒电流极化时的电位时间关系(缓蚀剂Ⅲ300ppm)

五、阴极缓蚀的研究

5.1 导 言

如将油性缓蚀剂设想为钝化剂,而且如果缓蚀作用只局限于钝化时,则基本上能出现这一情况;即在生产中缓蚀剂剂量不足时,就会促进孔而不是抑制了它。实际上这种情况首先只是很容易地在纯的石油中发现效果,纯石油中,不含其它物质,可以当作具有剂量不足的“天然的”缓蚀剂看待。而商品的燃料油,从开头时,显然就会含有本文前面所说的一定数量的具有缓蚀作用的物质,一般说来,它就会成为有力的保证,使得剂量不足的钝化剂造成的损坏要困难得多。因此,除开这类缓蚀剂应该是有利的之外,还可较容易地理解到,钝化作用不致由于剂量过低

而发生损坏。

低剂量钝化剂的应用的危险性，在于缓蚀剂的浓度能够使钢电极大部分钝化了，但还有剩余的局部活化区，即待遮蔽的未钝化的表面区。这样就使活化区形成阳极，钝化了的周围邻近区成为阴极，构成了短路的原电池。在阳极处，铁进入溶液，在阴极上，溶解的氧，将被还原。结果是孔蚀。为了避免这种危险，显然不仅需要钝化时使铁的溶解中止，而且对于在钝化氧化物上溶解的氧的还原，要强烈地加以抑制。在钝化氧化物膜上稳定化的被吸附着的钝化剂，应当同时还起氧还原的缓蚀剂的作用。

阴极缓蚀的研究，用铂及羰铁在3%的 Na_2SO_4 及 NaCl 溶液中，测定恒动的电流电位曲线来进行，多数情况下，直接加入缓蚀剂，部分地是和I号油抽提后加入电解液。铂是由于它与铁相比，具有测出氧还原的Tafel区的可能，才还作为测量电极用的。这样仍需慎重考虑，把铂上获得的结果移用到铁上的可能性如何。电位变化速率值为 $6\text{mv}/\text{min}$ ，研究过程中，电解液要空气搅拌，所有曲线的绘制从开路电位起始，沿阴极方向到氢发生为止。实际上，由于已知的的原因，测定中多只对 -500mv 左右区感到兴趣，这里包括着Tafel上升区以及氧还原的扩散边缘电流区。

5.2 电流电位曲线

正如图11所示，所有研究的缓蚀剂都受 Na_2SO_4 溶液中的铂的阴极电流电压曲线影响。此曲线由三个特征所组成，氧还原的扩散过电位（Tafel范围），氧扩散极限电流及析氢关系不大的部分。

缓蚀剂的最突出作用在于稳定电位约从 $300\sim 350\text{mv}$ 向负值移动，然而，稳定电位不是缓蚀作用强度的量度，以缓蚀剂II（曲线I）又倒可以说明这点。这也表

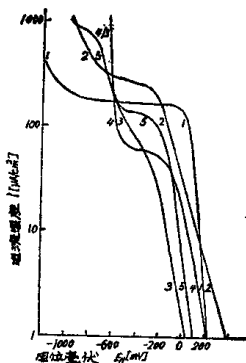


图11 铂上的动电位阴极电流电压曲线电位 $6\text{mv}/\text{分}$

Na_2SO_4 溶液空气搅拌，缓蚀剂300ppm直接溶于电解液。

- 曲线1、缓蚀剂II
- 曲线2、没有缓蚀剂
- 曲线3、缓蚀剂III
- 曲线4、缓蚀剂I
- 曲线5、缓蚀剂IV

明了 O_2 还原缓蚀作用稳定电位的情况，同时在与非缓蚀的扩散过电压范围内加速氧还原的溶液（曲线2）比较，还表示了阴极部分电流电压曲线。在这部分陡直的Tafel上升是明显的，按此方法可以氧还原的动力学来单独的描述缓蚀剂，这是测量不能作到的，主要是各种扩散反应的过程还不清楚。然而，在所有的情况下，不仅是单独地防止可处理表面发生的反应，还完全能降低交换电流密度，于是从Tafel上升的影响可认为，从而还可改变反应扩散因子和/或扩散值，然而这里将不进一步评论之。

