

分类号: O646

单位代码: 10335

学 号: 10806165

浙江大学

博士学位论文



中文论文题目: 金属表面防护性涂层评价及缓蚀剂技术研究

英文论文题目: Study on the evaluation of protective coatings and the inhibitor technique

申请人姓名: 陈宇

指导教师: 张昭 教授

合作导师: _____

专业名称: 化学

研究方向: 电化学

所在学院: 理学院

论文提交日期 2013年4月

金属表面防护性涂层评价及缓蚀剂技术研究



论文作者签名: _____

指导教师签名: _____

论文评阅人 1: _____

评阅人 2: _____

评阅人 3: _____

评阅人 4: _____

评阅人 5: _____

答辩委员会主席: _____

委员 1: _____

委员 2: _____

委员 3: _____

委员 4: _____

委员 5: _____

答辩日期: _____

金属表面防护性涂层评价及缓蚀剂技术研究



Author's signature: _____

Supervisor's signature: _____

External Reviewers: _____

Examining Committee Chairperson:

Examining Committee Members:

Date of oral defence: _____

本论文中防护性膜层的研究得到了中石化塔河油田

项目(GY-KY2009-16)的资助;

磁性膜层的研究得到了国家自然科学基金(50741005)的资助

The work on the protective film was supported by Sinopec Tahe oil field project; the work on the soft magnetic film was supported by National Natural Science Foundation of Chian (No.50741005)

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 浙江大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：

签字日期：

年 月 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期： 年 月 日

签字日期： 年 月 日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：

电话：

通讯地址：

邮编：

知识产权保护声明

本人郑重声明：我所提交答辩的学位论文，是本人在导师指导下完成的成果，该成果属于浙江大学理学院化学系，受国家知识产权法保护。在学期间与毕业后以任何形式公开发表论文或申请专利，均需由导师作为通讯联系人，未经导师的书面许可，本人不得以任何方式，以任何其它单位作全部和局部署名公布学位论文成果。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名

日期： 年 月 日

摘要

金属材料由于与其所处环境发生化学或电化学反应而引起变质和破坏,这种现象称为腐蚀,腐蚀给经济建设和人民生活带来了巨大的经济损失和危害。目前,防止金属腐蚀的主要方法包括正确选用耐腐蚀材料、腐蚀环境的控制(包括缓蚀剂)、电化学保护、表面涂覆层保护以及合理的防腐蚀设计。其中,涂层和缓蚀剂保护是最经济、应用最普遍的两种有效方法。

在石油和天然气的开采中,酸化压裂是油气田常用的增产增注措施。但酸液注入地层的过程中会对地面管汇及井筒管壁产生严重的腐蚀,因此酸液中必须加入缓蚀剂。若缓蚀剂使用不当,可能会造成施工设备、油气井管材和井下金属工具的表面点蚀和氢脆等,有时还可能导致井下管材突发性破裂事故,造成严重经济损失。因此,研究和开发与高温酸化处理液配套的酸化缓蚀剂是解决腐蚀问题、保证深井酸化顺利进行的关键。

CoNiFe软磁薄膜具有较高饱和磁感强度 B_s 和较低的矫顽力 H_c ,是电子电力软磁材料的有力竞争者。目前,电化学方法因其可以很好地调控镀层的组成、结构及性能,成为制备CoNiFe软磁薄膜最具发展前景的技术之一。然而,电沉积过电势与薄膜生长速率的关系尚未报道。

本论文分为两部分,第一部分“防护性膜层的研究”得到了中石化塔河油田项目(GY-KY2009-16)的资助,第二部分“磁性膜层的研究”得到了国家自然科学基金(50741005)的资助。论文的研究内容主要包括:油气田涂料覆盖层防蚀效果评价,基于亚麻籽油的咪唑啉酸化缓蚀剂的制备、表征及其缓蚀行为研究,铜基苯并三氮唑缓蚀剂的表征及其缓蚀行为研究,沉积过电势与CoNiFe薄膜生长速率的关系模型研究。

论文首先对油气田常用的几种涂料覆盖层进行了防蚀效果的评价及其防护原因分析,建立了一套筛选耐蚀涂层的方法体系。(a)提出在评价涂层耐蚀性能时,首先应该将单位面积单位厚度涂层电阻与单位面积单位厚度涂层电容作为涂层耐蚀性能评价的指标,并且优先考虑单位面积单位厚度涂层电阻的大小;然后主要采用保护效率、孔隙率等其它参数来判断涂层在服役期的防护性能。(b)采用电化学方法研究了多种常用油气田涂层的防腐性能,使用热重法评价了涂层的

热稳定性,并分别对比了这几种涂层的附着力、耐磨性和硬度。实验发现“PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料面漆”的防护效果最好,经济型“H06-4环氧富锌底漆 + H52-1环氧云铁中间漆 + BS52-2聚氨酯面漆”涂料可用。结构分析表明:“PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料”是经过聚氨酯改性的环氧涂料,改性过程中生成了新的C-N键,由于其较高的键能而具有更优的耐化学药品性;且成膜后所形成的两种不同的网状结构互相贯穿,同时结构中氢键的作用导致链间相互连接,形成宏观上均匀一致、微观上可能分相的共混体系。这种共混体系兼具了聚氨酯树脂、环氧树脂的优势,大大提高了涂层的柔韧性、强度、附着力、抗渗透性的化学惰性。

其次,论文通过亚麻籽油合成了新型的咪唑啉酸化缓蚀剂,并对其缓蚀行为进行了详细探讨。采用失重法测试了亚麻籽油咪唑啉酸化缓蚀剂的缓蚀效率,并与油田常用的缓蚀剂性能进行了对比;采用极化曲线法、电化学阻抗方法研究了亚麻籽油咪唑啉酸化缓蚀剂的缓蚀行为,极化曲线测试与电化学阻抗测试结果一致。结果表明:合成的亚麻籽油咪唑啉酸化缓蚀剂加量少、缓蚀效率高,其缓蚀效率随着缓蚀剂浓度的增大而增大、在Q235钢表面的化学吸附行为遵从Langmuir吸附等温式。

再次,论文详细研究了苯并三氮唑(BTAH)在铜电极表面的吸附动力学行为,建立了两个吸附动力学数学模型。当BTAH在铜电极表面吸附达到平衡状态时,吸附行为遵从Langmuir吸附等温式;在假定溶液中BTAH浓度恒定不变(高BTAH浓度)的情况下,建立了其在铜电极表面的指数衰减吸附模型;在考虑溶液中BTAH浓度的变化,建立了其在铜电极表面的高阶吸附动力学模型。

论文最后在国家自然科学基金(50741005)的资助下建立并验证了沉积过电势与CoNiFe薄膜生长速率的关系模型。首先从电极过程动力学导出了沉积过电势与薄膜生长速率之间关系的理论方程;然后,基于CoNiFe软磁薄膜在黄铜基底上的电沉积电化学阻抗(EIS)参数验证了理论方程的正确性,从而从理论上首次证明了阴极沉积过电势与CoNiFe合金薄膜电沉积生长速率之间的指数增长函数关系,即电沉积过程的电荷转移电阻与沉积过电势之间的指数衰减关系。

关键词: 涂层评价; 亚麻籽油缓蚀剂; 苯并三氮唑; CoNiFe薄膜; 生长速率

ABSTRACT

The deterioration and destruction of Metal materials caused by the chemical or electrochemical reaction with their service environment is known as corrosion. Corrosion is an extremely serious factor to the economic construction and people's life, which brought huge economic losses and harm to the human and society. At present, the main methods to prevent metal corrosion include: choosing the corrosion-resistant material; controlling the corrosive environment (inhibitor); electrochemical protection; protective surface coatings and rational design of corrosion prevention. Among them, the surface coating and inhibitor are considered to be one of the most efficient, economical and popular way.

During the exploration of oil and gas resource, acidizing is commonly used in stimulation in oil and water well which may corroded the ground tube and wellhole seriously as well. Thus, the inhibitor must be added into the acid to prevent the concurrent corrosion. However, improper using of inhibitor may cause the surface pitting, hydrogen embrittlement and weightloss of the construction equipment, oil and gas well tubing and downhole metal tools, and sometimes may result in burst accident of downhole pipes, causing severe economic loss. Consequently, the research and development of corrosion inhibitor for high temperature and high concentration of acid is the key to solve the corrosion problem, to ensure the smooth conduction for acidification of deep oil wells.

A strong candidate of soft magnetic materials in many MEMS applications is the CoNiFe soft magnetic film due to its capable of providing an extremely high B_s combined with reasonably low H_c . Right now, the electroplating method is one of the most promising technologies to prepare the CoNiFe soft magnetic film because of its ability to "tailor" deposit structure and properties and to form a high-aspect-ratio film. However, the relationship between the deposition overpotential and the film growth rate has not been reported.

This paper was divided into two parts, one of the works on the protective films was supported by the project (GY-KY2009-16) from Sinopec Tahe oil field, and the other one on the magnetic films was supported by the National Natural Science Foundation of China (No.50741005). The content of this paper mainly includes: evaluation of corrosion prevention effect of coatings used in oil-gas field; preparation and characterization of a new imidazoline inhibitor based on linseed oil and study on its inhibition mechanism on Q235 electrode; characterization and inhibition behavior of benzotriazole on copper electrode and setting up and verifying a new model between the electrodeposition potential bias and growth rate of CoNiFe soft magnetic film.

Firstly, the paper deals with the evaluation of corrosion prevention effect of coatings used in oil-gas field and establishes a systemic means to obtain the anticorrosive coatings. (a) firstly, the unit area and unit thickness of coating resistance and capacitance was taken to be evaluation index of anticorrosion properties, and the unit area and unit thickness of coating resistance was the priority; then the protective efficiency and porosity was used to determine their protective properties at their service period. (b) Electrochemical methods were used to evaluate the corrosion prevention property, thermogravimetric method was used to evaluate the thermostability, and the adhesion, wear resistance and hardness was compared. Results reveal that the coating “PH52-2 elastic network conducting electrostatic anticorrosion coating primer + PI152-2 elastic network conducting electrostatic anticorrosion topcoat” has the best protective properties; Economic type “1106-4 zinc-rich epoxy primer + H52-1 micaceous iron oxide epoxy paint + BS52-2 polyurethane topcoat” is practicable. Meanwhile, the structure of “PI152-2 elastic network conducting electrostatic anticorrosion coating primer + PH52-2 elastic network conducting electrostatic anticorrosion topcoat” was analysed: new C-N bond was generated after the modification of epoxy coatings with polyurethane, which has excellent chemical resistance due to its high bond energy, and after consolidation, these two different kinds of networks run through each other to form a uniform at a

macro and micro phase separation of blends, simultaneously as a result of the hydrogen bond function. This blend system combines both the advantages of polyurethane and epoxy resin, which greatly enhance the flexibility, the intensity, the adhesion and penetration resistance.

Secondly, a new imidazoline inhibitor based on linseed oil was synthesized. The inhibition efficiency of this inhibitor has been tested through weight loss method, and the inhibition effect was compared with other inhibitor commonly used in the oil field, results indicate that the synthesized linseed oil inhibitor has high inhibition efficiency with smaller amount. Tafel and electrochemical impedance technique were used to study the inhibition behavior of linseed oil based imidazoline inhibitor on Q235 steel. Results obtained from Tafel test agree well with the EIS measurements, the inhibition efficiency increases with increasing the concentration of inhibitor, the adsorption behavior of linseed oil imidazoline inhibitor on Q235 steel follows Langmuir adsorption, and it is chemisorptions.

Additionally, the adsorption behavior of benzotriazole on copper electrode was also studied. Three models were established to analyze the adsorption dynamics at different conditions. Adsorption of BTAH followed Langmuir adsorption isotherm when adsorption-desorption reached steady-state. BTAH film growth can be best represented by exponential decay law assuming the concentration of BTAH in the solution was constant over time. Higher-order model was established to evaluate adsorption dynamics considering the variation of BTAH concentration in the bulk solution. The adsorption rate constant and desorption rate constant were different while different models were used to analyze the adsorption process.

At last, the electrodeposition behavior of CoNiFe soft magnetic film on brass substrate was studied mainly by electrochemical impedance which was supported by National Natural Science Foundation of China (No.50741005). Functional relationships between deposition rate and cathodic potential bias was established theoretically for the first time that the charge transfer resistance of the deposition process decreases exponentially with the applied potential bias.

Keywords: coatings evaluation; linseed oil inhibitor, benzotriazole; CoNiFe film; growing rate

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
第一章 绪论	1
1.1 前言	1
1.2 涂料涂层保护研究现状	1
1.2.1 研究背景.....	1
1.2.2 问题总结.....	2
1.2.3 国内外常用涂层应用现状.....	4
1.2.3.1 环氧涂层应用现状.....	4
1.2.3.2 聚氨酯等聚酯涂层应用现状.....	5
1.2.3.3 富锌涂层应用现状.....	6
1.2.3.4 防静电涂层应用现状.....	7
1.2.3.5 聚丙烯涂层应用现状.....	8
1.2.3.6 聚脲涂料应用现状.....	8
1.2.3.7 纳米复合涂层涂料应用现状.....	9
1.2.4 国内外涂层评价研究现状.....	9
1.2.4.1 耐蚀性评价.....	9
1.2.4.2 涂层热性能评价.....	15
1.2.4.3 涂层物理性能评价.....	15
1.3 酸化缓蚀剂研究现状	15
1.3.1 研究背景.....	15
1.3.2 亚麻籽油概述.....	16
1.3.3 缓蚀剂定义.....	17
1.3.4 缓蚀剂分类.....	18
1.3.5 缓蚀剂作用机理的研究现状.....	22
1.3.5.1 阳极型缓蚀剂钝化膜理论.....	22
1.3.5.2 阴极去极化型钝化剂的成膜理论.....	22

1.3.5.3 阴极型缓蚀剂在金属表面形成沉淀膜理论.....	22
1.3.5.4 混合型缓蚀剂阻滞阳极、阴极过程理论.....	23
1.3.5.5 有机缓蚀剂极性基团的物理吸附理论.....	23
1.3.5.6 有机缓蚀剂极性基团的化学吸附理论.....	23
1.3.6 缓蚀剂评价方法.....	24
1.3.6.1 失重法.....	24
1.3.6.2 电化学方法.....	24
1.3.7 酸化缓蚀剂发展方向.....	26
1.4 电沉积过电势与 CoNiFe 软磁薄膜生长速率研究现状.....	27
1.5 本课题研究的意义及论文的主要内容.....	27
本章参考文献.....	29
第二章 实验内容与测试方法.....	44
2.1 实验试剂和试验仪器.....	44
2.1.1 试验用化学试剂和规格.....	44
2.1.2 试验用仪器.....	45
2.2 涂层评价装置.....	46
2.2.1 储罐涂层评价试验装置.....	46
2.2.2 管道涂层评价试验装置.....	46
2.3 亚麻籽油酸化缓蚀剂合成与评价.....	49
2.3.1 试验前期准备.....	49
2.3.2 失重测试.....	49
2.3.3 Tafel 测试.....	50
2.3.4 EIS 测试.....	51
2.3.5 扫描电子显微镜(SEM)测试.....	51
2.4 铜基苯并三氮唑缓蚀剂缓蚀行为的研究.....	51
2.4.1 EIS 测试.....	52
2.4.2 原子力显微镜测试.....	52
2.4.3 红外测试.....	52
2.4.4 紫外吸收光谱测试.....	52

2.5 沉积过电势与镀层生长速率之间关系的理论模型研究	53
本章参考文献	54
第三章 塔河油田涂料覆盖层防蚀效果评价	55
3.1 引言	55
3.2 实验部分	55
3.2.1 涂层涂覆	55
3.2.2 热稳定性测试及厚度测定	56
3.2.3 极化曲线测试	56
3.2.4 电化学阻抗测试	57
3.3 结果与讨论	57
3.3.1 油气田腐蚀性介质调研	57
3.3.1.1 油气田生产流程调研	57
3.3.1.2 内涂层腐蚀因素调研	57
3.3.1.3 内涂层运行工况调研	58
3.3.1.4 外涂层腐蚀环境调研	59
3.3.2 涂层耐蚀性评价方法的建立	60
3.3.2.1 极化测试评价耐蚀性方法的建立	60
3.3.2.2 电化学阻抗测试评价耐蚀性方法的建立	61
3.3.3 内涂层的评价与筛选	64
3.3.3.1 内涂层热稳定评价	64
3.3.3.2 Q235 钢储罐内涂层的筛选	64
3.3.3.3 L290 钢大口径管道内涂层的筛选	72
3.3.4 内涂层结构性能分析	79
3.3.4.1 PH52-2 弹性网络导静电重防腐涂料	79
3.3.4.2 环氧聚氨酯涂料	81
3.3.5 外涂层的评价与筛选	82
3.3.5.1 外涂层热稳定性评价	82
3.3.5.2 L290 钢大口径管道外涂层耐蚀性评价	83
3.3.5.3 L290 钢大口径管道外涂层物理性能评价结果	86

3.3.5.4 L290 钢大口径管道外涂层优选结论	87
3.3.6 外涂层结构性能分析.....	88
3.3.6.1 厚浆环氧煤沥青涂料.....	88
3.3.6.2 环氧富锌与煤沥青涂料.....	89
3.3.7 紫外线对外涂层影响研究.....	89
3.3.7.1 紫外线因素实验耐蚀性能评价结果.....	90
3.3.7.2 紫外线对涂层物理性能评价结果.....	92
3.3.7.3 紫外线对涂层结构影响的红外分析结果.....	92
3.3.7.4 紫外线对涂层结构影响的紫外分析结果.....	93
3.3.7.5 紫外线因素影响分析.....	93
3.4 本章小结	94
本章参考文献	95
第四章 亚麻籽油咪唑啉酸化缓蚀剂的制备、表征及其缓蚀行为研究	99
4.1 引言	99
4.2 实验部分	99
4.2.1 缓蚀剂合成.....	101
4.2.2 失重测试.....	103
4.2.3 红外测试.....	103
4.2.4 H 谱测试.....	103
4.2.5 极化曲线测试.....	103
4.2.6 电化学阻抗测试.....	104
4.2.7 扫描电镜测试.....	104
4.2.8 XPS 测试	104
4.3 结果与讨论	104
4.3.1 亚麻籽油咪唑啉缓蚀剂 (LOBI) 的结构表征	104
4.3.1.1 红外表征.....	104
4.3.1.2 核磁表征.....	105
4.3.2 亚麻籽油咪唑啉缓蚀剂的评价.....	106
4.3.2.1 失重法评价结果与讨论.....	106

4.3.2.2 Tafel 评价结果	107
4.3.2.3 EIS 评价结果	109
4.3.2.4 SEM 评价结果	111
4.3.2.5 XPS 测试结果	112
4.3.3 亚麻籽油咪唑啉酸化缓蚀剂吸附机理研究	114
4.4 本章小结	116
本章参考文献	117
第五章 铜基苯并三氮唑缓蚀剂的表征及其缓蚀行为研究	122
5.1 引言	122
5.2 实验部分	122
5.2.1 电化学阻抗测试	123
5.2.2 原子力显微镜测试	123
5.2.3 红外测试	123
5.2.4 紫外吸收光谱测试	123
5.3 结果与讨论	123
5.3.1 电化学阻抗测试结果	123
5.3.2 原子力显微镜测试结果	127
5.3.3 红外掠角反射测试结果	128
5.3.4 紫外吸收测试结果	129
5.4 本章小结	134
本章参考文献	135
第六章 沉积过电势与 CoNiFe 薄膜生长速率的关系模型研究	139
6.1 引言	139
6.2 模型的建立	139
6.3 模型的验证	140
6.4 本章小结	142
本章参考文献	143
第七章 结论与展望	145
7.1 总结	145

7.2 展望	147
致 谢	149

第一章 绪论

1.1 前言

金属材料由于与其所处环境发生化学或电化学而引起变质和破坏,这种现象称为腐蚀,其中也包括上述因素与力学因素或生物因素的共同作用。

腐蚀对经济建设和人民生活是一种极严重的破坏因素,它给人类和社会环境带来了巨大的经济损失和社会危害。据有关国家调查统计,每年因腐蚀造成的直接经济损失约占当年本国国民经济生产总值的1.5%-4.2%。腐蚀破坏的形式很多,在不同情况下引起金属腐蚀的原因也不尽相同,而且影响因素非常复杂。因此,对于一个具体的腐蚀体系,究竟采用何种防腐蚀措施,应根据腐蚀原因、环境条件、各种措施的防腐蚀效果、施工难易以及经济性等方面进行综合考虑。目前,防止金属腐蚀的主要方法包括正确选用耐腐蚀材料、腐蚀环境的控制(包括缓蚀剂)、电化学保护、表面涂覆层保护以及合理的防腐蚀设计。其中,涂料涂层保护和缓蚀剂保护被认为是最有效、最经济、应用也最普遍的方法。

1.2 涂料涂层保护研究现状

1.2.1 研究背景

塔河油田是中石化原油产量的最大增长点,其侵蚀性粒子(如: H_2S 、 Cl^-)的高浓度和高矿化度等特点不可避免地导致金属管线和容器的腐蚀;而合理地选用金属管线和容器的内、外涂层是延长其使用寿命和避免重大事故(安全生产)的重要措施。然而,目前中石化西北分公司在“三号联合站”、“大涝坝气田”和“采油一厂、采油二厂和雅克拉气厂的管线外壁”等多处使用了涂层(表 1.1, 1.2),部分防腐涂层已经严重脱落;且涂层使用范围仍然很小、内涂层很少使用,生产系统存在一定的安全隐患,需要加大涂层使用面。

虽然目前国内外已经对内、外涂层的制备工艺及其涂敷工艺进行了广泛的研究,然而其使用寿命的不确定性限制了其大规模应用。同时,由于涂层的防腐性能和使用寿命不仅取决于涂层自身的组成和结构,而且与金属基体的预处理、涂