在与缓蚀剂II共存时，缓蚀剂III（曲

线3)表现了最强的缓蚀作用,而缓蚀剂 I 和 IV (曲线4和5)介于 II 和 III 之间,如果要探索缓蚀作用强度的量度,则可用电位 e_D 的值,在此值下,明显地发生扩散极化,即在此情况下,可达到所控制的实验条件下的扩散极限电流。因此,按缓蚀作用可把缓蚀剂排成如下的顺序:

缓蚀剂: II I IV III
 e_D (mV) +50 -100 -200 -300

当然在缓蚀溶液中氧扩散极限电流本身比在非缓蚀的溶液中低1.5~5因次,然而由于搅拌条件不总是是一样的所以其绝对值的重现性不好。除了偶然的分散作用之外,以下的情况可以相当小心地避免之。

- 含缓蚀剂溶液的高粘度。
- 缓蚀剂分子复盖使自由极表面减少。
- 氧扩散系数减少。
- 氧溶解度减少。

电位 $e \leq -600$ mv时,氧还原析出重复了。此时,缓蚀剂也明显地影响曲线的走向,并发现,按照缓蚀剂的种类 H^+ 的还原会得到强烈的抑制(曲线1)或加速(曲线3、4、5)。值得注意的是,最强烈抑制 O_2 还原的缓蚀剂 II 最适于析氢,而缓蚀剂 III 则加速 O_2 还原并强烈地抑制析氢得到的测量结果不能说明此效应。

正如图11所示的 Na_2SO_4 溶液的情况在 $NaCl$ 溶液中,还可定性比较单个缓蚀剂的曲线走向。

正如上述,由于阳极金属溶解的重叠,铁上的阴极部份的电流电压曲线在初始范围内不能测量,以致不可能地直接地说明 O_2 还原的影响,以稳定电位由不缓蚀溶液约80mv向阳极方向移动亦不可能得到相反的结论。因为这里阴极和阳极缓蚀作用重叠强度不一样,尽管氧还原得到强烈而明显的抑制,但是在实践中钢电极

在非缓蚀溶液中的稳定电位是与搅拌有关的,而且也处于 O_2 扩散极限电流范围。而非缓蚀溶液的电位,尽管也只有约80mv的电位差,但却没有这种与搅拌的关系。

在图12中表示了铁在非缓蚀的和含有缓蚀剂 II 和 III 的 Na_2SO_4 溶液中的阴极电流电压曲线,缓蚀剂 II 说明在每一情况下,正如在铂上一样,有一个比缓蚀剂的稳定电位曲线上升更陡直的曲线。在 O_2 扩散电流范围内没有出现凸出的曲线坪,但是可以看出这里的电流密度值也比非缓蚀溶液的低2—5因子。另外曲线和稳定电位上升的不同的陡直性还可以认为:在缓蚀剂 II 和 III 中亦存在与铂类似交换电流及 O_2 还原的扩散反应的影响,然而可能铁上比铂上发生了更强烈的吸附。

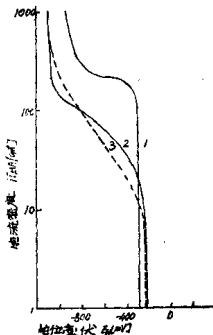


图12 铁上的动电位阴极电流电压曲线电位跃6mv/分3%NaCl溶液,空气搅拌,缓蚀剂300ppm,直接溶于电解液。

曲线1,没有缓蚀剂
 曲线2,缓蚀剂 I
 曲线3,缓蚀剂 II

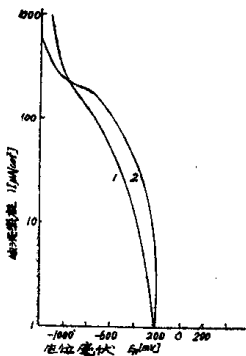


图13 铁上的动电位, 阴极电流电压曲线
3% NaCl 溶液空气搅拌, 缓蚀剂
600ppm用油 I 萃取

曲线 I: 缓蚀剂 I, 曲线 2: 缓蚀剂 II。

把浓度从300提高到600ppm, 在3% NaCl溶液中, 缓蚀剂 II 和 III 在铂上出现如下的作用: 缓蚀剂 II 在600ppm显示出比在300ppm时明显强的对 O_2 还原的抑制作用, 而对氢析的影响几乎不存在。反之, 缓蚀剂随着含量的上升其阴极电流电压曲线在初始范围内只有较少的变化。由此说明, 可能300ppm使表面复盖就已达到饱和状态。