层与基体间的附着强度、涂层对水和离子的抗渗透能力及其服役环境等密切相关。因此，“油气田涂料覆盖层防蚀效果评价研究”具有重要的意义。

Table 1.1 Coatings applied in DaLaoBa gas filed

位置	钢结构	防腐部位	涂层结构
大 涝 坝 气 田	地上钢结构、工艺管线(不保温)、储罐外部附属结构(盘梯、抗风圈等)	外壁	环氧富锌底漆, 2道, 100μm 丙烯酸聚氨酯面漆, 2道, 50μm
	埋地管线外表面(不保温)	外壁	配套底漆, 1道, 30μm 增强纤维型聚丙烯胶带, 1道, 1400μm
	消防水罐、立式分离器、三相分离器、露点分离器、汇管	内壁	YH16 无溶剂环氧涂料, 2道, 400μm
	球罐、油罐	内壁	HWT-04 耐油防静电涂料底漆, 3道, >100μm HWT-04 耐油防静电涂料面漆, 3道, >100μm
	管线、设备、容器(保温, ≤100℃)	外壁	环氧富锌底漆, 2道, >100μm
	管线、设备、容器(保温, 100℃≤400℃)	外壁	无机富锌底漆, 2道, >100μm

1.2.2 问题总结

西北油田分公司在压力容器、储罐和个别集输管道内壁实施了内防腐涂料技术, 在压力容器、储罐外实施了外防腐涂料技术。但涂料、涂装工艺、补口工艺均为常规工艺, 未针对塔河油田高矿化度、高 H₂S、高 CO₂ 的内腐蚀介质和强紫外线、高温的外腐蚀特征, 因地制宜的系统制定涂料防腐方案。因此, 分公司在涂料技术应用中出现了以下问题:

(1) 防腐涂料针对性不强

西北油田分公司内腐蚀环境有高压、高 CO₂、高矿化度水的凝析气系统, 有高 H₂S、高 CO₂、高矿化度水的原油系统和天然气系统, 有易滋生细菌的循环水系统, 有高浓缩的高矿化度水的污水处理系统等等, 但设计中对生产介质的针对性不强, 无论是气系统 (CO₂ 系统还是 CO₂ 和 H₂S 并存系统)、油系统和水系统均为固定的涂料防腐模式。本项目中评价的涂层包含了油气田常用的内涂层及外涂层。

(2) 防腐涂层缺乏试验依据, 防腐涂层脱落严重因涂层的针对性不强, 涂层

对介质的适应性较差；从前期的腐蚀统计发现，压力容器、储罐的防腐涂层脱落较为严重，裸露的金属有可能与涂层形成小阳极、大阴极，加剧腐蚀。因此，涂层应用前进行室内评价优选实验是很有必要的。

Table 1.2 Coatings applied in Union station

位置	钢结构	防腐部位	涂层结构
三号联合站	5000m ³ 原油事故罐 5000m ³ 原油净化罐	罐顶外壁	反光涂料底漆, 2道, 100μm
			反光涂料中间漆, 2道, 100μm
			反光涂料面漆, 3道, 100μm
		罐壁外壁(保温)	环氧富锌底漆, 2道, 100μm
		罐底内壁	重防腐涂料底漆, 2道, 100μm
			重防腐涂料面漆, 2道, 150μm
		其它内壁	环氧导静电涂料底漆, 2道, 150μm
	环氧导静电涂料面漆, 2道, 150μm		
	三相分离器 两相分离器	外壁(保温)	环氧富锌底漆, 2道, 100μm
		内壁	钛纳米聚合物涂料, 4道, 150μm
	掺稀原油分离缓冲罐 原油分离缓冲罐	外壁(保温)	环氧富锌底漆, 2道, 100μm
		内壁	环氧导静电涂料底漆, 2道, 150μm
			环氧导静电涂料面漆, 2道, 150μm
	700m ³ 污水接收罐 500m ³ 回灌罐 700m ³ 一次除油罐 500m ³ 二次除油罐 200m ³ 缓冲罐	内壁	重防腐涂料底漆, 2道, 100μm
			重防腐涂料面漆, 2道, 150μm
		外壁	环氧富锌底漆, 2道, 100μm
			环氧云铁中间漆, 1道, 75μm
			聚氨酯面漆, 2道, 100μm
	2000m ³ 截矮消防水罐	内壁	饮用水专用涂料底漆, 2道, 100μm
			饮用水专用涂料面漆, 2道, 100μm
		外壁	环氧富锌底漆, 2道, 100μm
环氧云铁中间漆, 1道, 75μm 聚氨酯面漆, 2道, 100μm			
5000m ³ 原油一次沉降罐 5000m ³ 原油二次沉降罐 5000m ³ 原油三次沉降罐	内壁	重防腐涂料底漆, 2道, 100μm	
		重防腐涂料面漆, 2道, 150μm	
	外壁	环氧富锌底漆, 2道, 100μm	
650m ³ 液化气球罐 120m ³ 轻油球罐	外壁	反光涂料底漆, 2道, 100μm	
		反光涂料中间漆, 2道, 100μm	
		反光涂料面漆, 3道, 100μm	

(3) 分公司尚未系统的开展防腐涂层效果评价试验, 无法指导防腐设计

防腐涂层作为油气常用的四大防腐技术之一(缓蚀剂、阴极保护、防腐涂层和耐蚀材料), 也是西北油田分公司防腐工作的重点之一。目前缓蚀剂防腐技术体系已初步形成, 但防腐涂层技术还未系统开展, 因此, 有必要开展涂层效果评价, 形成西北油田分公司油气田不同系统的内外防腐涂料技术系列, 达到指导新建油气厂设计的目的。

1.2.3 国内外常用涂层应用现状

油气田管道及储罐内防腐涂层作为内腐蚀控制的重要手段及措施之一逐步走向成熟, 形成了多种材料及系统产品, 包括聚氨酯涂料、环氧玻璃鳞片涂层、环氧粉末涂料及防静电涂料等。以下为油气田和化工领域常用的内防腐层应用现状简介:

1.2.3.1 环氧涂层应用现状

环氧涂料可分为液体环氧涂料^[1-8]和环氧粉末涂料^[9-16]。

液体环氧涂料内涂层: 以环氧树脂作为主要成膜物并且含有机溶剂的环氧树脂涂料称为液体环氧涂料。液体环氧涂料既可用于储罐内壁也可以用于管道内壁。此类防腐层的优点是金属的附着力强, 有优异的耐蚀性(耐酸、碱、盐、有机溶剂, 耐水等), 较好的机械性能及电绝缘性能。该类防腐层适用于介质温度小于 100℃、储罐设计压力小于 1.6MPa, 储存或输送水、原油、天然气、成品油的管道及储罐内壁。

王菁^[1]等研究了耐磨填料、固化剂种类和涂层的固化程度对无溶剂液体环氧涂层耐磨性的影响。喻林^[2]等采用新工艺合成了双酚 A 型液态环氧树脂, 并研究了醚化反应催化剂和闭环反应碱用量对醚化反应后体系双酚 A 单体残留量、环氧树脂的环氧当量和有机氯含量的影响。结果表明: 采用新催化剂有效提高了醚化反应双酚 A 的转化率。庄宏清^[3]等针对国内液体环氧树脂环氧值偏低的现状, 在一步法的工艺基础上提出了 2 种改进工艺。结果表明, 在醚化反应中添加相转移催化剂可以提高环氧值, 并且二步法比混合法得到的环氧树脂环氧值要高。Mišković-Stanković^[6-8]等采用恒电位的方式将环氧涂料涂覆到不同前处理工艺的

钢铁表面,并通过电化学阻抗谱和线性扫描等方法研究它们的腐蚀防护行为。结果表明:经过 Zn-Ni 亚层前处理的环氧涂层具有较优的防护性能,这与 ZnO 钝化层的保护性相关。水分子在经过 Zn-Co 亚层前处理的环氧涂层中的扩散系数明显变小,并且经过长时间浸泡后,环氧涂层的孔电阻仍然保持在相同的数量级上。

环氧粉末内涂层(FBE):是将环氧树脂粉末通过静电吸附、高温熔结等方式喷涂于金属表面。其主要优点为:防腐层具有良好的防腐性能、粘结性能、耐磨性能,使用寿命长,绝缘性能好,是一种较为理想的石油管道内防腐层材料。它不仅用作防腐层,而且还能起到减阻、降低管道输送动力消耗的作用。

乔军平^[9]等介绍了喷涂技术,并从喷涂速度、膜厚、加热等方面分析了新工艺的可行性,建立了可靠的工艺流程。并提出了新的环氧粉末成膜工艺,用于解决之前钢管内外环氧粉末工艺所存在的缺点。中科院金属所的骆素珍^[10]等人研究了环氧粉末涂层的抗冲蚀性能。分别探讨了流速、含砂量、砂粒径等因素对涂层的冲蚀率的影响,结果表明,流速为最主要的影响因素,其次为砂粒粒径。代孟元^[11]等分析了双层熔结环氧粉末涂层的结构,并将其耐划伤性性能、补口补伤安全性、喷涂与质量控制、弹性模量、阴极保护相容性以及经济性与三层聚乙烯防腐涂层进行了比较。结果表明,双层熔结环氧粉末涂层具有更优的性能,满足实际应用的需要。

Yu^[13]等通过原位聚合与夹杂的方法制备出纳米CaCO₃改性的环氧粉末涂料,试验表明此种聚合方法能够将纳米粒子均匀分散在聚合物中,改性后的环氧粉末涂层具有更优的盐雾防腐性能和机械性能。Wang^[14]等在环氧涂料当中添加超细玻璃粉进行改性,得到防护性能更加优异的环氧粉末涂料。

1.2.3.2 聚氨酯等聚酯涂层应用现状

聚氨酯涂料^[17-21]是目前较常见的一类涂料,可以分为双组分聚氨酯涂料和单组分聚氨酯涂料。双组分聚氨酯涂料一般是由异氰酸酯预聚物(也叫低分子氨基甲酸酯聚合物)和含羟基树脂两部分组成,通常称为固化剂组分和主剂组分。聚酯涂层的主要优点是:具有良好的机械性能、较高的固体含量、各方面的性能都比较好;其主要缺点:施工工序复杂,对施工环境要求很高,漆膜容易产生弊

病。

陈建兵^[17]等通过二乙醇胺亚麻籽油改性得到水性聚氨酯。从反应时间、反应温度等方面考查了他们对氨解反应的影响。试验结果表明,氨解的温度在100°C-120°C之间。顾国芳^[18]等总结了单组分及双组分水性聚氨酯涂料的合成技术。指出可以通过阴离子亲水性合成高分子量的线型聚氨酯分散体。方冉^[19]等探讨了引发剂、链转移催化剂、反应温度以及叔碳酯缩水甘油酯等因素改性高固体分羟基丙烯酸树脂的合成工艺,在最优工艺条件下合成了新的羟基丙烯酸树脂。李晓云^[20]等以不同相对分子质量聚醚多元醇、甲苯二异氰酸酯,苯酚等原料合成了热固型聚氨酯涂料,并讨论了不同游离NCO含量、聚醚多元醇平均相对分子质量、扩链系数对涂膜的附着力、冲击强度、柔韧性、硬度、耐酸性、耐热性、耐低温性等各项性能的影响,同时研究了所合成的聚氨酯涂料的贮存稳定性。

Zhu^[22]等采用电化学阻抗谱,扫描电镜和红外光谱的方法研究了两种不同的聚氨酯涂层在3.5%氯化钠溶液体系中的腐蚀行为,脂肪族聚氨酯涂料相较于丙烯酸聚氨酯涂层,涂层电阻变小,涂层电容以及孔隙率变大,结果表明丙烯酸聚氨酯涂层的防护性能更优。Fiori^[23]等制备了一种双组分的水性聚氨酯涂层。该种涂层可以在室温下固化,且固化后具有较高的耐磨性能。Velayutham^[24]等通过不同含量的油酸合成多元醇,进一步合成聚氨酯涂层。试验过程中对新合成的聚氨酯的物理性质,如酸值、羟值等诸多属性分别进行了检测。NCO/OH比例以及油酸含量对最终聚氨酯涂层的物理性质存在重大影响。

1.2.3.3 富锌涂层应用现状

富锌涂料^[25-34]是一种含大量活性锌粉的涂料,其干膜锌粉的质量百分含量在85%-95%之间。一般作为底漆,特别对恶劣的大气,油、水腐蚀环境具有优异的防锈及防腐作用。富锌涂料可分为无机富锌涂料及有机富锌涂料。无机富锌涂料使用无机粘结剂,其锌粉和基漆起反应,并与被涂敷金属形成无机化学结构。有机富锌涂料,一般采用环氧树脂、聚氨酯树脂等为基漆,与无机富锌涂料相比,其特点是漆膜附着力强,力学性能好,但其耐热性、导电性、耐溶剂性不如无机富锌涂料。常用的有机富锌涂料有H06-4环氧富锌底漆等。

张利^[25]等介绍了醇溶性无机富锌涂料及其电化学行为,指出富锌涂料的防护机理主要包括电化学保护和涂膜的自修补两个部分。于晓辉^[28]等讨论了鳞片状锌基环氧富锌涂料的组成,各组分的作用以及涂料的配方设计。分析了鳞片状锌粉的特点并对其主要性能指标进行测定。指出鳞片状锌、铝粉具有球状粉不可比拟的优点:膜层致密性、抗沉降性强、涂层厚度薄,用量少等。王盼^[29]等以硅酸钠溶液为成膜基料合成了钠水玻璃富锌涂料,采用红外光谱、流变学测量等手段测试了钠水玻璃富锌涂料的固化机理。结果发现,固化主要是硅酸之间的脱水反应和锌离子对硅酸的交联。

Marchebois^[30]等探讨了单层环氧富锌涂料在模拟海水中的防护行为。分别记录了不同浸泡时间时,经过环氧富锌涂料处理的钢铁基底的开路电位和电化学阻抗谱,同时采用拉曼光谱研究锌腐蚀产物的组成。结果表明,粉末涂层的腐蚀行为与溶剂性的富锌涂层是不一样的,这与粉末涂层的孔隙率有关。Marchebois^[31-32]同时研究了添加导电物质改性富锌涂料,并对新制备的涂层在模拟海水中的腐蚀行为进行了试验和分析。Chen^[33]等在环氧富锌涂层中添加了铝粉,采用电化学阻抗谱及盐雾试验研究了它的腐蚀行为。试验表明,随着铝粉含量的增加,涂层的保护性质由阴极保护转变为在基底与介质间形成阻挡层。

1.2.3.4 防静电涂层应用现状

为排除原油及成品油罐积累的静电荷,不少油田在油罐内壁应用了防静电涂料,此涂料可分为添加型和非添加型。目前应用较多的是有机添加型防静电涂料^[35-39]。其主要由合成树脂(包括环氧、聚氨酯、酚醛聚酯等)、导电填料(包括银粉、铜粉、铝粉、镍粉、导电炭黑、导电云母、石墨等)、溶剂及添加剂组成。主要性能特点:耐油性好、对油品无污染,有良好的导电性,具有一定的防腐性及耐热性,韧性、附着力、抗冲击、耐磨性好。

杨骁^[35]等通过对防静电涂层技术的分析,结合工程实践对涂层应用的问题进行讨论,指出油罐使用内涂层应同时具有防腐蚀、导静电和不污染油品的性能。刘剑锋^[37]等研制了一种抗高热流防静电涂层。试验发现涂层基材背温与基材、热流密度、涂层厚度有关:点火后基材背温大致先升后降,但铝基材的升温速度大于碳环氧复合材料,且前者背温受热流密度、涂层厚度的影响程度大于后者。

宋广成^[38]等通过系统的试验探讨了涂料配方中导电填料的电极电位和涂层抗渗透性以及干膜厚度对涂层防锈寿命的影响规律。介绍了国外依据不同油品的使用要求和不同结构的储罐,选择涂料的原则:在苯类、醇类、醚类等具有强溶解能力的石油产品时,只使用无机富锌漆;要求工作温度较高的储罐,大多选择酚醛环氧漆;在浮顶罐内壁,宜选择耐太阳照射以及耐摩擦性能较其它涂料品种优越的聚氨酯漆;而对于没有上述特定要求的储罐内壁,大多选择使用环氧漆,特别是涉及盛载有卫生要求的物料,环氧漆更是首选涂料。

1.2.3.5 聚丙烯涂层应用现状

聚丙烯防腐涂料^[40-44]由塑胶改性的氯化橡胶和无规聚丙烯为基料,加入改性松脂、化工助剂、防锈染料、填料和有机溶剂配制而成。突出特点:涂层拥有良好的附着力、弹力、耐磨性、抗水渗入性及耐温性、耐化工介质、耐水、耐油等防侵蚀机能;缺点:收缩率大,低温冲击强度较差,静电度高、与铜接触易老化,对紫外线很敏感。

金鼎铭^[40]等以聚丙烯为基料,以过氧化物为降解剂,采用单因素轮换法研制出熔体流动速率为 2-3 g/min 适合使用的聚丙烯涂层树脂。宗少彬^[41]等指出在火热地带或输送介质温度较高时,三层聚丙烯外防腐是理想的首选涂层体系,具有较广泛的应用前景,并描述了三层聚丙烯外防腐的施工工艺和涂覆技术。试验结果表明:在耐老化、耐紫外线、耐环境应力开裂、涂层电阻方面,聚丙烯和聚乙烯的各项指标基本相同,都能满足管线防腐的需要。与聚乙烯涂层相比较,聚丙烯具有用量少、成本低、耐高温、强度高优势,具有更加广阔的发展空间。Guidetti^[44]等探讨了聚丙烯涂料用于管线的可行性。聚丙烯涂料相较于传统的标准涂料具有较高的机械性能,如耐穿透性、抗冲击性等。

1.2.3.6 聚脲涂料应用现状

聚脲是一种新型涂料^[45-57],由异氰酸酯组分(简称 A 组分)与氨基化合物组分(简称 R 组分)反应生成的一种弹性体物质。其中 A 组分中的异氰酸酯既可以是芳香族的,也可以是脂肪族的。聚脲的防水和耐介质性能与配方中硬链段的含量以及交联密度有关,提高材料的硬链段含量可有效地提高其防水和耐介质性能。另外,提高材料的交联密度也有利于提高其防水和耐介质性能。

孙晶^[45]等通过改性的异氰酸酯预聚体与改性的氨基化合物混合物合成聚脲涂料,对拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度、附着力、邵氏硬度、低温弯曲性、耐阴极剥离等物理和化学性能作了检测,发现在低温和常温下两种喷涂形式均能满足管道补口施工指标。李荣光^[48]等探讨了聚脲涂料在金属上的阴极剥离机理及聚脲弹性体配方的选择,分析了金属表面、聚脲/金属界面附着力、聚脲涂料配方对聚脲涂层的耐阴极剥离性能的影响。试验得出以下结论:采用钢丝切球作为喷砂介质对金属表面进行预处理,可以提高涂层的耐阴极剥离性能。同时,提高聚脲涂料的玻璃化转变温度,也可以提高聚脲涂层的耐阴极剥离性能。并且增加整个体系的交联密度可以制备耐热性良好、水气透过率低的聚脲涂料。添加 V_2O_5 颜填料可以显著提高聚脲涂层的耐阴极剥离性能。

1.2.3.7 纳米复合涂层涂料应用现状

利用现有的涂层技术,针对涂层的性能,添加纳米材料,都可以获得纳米复合体系涂层。纳米涂层的实施对象既可以是传统材料基体,也可以是粉末颗粒或是纤维,用于表面修饰、包覆、改性或增添新的特性。钛纳米聚合物涂料是以树脂、固化剂、钛纳米聚合物、助剂及少量溶剂组成的双组份涂料。用于接触酸、碱、盐的各种管道和设备,及其换热设备,也适用于水泥及钢筋混凝土储池的保护。

王巍^[58]等对硫磺车间的酸性水气体装置中的酸性水罐存在的严重的应力腐蚀问题进行分析。采用高固体含量的钛纳米聚合物涂料使用1年以后,防腐涂层整体性完好,涂层表面有光泽,无起皮、起泡、龟裂、脱落等现象。防腐涂层表面没有任何锈蚀产物附着在表面。将钛纳米聚合物涂料应用在储油罐上^[59],与我国目前在用的防腐材料相比是最好的一种。

1.2.4 国内外涂层评价研究现状

涂层性能评价包括涂层耐蚀性能评价、热稳定性能评价以及物理性能评价几个方面。对于涂层的优选,必须综合对这三个性能进行优选。

1.2.4.1 耐蚀性评价

涂层耐蚀性的评价方法有多种:电化学阻抗谱(EIS)、极化曲线(Tafel)、

失重法、电化学噪声 (EN) 等, 其中文献中使用的最多的是电化学阻抗谱 (EIS) 和极化曲线 (Tafel)。

EIS 的优势在于操作比较简易, 实验重复性较好, 并且可以通过物理模型, 即等效电路对所测定的涂层/金属系统进行定量分析。由电化学阻抗谱可以得到以下物理参数: 电荷转移电阻 R_{ct} 、涂层电阻 R_c 、涂层电容 C_c 、破裂频率 f_b 、破裂时间 t 、双电层电容等, 再根据以上参数可以计算得到其它涂层评价指标, 如: 涂层的保护效率、涂层吸水率、腐蚀活性面积等。

涂层阻抗是最早提出的判据: 即保护性能好的有机涂层其阻抗模值一定较高。Tait^[60-61]等发现, 当浸泡100天后阻抗仍然大于 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 涂层的寿命大于2年; 如果小于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 则寿命小于1年。与Leidheiser's^[62]的综述和Tait's的发现一致, Scully^[63]发现如果涂层阻抗在浸泡的前几个月大于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 会有几年的寿命。Potvin^[64]等于1997年同样提出, 当 $R_{coat} > 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 涂层的保护性能较好。

涂层阻抗之类的参数不失为一种表征涂层综合阻力的指标, 但是, 它们并不是评价的充分条件。另外, 腐蚀产物堵塞涂层中的微孔, 会造成阻抗随浸泡时间而增加^[65], 涂层阻抗的数值也明显受涂层厚度的影响^[66], 而涂层厚度是一个难于严格控制一致的量, 因而, 当使用此类判据时, 应小心鉴别体系的实际情况。

ASTM D-714将涂层体系的失效程度分为10个等级, 为了便于将测量的阻抗数据直接与之比较, 1989年, Scully^[63]建立了典型的阻抗参数与10个等级之间的关系。即为了直接与0~10级的ASTM速率观察体系比较:

(1) 涂层电阻 R_c (量纲为 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), 可以应用式(2-1)转变数据:

$$\text{Numericrating} = 10 - \lg(10^8 / R_c) \quad (1-1)$$

(2) 涂层电容 C_c 的转变公式为:

$$\text{Numericrating} = 10 - C_c / C_0 \quad (1-2)$$

其中 C_0 为干涂层的电容, 可以根据下式:

$$C_0 = \epsilon_0 \epsilon A / d \quad (1-3)$$

进行估算, 环氧涂层的相对介电常数 ϵ 取作3.8。

根据上述的前人研究成果可知:涂层电阻和涂层电容与涂层的服役防护性能之间具有对应(正比)关系。

有机涂层金属抗腐蚀的两个基本性能是阻挡性(决定腐蚀离子通过涂层的传输动力学)和界面性能(决定溶液-金属基底接触的程度,并影响腐蚀的引发和增殖)^[67]。如果阻挡性较高,水和氧等就不容易到达金属表面,如果涂层与金属基底有较强的粘结力,阴极区和阳极区之间的离子通道就不容易形成和扩展。为了提高金属/涂层体系的寿命,重要的是指出哪一种性质是腐蚀引发的最薄弱环节^[68]。目前文献中利用 EIS 研究和评价涂层的中心也集中在阻挡性和粘结力两个方面,提供失效机理以及与其有关的物理参数。

(1) 涂层的阻挡性:浸泡在溶液中的有机涂层在吸水过程中的变化发生在涂层/金属界面粘结力丧失、电化学反应、涂层本身对离子传输阻力的下降之前^[69],直接影响氧和其它腐蚀质的渗透,决定这些腐蚀质到达涂层/金属界面、引起涂层下腐蚀的时间,是涂层失效的第一步。因此,利用EIS表征涂层对水等腐蚀介质的阻挡性十分重要。

水分子和电解质在涂层中的渗透分三个阶段^[70],无缺陷涂层的最初的行为象一个电容^[71],阻抗随频率成反比变化,随着水扩散进入涂层的自由体积,引起涂层电容迅速增加;当频率接近 1 m Hz 时,有机涂层相在垂直和平行于金属表面的方向的阻抗相当大,故发生在金属基底上的任何电化学反应的速率都非常小,主要是水和电解质相涂层内的渗透。随后,潜在的不连续的缺陷最终产生低阻抗的离子通道,尤其是可以穿透涂层表面到达金属基底的通道。随着 H₂O、O₂、阴离子和阳离子不断通过聚合物的传输,这些通道的电阻随浸泡时间而下降,同时,电解质进入金属/涂层界面的空间,引发了涂层下的腐蚀。最后,由于粘结力的丧失,形成与金属基底相切的低阻抗通道,导致 R_p 和 R_{ct} 明显下降,涂层完全失效。涂层的阻挡性主要采用涂层电阻表征。

(2) 有机涂层/金属界面的粘结力:涂层电容是分析中应用最频繁的一个参数,在表征有机涂层的阻挡性时尤其如此,定量信息多与此参数有关。1954年,Brasher和Kingsbury 为研究有机涂层中水的含量,提出了如下公式(Brasher-Kingsbury (B-K) 公式)^[72]:

$$\phi_t = \frac{\lg(C_t/C_0)}{\lg \epsilon_w} \quad (1-4)$$

其中, ϕ_t 是在时间 t 涂层中水的体积分, C_t 是 t 时刻的涂层电容, C_0 是干涂层的电容, 一般通过测量浸泡初期涂层电容的变化外推得到, ϵ_w 是水的介电常数, 通常取80。

有机涂层总会存在各种缺陷, 腐蚀介质渗透是必然结果, 只是阻挡性较好的涂层需要时间较长。在涂层/金属界面粘结力较强的情况下, 渗透作用不会立刻引起灾难性的后果^[73]。Grundmeier等^[74]认为维持界面粘结力是影响涂层腐蚀保护的主要因素, 而阻挡性作用相对较小。2003年, Kittel等^[67]证明涂层本体不能决定其腐蚀保护作用。

涉及聚合物/金属界面粘结力的研究工作包括两个方面: 粘结机理和测量方法。许多文献研究粘结力测量方法^[75-77], 表明在材料科学和工程领域中粘结力是一个重要的参数, 也反映出其测量、评价的困难。常用的方法有: 剥离法(ASTM D 4541-85)和剪切法[胶液粘合强度测量法, GB 1742-79]、盐雾试验后交叉划痕剥离样品(ASTM D1654)、有机溶液浸泡和溶胀^[78]等, 这些方法除了重现性差、对样品具有破坏性、制备手续繁琐、会添加其它的干扰因素外, 还有一个共同的缺点是不能跟踪粘结力随时间的变化、提供变化的机理, 尤其是难以测得涂层/金属界面的湿粘结力, 其丧失对保护性有机涂层最有害。因此, 很早人们就开始关心 EIS 与粘结力的关系, 但进展颇为曲折。涂层/金属体系的断裂包括粘结剂断裂与界面断裂两种情况, Loh 等^[79]指出前者的断裂载荷显然是水分含量的函数; 阻抗谱的研究^[72]表明, 水分含量与体系的电容有关, 而界面断裂与界面电容的变化有关。事实上, 粘结力评价中应用最多的参数是电容, 原因一是界面电容主要与界面面积有关, 受界面腐蚀速率影响很小^[68, 80], 而润湿面积直接与粘结力相关^[81], 二是有些局部腐蚀的表面测量特征电荷转移电阻很困难, 三是电容是一个重现性较好的参数。

1999年, Deflorian 等^[81]提出用电容的相对变化评价脱层的方法, 一个是 C_{dl}/C_{dl-0} 的比值 (C_{dl-0} 是浸泡初期的双电层电容), 另一个是利用双电层和涂层

孔电阻增加的比值, 即 $\frac{(C_{dl}/C_{dl-0})}{(R_{p0-0}/R_{p0})}$, R_{p0-0} 是浸泡初期的涂层孔电阻,

它与涂层空隙的横截面积成反比, 因而, 当此比值大于 1 时, 表示润湿面积增加的较快, 有的样品比值可以增加至 200~300。

Sathiyarayanan 等^[82]合成了一种新型的含聚苯胺-TiO₂ 复合物的涂料, 并研究了其腐蚀防护性能。电化学阻抗测试结果表明, 在 3%NaCl 的电解质溶液中, 这种涂料的起始涂层电阻高于 10⁷Ω·cm², 并且盐雾试验 35 天后涂层电阻仍高达 10⁹Ω·cm², 这可能是由于聚苯胺对钢铁基底的钝化作用。Bajat 等^[83]通过电化学方法在经过磷化前处理的热镀锌钢表面得到环氧涂层, 采用电化学阻抗法测试了它的腐蚀稳定性。结果表明: 在干循环条件下所有的样品均与基底有较好的结合性能; 而在 3%NaCl 的腐蚀性电解质溶液中, 磷化前处理的热镀锌钢具有更优的结合性能。Deflorian^[84]等采用电化学阻抗方法研究了有机涂层中离子扩散行为。阴离子种类对正离子在涂层中的扩散行为存在着重要影响, 一方面用于平衡正负电荷, 另一方面会增加阳离子的扩散速率。基于以上原因, 有机涂层在 KCl 腐蚀电解质溶液中的剥离速度要高于 KBr 溶液。Scharnagl^[85]等采用电化学阻抗法研究了在不同气候条件(如盐雾实验和气候试验)下聚醚酰亚胺浸涂镁合金的防护性能。结果发现: 形成孔状的涂层具有更小的剥离速度, 这可能是由于氢在孔状涂层中的析出过程不会破坏涂层结构以及表面。

虽然到目前为止, 利用 EIS 评价粘结力仅限于定性。但是, 可以确定涂层电容与涂层的服役粘结力之间具有对应(正比)关系, 涂层电容越小、粘结力越强、剥离越小。因此, 涂层与金属基体之间的结合力主要采用涂层电容表征。

极化曲线是另一种涂层防护性能评价的有效手段。由极化曲线测试可以得到以下物理参数: j_{corr} 、 E_{corr} 、极化电阻、阴/阳极极化系数等。根据以上参数的计算可以得到其它涂层评价指标, 如: 涂层的保护效率、涂层腐蚀速率、涂层孔隙率等。对比未加涂层及有涂层时的极化曲线, 其形状未改变则表明所加涂层只是增大或减小腐蚀反应的活性面积, 而不改变其反应机理。通过测定不同温度条件下的极化曲线, 可以得到相关动力学参数。如: 发生腐蚀反应的活化能。极化曲线可得到物理参数包括腐蚀电位、腐

蚀电流、年腐蚀速率、保护效率、孔隙率等。

因此，我们将保护效率与孔隙率作为涂层耐蚀性能评价的指标，并且，二者在评价涂层耐蚀性能上权重相同，只是从不同方面来评价耐蚀性能而已。其它耐蚀性评价方法主要包括失重法、涂层厚度测定评价方法、接触角评价方法、水蒸气透过性评价等等。失重法也是使用较为广泛的涂层耐蚀性评价方法，这种方法主要适用于油气田现场评价。涂层厚度测定评价可以直接通过测厚仪进行，如 **Elcometer thickness meter (Model No.456)** 此方法仅适用于电化学的方法将涂料结合到金属基体上，对于起始厚度的测定。

接触角评价方法通过测定接触角判定涂层的疏水性、憎水性。进行接触角实验前，金属基体需在丙酮、乙醇、去离子水中按先后顺序进行超声清洗。采用悬滴法，以 **Dataphysics OCA-20** 视频光学接触角测量仪来测定应用各种涂层时的接触角。接触角越高，表明疏水性能越好。

van Oss et al^[86]与 van Oss and Good^[87]发展了一种基于酸碱理论来计算表面能的方法。表面能可以看作是 Lifshitz-van der Waals 非极性组分 r_i^{LW} and a Lewis acid-base 极性组分 r_i^{AB} 的总和：

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (1-5)$$

而 Lewis acid-base 极性组分 γ_i^{AB} 又可以细分为电子给体 γ_i^- 与电子受体 γ_i^+ ：

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (1-6)$$

由此可得到固-液界面能公式：

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}\right) \quad (1-7)$$

综合以上各式，可以得到接触角与固体及液体表面能的关系式为：

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}\right) \quad (1-8)$$

通过测定三种或以上（去离子水、二碘甲烷、乙二醇）已知表面张力组分 (r_i^{LW}, r_i^+, r_i^-) 的液体的接触角，得到固体表面能相关参数 r_s^{LW}, r_s^+, r_s^- 。表面能直接影响细胞的粘附。当表面能降低时，粘附到基体表面的细胞集落数也会减小。

1.2.4.2 涂层热性能评价

主要采用差热分析和热重分析两种方法。

差热曲线的数据可通过 Freeman 法或 Ozawa 法进行动力学计算,从而求得反应活化能、反应级数等。T_g 的测定遵从标准 ASTM D3418。

热重法是在程序控温下,测量物质的质量随温度(或时间)的变化关系。通过分析热重曲线,就可以知道被测物质在多少度时产生变化,并且根据失重量,可以计算失去了多少物质。热重法所测的性质包括腐蚀,高温分解,吸附 /解吸附,溶剂的损耗,氧化 /还原反应,水合 /脱水,分解,黑烟末等。涂层的热重分析主要是检测涂层的热稳定性,判定温度对涂层结构、性质的影响。