在铁的上面在 O_2 的还原范围内, 较高缓蚀剂浓度的影响是不明显的, 而且基本不超出测量精度, 所以可以绘出电流电

参 考 文 献

1. H. Risch, Werkstoffe und Korrosion 19.756. (1968)
2. F. Hovemann und H. Gräfen, Werkstoffe und Korrosion 20,221 (1969)
3. M. Nagayama und M. Coben, J electrochem Soc 110 670 (1963)
4. H. Kaesche, Werkstoffe und Korrosion 21 185 (1970)
5. K.J. Vetter und H-H. Strebblowij Ber Bunsen-Ges 74 449 (1970)

杨明安译自“Werkstoffe und Korrosion” 沈增祚 校

压曲线。

正如前述各研究油中含的天然缓蚀剂的作用, 采用600ppm缓蚀剂 II 或 III 油萃取的3% Na_2SO_4 和 NaCl 溶液, 并用此得到的电解液测出铁的阴极电流电压曲线, 从图13 (Na_2SO_4 液) 看出, 曲线走向与没有接触油的溶液 (见图12) 的一样。在所有的情况下, 低含量的缓蚀剂都可用油除去, 按此关系, 还必然会得到相当坏的测量重现性, 这是由于系统的条件以及扩散极化范围内, 搅拌条件总不一样所致。

六、结 语

通过动电位, 恒电位, 恒电流研究及稳定电位的测量可以认为, 藉助于油溶性缓蚀剂可抑制铁在中性氯化钠溶液中的溶解, 抑制作用的强度取决于所用的缓蚀剂类型和浓度。其中有特别意义的是油中天然缓蚀成份的存在, 因此决定了油的种类的强烈影响。在本文所述的实验条件下, 铁表面的这种缓蚀保护是不成功的, 可能完全迸发出点蚀性的阳极侵蚀。还可能在情况下, 即使表现出可再钝化的点蚀但钢铁一直极化到析氢, 仍然在开始时引起阳性电流峰的钝化区。

阴极电流电压曲线的研究表明, 这里也存在一种缓蚀作用, 然而没有按希望的强度抑制 O_2 还原, 阴极缓蚀作用与缓蚀剂的种类和浓度的关系与阳极范围的相比很不突出, 油的种类的影响也只起着低级的作用。

从量子化学方面来研究缓蚀作用

J. VOSTA and J. ELIÁSEK

布拉格、化学工艺学院

摘 要: 缓蚀剂的物理化学性质是一个确定和选择缓蚀剂的基本准则, 那么像偶极矩或电子云密度的大小, 就显然会起着重要的作用。从这些和其它一些假设出发, 进行了应用量子化学值来选择和评价缓蚀剂的尝试。用LCAO(原子轨道的线性组合)法计算了吡啶取代衍生物的同系物。所获得的分子图解和其它量子值与这些物质缓蚀作用的关系和用极化曲线评价得到的关系一样。

前 言

用作缓蚀剂的有机物质是根据它们的物理化学性质进行选择 and 评价^{1, 6}。而在其缓蚀效率上则比较少的注意这些物质的内部和空间的效应的定量评价。因此, 使我们对量子化学值^{6, 7}与缓蚀效率之间的关系感兴趣, 它能帮助选择和定量评价缓蚀剂。

实 验

研究对象是 r 一位上带有各种取代基的氧化吡啶同系物。这些物质的量子化学值是用原子轨道线性组合(LCAO)⁶法计算, LCAO法是用分子图解和其它量子化学值的量子计算, 并提供了一个物质的化学活性之间的比较。研究的物质有吡啶、氧化吡啶、4-二甲基吡啶、4-硫酸基氧化吡啶、4-氨基氧化吡啶、4-