我们认为,在较高温度条件下,涂层还未发生分解或氧化等其它反应,即质量未减少,则涂层的热稳定性较好。

1.2.4.3 涂层物理性能评价

涂膜硬度铅笔测定法来测定涂层的结合力,参照 ASTM D1522。冲击阻力测定参照 BS 3900 E13。芯轴弯曲实验来测定涂层的弯曲性,参照 ASTM D522。附着力测试采用百格法、耐磨性采用砂质橡皮法、硬度采用铅笔法。只有当以上测试结果均合格时,我们才认定涂层的物理性能满足于应用。

1.3 酸化缓蚀剂研究现状

1.3.1 研究背景

金属腐蚀是一种公害,人们一直同腐蚀作斗争,不断研究和采用各种防护方法使金属减缓腐蚀。在腐蚀介质中添加缓蚀剂是金属防腐最有效的方法之一,只需要添加少量缓蚀物质,金属腐蚀速率便大大降低。缓蚀剂作为一种效果较好、方法简便、成本低廉、适用性强的防腐蚀方法,已广泛应用于石油、化工、冶金、机械、电力、交通运输及国防工业部门中;缓蚀剂和缓蚀技术在国民经济建设中已经并正在发挥着较重要的作用,已成为我国的经济新兴产业,促进了工业和技术进步。

在石油及天然气的开采过程中,现阶段常使用酸化压裂技术来提高采收率。

酸化压裂技术是一项非常有效的增产措施,其原理是采用机械方法将盐酸、土酸或其它酸溶液注入地层,从而溶蚀渗流通道中的堵塞物质、地层裂缝内的堵塞物质和地层岩石中的某些组分,从而扩大油气通道,减小油流阻力,达到增产的目的^[88-90]。在酸化压裂技术应用过程中,强酸的注入同时可能会造成油气井管材及开采设备的腐蚀,有时还可能导致突发性破裂事故,造成严重经济损失,在酸液中添加高温酸化缓蚀剂是必不可少的防腐措施^[91-96]。

因此,深入研究开发新型缓蚀剂产品及其应用技术、探讨其缓蚀作用机理,不仅可以减轻因腐蚀带来的损失,保护环境和资源,而且对于国民经济可持续发展具有十分重要的意义。

1.3.2 亚麻籽油概述

亚麻籽油是亚麻籽榨取的油类。亚麻籽(flaxseed or linseed)又称为胡麻籽,是亚麻科、亚麻属的一年生或多年生草本植物亚麻的种子^[97]。亚麻是世界上最古老的纤维作物之一^[98]、品种较多,其大致可分为三类:油用亚麻、纤维用亚麻和油纤两用亚麻。亚麻的种子均可榨油,已成为世界十大油料作物之一,其产量占第七位。油用亚麻主要产于加拿大、中国、阿根廷、美国。我国是在公元前2世纪由汉代特使张骞出使西域时带回的亚麻种子,在陕西、山西等地开始种植。初始亚麻籽主要作药用,直到16世纪才用其种子榨油^[99]。现在是我国主要经济作物之一,也是我国华北、西北高寒地区种植的主要油料作物。

关于亚麻的起源问题众说纷纭,有起源于近东、地中海沿岸之说,有原产于中亚细亚、近东等地之说,有原产于亚洲西部及欧洲东南部之说,也有原产于亚洲之说,《德国经济植物志》则明确指出原产亚洲。中国学者主张世界亚麻的多起源说,认为中国亚麻栽培种系由野生种演化而来,中国是亚麻原产地之一。

亚麻籽为平椭圆形,长4-7 mm、宽2.5 mm左右、厚1.5 mm,千粒重为3.5-11 g。亚麻籽由表皮、外壳、内壳和子叶组成^[100]。表皮层厚0.1-0.2 mm,主要是淀粉等糖类复杂化合物,成熟后这些物质变硬而失去淀粉的性质。子叶占种子重量的一半略多,含大多数的油和蛋白质。油存在细胞内,蛋白主要存在于糊粉粒中,其余作为细胞本身结构物而存在,壳与肉的分离很困难。

亚麻籽油的脂肪酸成分见表1.3,可见亚麻籽油是典型的干性油,干燥性能

极强^[101], 可用于油漆、涂料、印刷、防腐蚀等工业^[102]。

Table 1-3 the main component of linseed oil

脂肪酸种类	含量
饱和脂肪酸	9%-11%
油酸	13%-29%
亚油酸	15%-30%
亚麻酸	40%-60%

表 1.4 中列出了常用食用油脂中主要脂肪酸的组成并进行比较^[103]。

Table 1.4 the main components of common edible oils and their comparison%

食用油脂	饱和脂肪酸	不饱和脂肪酸			其它脂肪酸
		油酸	亚油酸	亚麻酸	
亚麻油	9	22	17	49	—
大豆油	12	22	52	7	3
花生油	19	41	38	0.4	1
葵花油	13	19	63	5	—
菜籽油	13	20	16	9	42 (芥酸)
芝麻油	15	38	46	0.3	1
牛油	62	29	2	1	7

20 世纪 90 年代以来, 众多研究者科研工作者已经开始着手开发亚麻籽油的工业应用价值^[104-113]。Patrick Muturi^[104]等研究了亚麻籽油的环氧化, 并就其作为反应溶剂展开了研究。Araujo^[105]等通过环氧化亚麻籽油来改性醇酸树脂, 并通过极化曲线、电化学阻抗谱等方法研究其在海洋及工业环境中的耐蚀性能。Manawwer Alam^[109]等以亚麻籽油为原料合成了新型的聚氨酯涂料, 通过红外光谱及 H 谱检测其结构, 其物理化学性能均通过相关实验标准来测试; 结果表明, 此类聚氨酯涂料物化性能良好, 具有很好的应用前景。

1.3.3 缓蚀剂定义

缓蚀剂来源于拉丁语 *inhibere*—抑制, 英文为 *corrosion inhibitor*, 是一种在很低的浓度下, 能抑制金属在腐蚀介质中的破坏过程的物质^[114]。现在, 人们一

般将缓蚀剂定义为：凡在介质中添加少量物质能降低介质的腐蚀性、防止金属免遭腐蚀的物质。尽管有许多物质都能不同程度地防止或减缓金属在介质中的腐蚀，但真正有实用价值的缓蚀剂，只是那些加入量少、价格便宜又能大大降低金属腐蚀速率的物质。缓蚀剂与其它金属防护方法对比有如下的特点：对防腐蚀金属构件或制品的本性不产生影响；投料时不影响设备正常工作及生产的正常运行；添加缓蚀剂后不改变介质的性质；应用缓蚀剂一般无需特殊的附加设备；通过缓蚀剂复配，可以同时多种金属起保护作用。

因此，缓蚀剂已广泛应用于工业部门及国防领域中，成为一种重要的防腐蚀技术。

1.3.4 缓蚀剂分类

缓蚀剂由于种类繁多（大量的无机和有机化合物都具有成为缓蚀剂的可能性）、应用广泛及其缓蚀机理的复杂性，至今仍缺乏一个既能把各种缓蚀剂分门别类，又能反映出缓蚀剂组成、结构特征和缓蚀机理内在联系的完善的分类方法。缓蚀剂的分类方法一般可分为如下几种：

1) 按缓蚀剂的化学组成分类

主要可分为无机缓蚀剂和有机缓蚀剂。无机缓蚀剂使金属表面发生化学变化，生成钝化膜或不溶物质从而阻止金属的溶解过程。主要可分为：硝酸盐^[115-116]、亚硝酸盐^[118-120]、铬酸盐^[118,121]、重铬酸盐、磷酸盐^[122-123]、多磷酸盐^[124-125]、钼酸盐^[126-129]、硅酸盐^[127]、硼酸盐^[130]等。

袁郎白^[115]等采用失重法研究了盐酸介质中正丁胺和硝酸钠对铝的缓蚀协同作用，试验发现在一定浓度范围内，两者之间产生了明显的协同缓蚀效应，缓蚀效率可达 90 % 以上，并讨论了产生协同效应的原因。李相彪^[18]等通过失重法研究了氯化钠溶液中，不同浓度的铬酸钾、亚硝酸钠及其复配阻锈剂对钢的阻锈性能；结果表明，铬酸钾的阻锈性能优于亚硝酸钠，主要是由于铬酸根离子对原电池阴阳两极反应的抑制作用较强。柳松^[122]等采用静态失重法、动电位极化曲线法、电化学交流阻抗法、扫描电镜和 X 射线光电子能谱等方法，研究了四丁基溴化铵溶液中，苯并三氮唑和磷酸钠单独和复配使用时对锌腐蚀的抑制作用，发现苯并三氮唑和磷酸钠及其复配物对锌均具有缓蚀作用，且缓蚀效率随着缓蚀剂

浓度增大而提高。韩成利^[124]等采用失重法研究了氢氧化钠溶液中三聚磷酸钠在不同温度和浓度下对铝的缓蚀作用,发现三聚磷酸钠在铝表面的吸附是产生缓蚀作用的重要原因,且吸附规律服从 Langmuir 吸附等温式;随着温度升高,吉布斯自由能减小,缓蚀效率增大。

龚利华^[126]等采用极化曲线法研究了钼酸盐与乌洛托品、三乙醇胺、苯并三氮唑、磷酸氢二钠之间的复配效果,发现钼酸钠与磷酸氢二钠的复配效果较为突出,在不同温度下缓蚀效率均高达 99%左右,且成本较低。王晓伟^[127]等评述了与钼酸盐存在协同作用的无机缓蚀剂—锌盐、亚硝酸盐、硅酸盐和磷酸盐的国内外研究进展,并对其在冷却水系统中的应用前景进行了展望。王昕^[128]等利用极化曲线法研究了钼酸钠以及钼酸钠和三乙醇胺以特定的配比形成的复合缓蚀剂对铜的缓蚀作用;结果发现,单独使用钼酸钠时,缓蚀效果不明显;钼酸钠与三乙醇胺协同作用时,钝化区显著增宽,缓蚀效果提高,且所需剂量更少,表明钼酸钠和三乙醇胺共同作用对铜具有明显的协同缓蚀作用。木冠南^[129]等利用失重法和电化学法研究了盐酸介质中,稀土铈离子与钼酸钠对冷轧钢的缓蚀协同效率;研究结果表明,钼酸钠和稀土铈对冷轧钢都有一定的缓蚀作用,但最大缓蚀效率不超过 42%,而稀土铈和钼酸钠同时使用时对冷轧钢产生了明显的缓蚀协同效应,最大缓蚀效率高达 90%左右。李建梅^[130]等研制出一种环境友好型缓蚀剂,该缓蚀剂以硼酸盐为主体,复配稀土元素盐及多元有机羧酸盐等其它药剂,对常用在闭式循环冷却水系统的金属材质都有很好的缓蚀效果。

虽然无机缓蚀剂种类繁多,但由于各种各样的原因,大部分已经被淘汰或者禁止使用。较老的铬酸盐配方虽然缓蚀效果好、价格便宜,但其毒性较大,污染环境,已被国内外禁止使用;经典的亚硝酸盐配方,由于其致癌作用,使用受到限制;硅酸盐配方对水质要求较高,控制不好易产生硅酸盐垢,很难去除;钼酸盐配方无毒,不污染环境,但成本高,不便推广使用。而磷系配方一方面由于磷的排放会造成当地水域的富营养化,另一方面,磷系配方常与锌复配使用,而软水系统条件下,锌易沉积,从而失去缓蚀效果。

有机缓蚀剂主要是在有机物在金属表面发生物理或化学吸附,或者有机物与金属阳离子发生络合作用从而阻止腐蚀性介质与金属表面直接接触。主要可分为:胺类^[131-133]、醛类^[134]、杂环类^[135-139]、季铵盐^[140-141]、炔醇类^[142]、咪唑啉类

[143-147]及含硫、磷^[148]化合物类。

胺类是较为常用的一类有机缓蚀剂。按烃基长短,胺类可分为水溶性和油性缓蚀剂。分子量较小的胺为水溶性,分子量大的为油性。胺类缓蚀剂大多对黑色金属有效,并具有良好的酸中和性质。李国艳^[131]等应用电化学阻抗谱及极化测量技术,研究了高压二氧化碳下氯化钠溶液中松香胺类缓蚀剂对 N80 钢的缓蚀机理,并探讨了它的吸脱附行为。结果表明,松香胺类缓蚀剂对 N80 钢在高压二氧化碳体系中腐蚀有良好的缓蚀作用,缓蚀效应是负催化效应,在碳钢表面的吸附服从 Langmuir 吸附等温式。电位正移到脱附电位以上是松香胺类缓蚀剂阳极脱附的主要原因。

有机杂环化合物类缓蚀剂的品种较多,尤其在酸性介质中应用相当广泛,但由于其可能存在负面的环境影响,在中性水介质中的应用品种主要就只有噻唑和三氮唑类化合物,其中以铜及其合金特效缓蚀剂巯基苯并噻唑和苯并三氮唑及其衍生物最为典型^[135]。

有机杂环缓蚀剂之所有具有优良的缓蚀性能,是因为分子中的 N、O、S 等杂原子含有孤对电子,能与金属的 d 轨道结合形成配位键,增强了缓蚀剂与金属表面的相互作用,从而提高其缓蚀性能^[136-139]。

陈言光^[141]等以咪唑为母体合成了一种含氮杂环双季铵盐,并对其结构进行了红外表征;同时利用静态失重法、极化曲线、电化学阻抗法对其在高温酸性介质中的缓蚀性能进行了研究。极化曲线表明该双季铵盐缓蚀剂为强烈的阴极型缓蚀剂。张军^[143]等采用量子化学计算、分子动力学模拟和分子力学相结合的方法,对 6 种不同烷基链长的咪唑啉缓蚀剂抑制 H₂S 腐蚀的缓蚀机理进行了研究,并对其缓蚀性能进行评价。前线轨道分布和 Fukui 指数表明,6 种缓蚀剂分子的反应活性区域均集中在分子的咪唑环上,3 个反应活性中心分别位于咪唑环的 N 原子和 C 原子,可使咪唑环在金属表面形成多中心吸附。

Ramesh^[148]合成了几种新型磷酸三唑衍生物,并采用失重法、极化曲线和电化学阻抗法对其缓蚀性能进行了研究,结果表明,这几种三唑衍生物均具有较好的缓蚀性能。并通过表面分析手段探讨了钢表面缓蚀机理。

以缓蚀剂的化学组成进行分类,有助于研究分子结构与缓蚀效果的对应关系,利于研究合成新型缓蚀剂。

2) 按对电化学腐蚀过程的影响分类

根据缓蚀剂在腐蚀介质中对金属电化学腐蚀过程的影响分为阳极型、阴极型及混合型缓蚀剂。

阳极型缓蚀剂一般是缓蚀剂的阴离子移向阳极表面使金属钝化,主要是抑制阳极过程的反应。阴极型缓蚀剂通常是缓蚀剂的阳离子移向阴极表面,并形成化学的或电化学的沉淀膜,保护金属免遭腐蚀,主要是抑制阴极过程的反应。阴极型缓蚀剂常用的种类有:聚磷酸盐、硫酸锌、砷离子、铋离子等。混合型缓蚀剂对阴极、阳极过程同时起抑制作用,主要是含氮、含硫及既含氮又含硫的有机化合物、琼脂、生物碱等;它们既能在阳极成膜,也能在阴极成膜;阻止水中溶解氧向金属表面的扩散,从而起到抑制金属腐蚀的作用,巯基苯并噻唑、苯并三唑等属于此类缓蚀剂。

3) 按缓蚀剂成膜特征分类

根据缓蚀剂在金属表面形成的保护膜特征,可分为氧化膜型缓蚀剂、沉淀膜型缓蚀剂和吸附膜型缓蚀剂三类。

氧化膜型缓蚀剂可使铁的表面发生氧化作用生成铁氧化物保护膜,从而起到抑制铁的进一步腐蚀的作用。这类缓蚀剂主要有铬酸盐、重铬酸盐、硝酸盐和亚硝酸盐等。由于它们具有钝化作用,故又称为“钝化剂”。沉淀膜型缓蚀剂能与腐蚀介质中的相关离子或金属溶解反应生成的阳离子发生反应并于金属表面形成具有耐腐蚀性能的防护膜。这类缓蚀剂主要有:碳酸氢钙、硫酸锌、聚磷酸钠等。沉淀膜的厚度一般都比钝化膜厚,但致密性与附着力较差,因此其缓蚀效果比氧化型缓蚀剂差一些。

吸附型缓蚀剂是指在腐蚀介质中能够与金属发生物理或化学吸附作用,吸附在金属表面,改变金属表面物化性质,从而抑制金属的腐蚀。这类缓蚀剂主要是有机物,可分为物理吸附型缓蚀剂(胺类、硫醇和硫脲类)和化学吸附型缓蚀剂(咪唑啉类、吡啶衍生物、季铵盐类、杂环化合物等)两类。此类缓蚀剂常用于酸性介质中,这是因为此类缓蚀剂需要在洁净的(活性的)金属表面才能形成十分致密的吸附膜。

图 1.3 分别描述了这三类缓蚀剂保护膜:(a)为氧化膜型保护膜;(b)为沉淀膜型保护膜;(c)为吸附膜型保护膜。

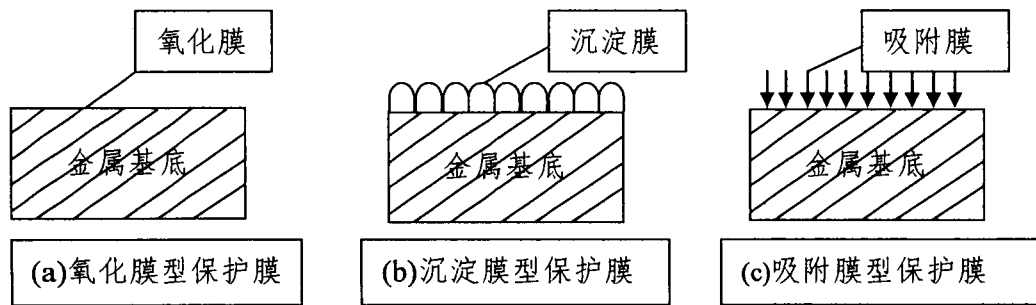


Figure 1.3 Protective films formed with three different kinds of inhibitors.

1.3.5 缓蚀剂作用机理的研究现状

由于金属腐蚀过程的复杂性,缓蚀剂的多样性,关于缓蚀剂缓蚀作用的机理,至今仍没有一致的见解,难以用同一种理论来解释多种多样的缓蚀剂的缓蚀机理 [150]。

1.3.5.1 阳极型缓蚀剂钝化膜理论

阳极型缓蚀剂加入到腐蚀介质时,很容易引起金属表面氧化(钝化),形成一种致密的氧化膜(钝化膜)而抵制金属的溶解。当溶液中加入缓蚀剂后,它对阴极极化曲线几乎没有影响,而阳极极化曲线却发生了显著的变化,这是由于金属表面吸附了氧化性离子或溶液中的氧,或者因为金属表面的氧化作用而形成钝化膜,使金属离子化过程受到阻碍的缘故。一般说来,在中性介质中具有强氧化性的铬酸盐,是典型的阳极型缓蚀剂。此外,苯甲酸盐和肉桂酸盐等有机缓蚀剂也属于这类缓蚀剂。

1.3.5.2 阴极去极化型钝化剂的成膜理论

当溶液中加入阴极去极化型钝化剂后,体系的阳极极化曲线几乎不变,而阴极极化曲线则发生了显著的变化。亚硝酸盐、硝酸盐和高价的金属离子,是常见的阴极去极化型钝化剂。

1.3.5.3 阴极型缓蚀剂在金属表面形成沉淀膜理论

与阳极型缓蚀剂相反,阴极型缓蚀剂主要是在金属的活化溶解区中起缓蚀作用。溶液中加入阴极型缓蚀剂后,金属腐蚀电位向负方向移动,阴极极化曲线斜

率增大,即表明腐蚀的阴极过程受到抑制,致使腐蚀电流明显变小。

1.3.5.4 混合型缓蚀剂阻滞阳极、阴极过程理论

混合型缓蚀剂是一种既能阻滞金属的阳极溶解,同时又能增大阴极极化、使阴极反应也难以进行的物质。当溶液中加入这类缓蚀剂后,金属的腐蚀电位变化不大,但阴极、阳极极化曲线的斜率同时增大,故腐蚀电流明显减小。

1.3.5.5 有机缓蚀剂极性基团的物理吸附理论

在酸性溶液中,烷基胺、吡啶、三烷基磷和硫醇等中心原子都有未共用的电子对,它们都能与酸液中氢离子形成鎇离子,由于静电引力,这种阳离子就被吸附在金属表面的阴极区(金属表面带有负电荷,即腐蚀电位小于零电荷电位),使金属表面仿佛带正电荷一样,酸液中的氢离子就难以接近金属,提高了氢离子放电的活化能。因此,腐蚀大大减缓。像这种因静电引力和范德华引力而引起的吸附称为缓蚀剂的物理吸附。

物理吸附的主要特征是:吸附的作用力小,吸附的作用热小。因此,物理吸附较快,但也容易脱附,即吸附具有可逆性;受温度的影响小;对各种金属无选择性。物理吸附可以是单分子层吸附,也可以是多分子层吸附。

1.3.5.6 有机缓蚀剂极性基团的化学吸附理论

大多数有机缓蚀剂是以配价键的形成吸附在金属表面的,这种吸附与金属结构和缓蚀剂分子中的极性基团的电子结构有关。有机缓蚀剂分子极性基团的中心原子N、O、S、P等都有未共用的电子对,当金属存在空的d轨道时,极性基团中心原子的孤对电子就有可能与空的d轨道形成配位键,这样,缓蚀剂分子就吸附在金属表面。凡是由缓蚀剂中心原子的电子对与金属形成配位键的吸附,称为化学吸附。这种缓蚀剂称为供电子型的缓蚀剂或电子给予体的缓蚀剂。