甲基氧化吡啶、4-硝基氧化吡啶等与一个是超共轭结构的二苄基亚砷。选择这些同系物是因为能观察到 r -取代基对 N -氧基的缓蚀效率的影响, 亦考虑到 N -氧化物与 S -氧化物有类似的结构, 这样可与熟知的并已研究了的二苄基亚砷相比较。同时, 还可以用LCAO方法来计算这些物质的量子化学值。

极化曲线^{8, 9}是在25°C的5% HCl 溶液中测定的。5%的HCl溶液用脱矿物质的水(离子交换树脂MB-1)稀释蒸馏的分析纯盐酸来制备。用Armco铁电极作极化试验。试验所用物质都应重结晶, 其纯度以熔点和化学分析来检验。试验所获得的结果与理论值是一致的。

电极在单纯的5% HCl溶液中和含有浓度为 $10^{-2} M$ 的二苄基亚砷、4-硝基氧化吡啶、4-二甲基氨基氧化吡啶等的5% HCl中的一些极化曲线表示图1。

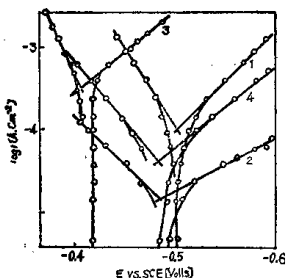


图1 Armco铁电极的极化曲线

- 曲线1: 5% HCl;
 曲线2: 5% HCl + 10^{-2} M 二甲基亚砜 (DBSO);
 曲线3: 5% HCl + 10^{-2} M 4-硝基氧化吡啶;
 曲线4: 5% HCl + 10^{-2} M 4-二甲氨基氨基氧化吡啶。

结果与讨论

量子化学值与 $\text{Log}i_{\text{corr}}$ 的相互关系的结果表明缓蚀效率主要是依赖于最高占有分子轨道 (HOMO) 的能量; $k(I)$ 是一个理论推导的物质的电离势, 即最低游离分子轨道 (LFMO) 的能量; $k(-I)$ 是说明分子的电子亲合势。这两个轨道由图2示意说明。从图3可以看出, 缓蚀效率随 HOMO 轨道能量的增加而增加, 即随电离势的减少而增加。这说明在 HOMO 轨道上最不牢固的成键电子, 其能量最高。它进一步表明缓蚀效率是随分子离子化的容易而增加, 这意味着在阻滞腐蚀反应时, 分子是起电子给予体的作用。

根据极化曲线, 4-硝基氧化吡啶是一个腐蚀激发剂, 其 $\text{Log}i_{\text{corr}}$ 与 HOMO

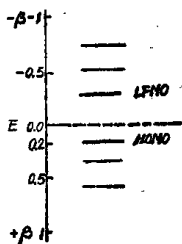


图2 LCAO的能量平面图解

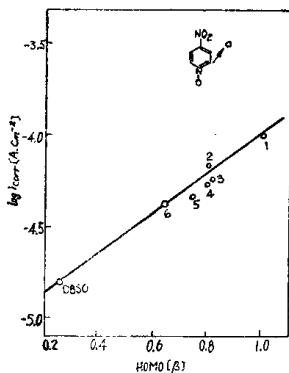


图3 HOMO轨道与 $\text{Log}i_{\text{corr}}$ 的相互关系

- 1、吡啶;
- 2、4-甲基氧化吡啶;
- 3、氧化吡啶;
- 4、4-氨基氧化吡啶;
- 5、4-硫醇基氧化吡啶;
- 6、4-二甲氨基氨基氧化吡啶。

轨道的能量的依赖关系不符合所表明的线性关系，因此，它在腐蚀过程中的作用是由另外的机理支配。此推测除吡啶和 4-氨基氧化吡啶外，在一定的范围内被 LFMO 轨道的能量与 $\text{Log}I_{\text{corr}}$ 的依赖关系所证实。代表电子亲合势的这些能量表明有效的缓蚀剂是弱的电子接受体。相反容易被还原的物质，像 4-硝基氧化吡啶，则起腐蚀激发剂的作用。不满足所述依赖关系的吡啶，属于难于还原的一边，但其稳定性甚至从它的低电势即明显而知，它是一个非常无效的缓蚀剂。4-氨基氧化吡啶因为氨基存在而容易被还原。它的缓蚀效率主要是由它的比较容易离子化所引起的（见图 4）。

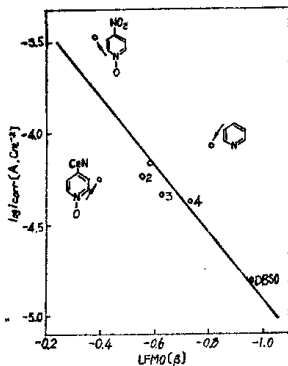


图 4 LFMO 轨道与 $\text{Log}I_{\text{corr}}$ 的关系：

- 1、4-硝基氧化吡啶；
- 2、氧化吡啶；
- 3、4-氨基氧化吡啶；
- 4、4-氨基吡啶。

由量子化学计算所得到的一些其它数值验证了这些主要的概念。从分子图解获得了研究物质的每个原子的电子云密度 (Q)，游离价 (F)，以及键序 (P)。

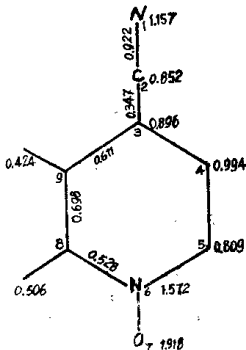


图 5 4-氨基氧化吡啶的分子图解

图 5 是表示 4-氨基氧化吡啶的分子图解。最有意义的是在表 1 所表示的 N-氧化物与 S-氧化物的缓蚀中心出现的电子云密度与缓蚀效率的关系。此比较说明了这样的事实，即具有较高缓蚀效率的缓蚀剂在假定的缓蚀中心即具有较高的电子密度。从一般的化学反应性观点来看，这意味着这些中心通过本身的电子能够参与形成物质（缓蚀剂）与金属之间的化学键。从金属和缓蚀剂之间反应的观点来看，它亦意味着可能发生亲电子取代。在这种情况下，金属将是一个亲电子试剂（有一个阳离子或一个未完成八电子群的原子）。

游离价 (F) 的值是基反应的量子化学指示剂，它不能排除一个基反应发生的可能性。为了比较起见，在所研究的物质

中只选择反应性最强的部位。基反应的倾向性即是最大游离价 (F)，在 $N-O$ 和 $S-O$ 基中以氧表示，这从表 1 可以看

出。在分子的这些部位，键序 (P) 亦随缓蚀作用的增加而减少，这是电子相当大的定位的标志 (见表 1)。

表 1 所研究的化合物的量子化学参数

缓蚀剂	Logicorr ($A \cdot cm^{-2}$)	$N-O$ $S-O$ 的原子	Q	F	P	A_E (B)	S_E	S_R
Armco铁	-3.97	—	—	—	—	—	—	—
4-硝基氧化吡啶	-3.48	N	1.554		0.218			
		O	1.864	1.196		0.141	2.023	1.062
吡啶	-4.05	N	1.195	—	—	—	—	—
		N	1.586					
4-甲基氧吡啶	-4.15				0.168			
		O	1.930	1.247		0.133	2.146	1.130
		N	1.577					
氧化吡啶	-4.22				0.174			
		O	1.926	1.240		0.117	2.127	1.127
		N	1.573					
4-氟基氧化吡啶	-4.24				0.182			
		O	1.912	1.232		0.122	2.116	1.150
		N	1.600					
4-硫醇基氧的吡啶	-4.32				0.159			
		O	1.935	1.255		0.106	2.177	1.138
		N	1.632					
4-二甲基氨基氧化吡啶	-4.36				0.139			
		O	1.946	1.276		0.093	2.249	1.159
		S	1.908				3.407	1.724
二苯亚砷	-4.80				0.025			
		O	1.993	1.389		0.021	4.731	2.367

所述的像电子云密度、游离价、键序等这类量子化学参数属于化学反应性的所谓静态指标。因为它们是以基态的量来表示一个物质反应性的特征。为了使评价和以后予示化学反应性尽可能的准确，化学反应性的静态指标必须与动态指标相协

调，后者与活化络合物的结构是一致的。它们是原子定位能 (A) 和超高位能力 (S)。

这些量的值证实了以上的假设，并与化学反应性的静态指标相协调。它们证实了被研究的化合物的反应性最强的部位是