化学吸附的主要特征是:吸附的作用力大,吸附热高,吸附进行比较缓慢,一经吸附则难以脱附,即吸附的不可逆性。同时,化学吸附受温度影响大,对金属的吸附有选择性,而且只能形成单分子吸附层。

研究表明,对于不同的杂原子,缓蚀效率以此序提高:O < N < S < P^[150-152]。并且同时含有共轭结构及杂原子N、S的化合物的缓蚀效率要比只含其中一种杂

原子的化合物的缓蚀效率高^[153-154]。

缓蚀剂的缓蚀效率不仅与缓蚀剂本身的结构有关,与介质及基体的性质也紧密相关,还与缓蚀剂的 p 轨道与基体表面原子的 d 轨道相互作用有关。

1.3.6 缓蚀剂评价方法

缓蚀剂产品种类很多、性能各异,缓蚀剂需要在一定的腐蚀介质中使用,才会产生明显的缓蚀效果。因此,在使用某种缓蚀剂产品之前,必须对缓蚀剂产品在指定的腐蚀介质中进行缓蚀性能评定。

1.3.6.1 失重法

失重法是非常经典的方法,是目前使用最广泛的缓蚀剂缓蚀效果的评价方法,实验数据可靠可信,是人们比较容易接受的评定缓蚀剂性能的方法。失重法可以直接得出金属在腐蚀介质中因腐蚀而减少的质量,通过它可以计算出在试验时间内的平均腐蚀速率,然后计算缓蚀剂的缓蚀效率或抑制系数,从而评定缓蚀剂的缓蚀性能^[155-160]。

Amin^[155]等采用失重法研究了琥珀酸对盐酸介质中低碳钢的缓蚀行为,并指出失重法对于测试的缓蚀化合物的缓蚀效率能够提供最可靠的结果,得到的腐蚀数据也是与现场服役条件的测定结果最接近的。Hegazy^[157]等合成了一种新型缓蚀剂,并通过失重测试的方法研究了它在酸性介质中抑制碳钢腐蚀的性能。

由于失重法测得的结果可靠、重现性好,测量方法直接而简便以及人们长期使用已经积累了丰富经验,因而该方法已经成为评定缓蚀剂缓蚀性能的主要方法。失重法的缺点是对腐蚀速率较小的体系(如钢铁在中性或弱碱性低含氧介质中的腐蚀)实验周期较长;试片的加工、磨光、测量尺寸、清洗、吹干、称重等操作相当费时。同时,也只适用于全面腐蚀的测量。

1.3.6.2 电化学方法

电化学测量是一种间接方法,又可以分为极化曲线法^[161-165]、线性极化法^[166-168]、电化学阻抗谱法^[169-173]等。

Karthik^[161]等研究了一种硫脲衍生物对于碳钢的缓蚀行为,极化曲线表明缓蚀剂的加入既能抑制阳极也能抑制阴极反应速率,由此判定出此种缓蚀剂为混合

型缓蚀剂。极化曲线可用于判断缓蚀剂对金属溶解机理的影响,如果加入缓蚀剂后,阳极和阴极区只是出现电流的对应变小,而不是曲线斜率的明显变化,那么可以认为缓蚀剂只是吸附在金属表面的活性点,对金属溶解过程不产生影响。Qu^[163]等探讨了乙二胺四乙酸二钠与苯并三氮唑协同作用时对冷轧钢在盐酸介质中的缓蚀行为,极化曲线测试结果表明这种协同作用是混合型的抵制作用,其中以抵制阳极反应为主。Flitt^[165]等指出并不是所有测试的极化曲线均呈现出线性区,因而提出了一个改进的方法。

线性极化技术是快速测定金属腐蚀速率的一种电化学方法。其优点是快速、灵敏检测金属在腐蚀介质中的腐蚀速率。它适用于任何电解质溶液所构成的腐蚀体系,由于极化电流很小,所以不至于损坏电极表面状态,用一个电极可以作多次连续测量,并适用于现场监控。

线性极化的原理:金属电极在腐蚀介质中,施加一外加电流对其进行极化,使金属(工作)电极的电位在自腐蚀电位附近变化(约±10 mV),此时,施加的电位 ΔE 对应产生 Δi 电流, ΔE 对 Δi 为线性关系。根据斯特恩(Stern)和盖里(Geary)的理论推导,对于活化极化控制的腐蚀体系,极化电阻率与自腐蚀电流密度之间存在如下的关系:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a \times b_c}{2.303(b_a + b_c)} \times \frac{1}{i_c} \quad (1-9)$$

式中, R_p 表示极化电阻率, i_c 表示金属的自腐蚀电流密度, b_a 和 b_c 分别表示常用对数阴、阳极塔菲尔常数。

对于某一个具体的腐蚀体系, b_a 和 b_c 为常数,而 $B = \frac{b_a \times b_c}{2.303(b_a + b_c)}$ 也为常数,

故 R_p 值可写为:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{B}{i_c} \quad (1-10)$$

例如在一些腐蚀介质中,评选缓蚀剂缓蚀性能或者筛选耐蚀金属材料,只要分别测定 R_p 值,就可以相对比较其腐蚀速率的大小,便可选出性能好的缓蚀剂和耐蚀金属材料。

电化学交流阻抗谱是电化学法中重要的研究方法。它是一种暂态、原位电极过程的电化学测试技术,具有测量速度快,对研究对象表面状态影响较小等特点,因此在科研工作中,交流阻抗技术的应用十分广泛。电化学阻抗谱是用小幅度交流信号振动电解池,当高频信号穿过金属和介质之间所形成的界面电容时,可测出体系的介质电阻同时测量电极的交流阻抗,进而计算出电极的电化学参数。

Garcia^[169]等采用电化学阻抗谱结合扫描电镜的方法研究了无机铈盐及有机铈盐对水溶液体系中铝合金的缓蚀作用,电化学阻抗可以用来表征长时间连续浸泡期间的缓蚀作用。Nagiub^[170]等结合电化学阻抗和电化学噪声两种方法探讨了苯并三氮唑等三种有机缓蚀剂对铜在 3% NaCl 溶液中的缓蚀行为,添加苯并三氮唑缓蚀剂时,电化学阻抗和电化学噪声分析得到的结果是一致的。

1.3.7 酸化缓蚀剂发展方向

随着工业和科技技术的进步与发展,酸化缓蚀剂科学技术已经取得了较大的发展,然而仍存在一些不足之处:对油井开采高温的适用性、原料的限制(成本较高)、对环境的友好性及酸化缓蚀剂的理论研究方面仍有不足。因此,酸化缓蚀剂的发展将有以下趋势:

(1) 对生态环境不够成破坏的新型缓蚀剂有效成份:探索从天然植物、动植物中,分离、提取、加工获得新型缓蚀剂有效成分。同时加强人工合成多功能基的低毒或者无毒的有机高分子型缓蚀剂。研究开发脂肪酸、氨基酸、叶酸、葡萄糖酸盐及其衍生物为主的有机缓蚀剂。

(2) 具有多功能效应的缓蚀剂:如开发高温、高浓度盐酸等恶劣条件下使用的酸化缓蚀剂,此外,通过缓蚀剂的复配技术优化配方,获得性能更优的复配缓蚀剂。

(3) 加强酸化缓蚀剂的理论研究:主要包括酸化缓蚀剂的缓蚀机理研究,缓蚀剂之间协同效应的研究,酸化缓蚀剂与其它药剂的配伍性的研究等。运用量子化学理论和分子模拟等先进科学技术解析分子结构与缓蚀效率间的构效对应关系,利用现代先进的分析测试仪器和计算机,从分子和原子水平上研究缓蚀剂分子在金属表面上的行为及作用机理,指导缓蚀剂的研究和开发应用。

1.4 电沉积过电势与 CoNiFe 软磁薄膜生长速率研究现状

随着全球经济的快速发展,传统石化能源的大量消耗使全球面临着严重的能源危机,世界各国开始注重于新能源的开发与利用,太阳能以其资源丰富,无污染、可再生等众多优点成为最具开发潜力的新能源之一。在光伏电站的隔离变压器、驱动变压器、储能电感器、滤波电感、电流传感器等模块中,都要用到软磁材料。CoNiFe 合金由于其较高的磁感应强度而受到人们重视。

1979 年 IBM 公司率先研制出了用于磁记录的 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 坡莫合金(它的磁感应强度 B_s 值大约为 1.0 T),接着,研究发现 CoFe 合金具有比坡莫合金更高的磁感应强度。于是,各种 CoFe 基三元甚至四元合金也已经被广泛深入的研究,例如 $\text{CoNiFe}^{[174-177]}$, $\text{CoFeCr}^{[178]}$, $\text{CoFeCu}^{[178]}$, $\text{CoFeB}^{[178]}$, $\text{CoFePd}^{[179]}$, $\text{CoFeP}^{[180]}$ 和 $\text{CoNiFeS}^{[181]}$ 。

1987年,IBM公司在坡莫合金电沉积的基础上,在含有糖精的电沉积液中率先得到了 B_s 为 1.4-1.8 T 的 CoNiFe 软磁合金^[182]。1997年, T.Osaka 课题组首次在含有十二烷基硫酸钠(非含硫基官能团(如糖精和硫脲)添加剂)的电沉积液中,制备除了热稳定性优良、 H_c 小于 2 Oe 而 B_s 高于 2.0 T 的兼具面心立方(fcc)和体心立方(bcc)双重结构的新型 CoNiFe 软磁材料(d 为 10-20 nm),其饱和磁致伸缩系数 λ_s 趋近于零、耐蚀性与坡莫合金相当,但是,其磁各向异性常数 K 值未见报道^[183]。由此可见目前国内外主要采用电沉积的方法制备得到 CoNiFe 软磁合金材料。然而,在合金薄膜的电沉积过程中,尚未有文献对 CoNiFe 薄膜的电沉积机理,特别是其阴极沉积过电位与生长速率之间关系的研究和报道。

1.5 本课题研究的意义及论文的主要内容

金属腐蚀给经济建设和人民生活带来了巨大的经济损失和危害。目前防止金属腐蚀的主要方法包括正确选用耐腐蚀材料、腐蚀环境的控制(包括缓蚀剂)、电化学保护、表面涂覆层保护以及合理的防腐蚀设计。其中,涂层和缓蚀剂保护是最有效、最经济、应用最普遍的两种方法。因此,筛选不同工况条件下的最优涂层、研究开发新型高效缓蚀剂产品及其应用技术、探讨其缓蚀作用机理,不仅可以减轻因腐蚀带来的损失,保护环境和资源,而且对于国民经济可持续发展具

有十分重要的意义。

电(化学)沉积技术可以通过电极电势的调控和电化学体系的选择来调控镀层的组成、结构及性能,是最具发展前景的技术之一。然而,迄今为止,关于电沉积的电极电势与镀层生长速率之间关系的理论模型尚未见文献报道。因此,建立并验证电沉积的电极电势与镀层生长速率之间关系的理论模型研究具有重要意义。

本论文分为两部分,第一部分“防护性膜层的研究”得到了中石化塔河油田项目(GY-KY2009-16)的资助,第二部分“磁性膜层的研究”得到了国家自然科学基金(50741005)的资助。论文的研究内容主要包括:油气田涂料覆盖层防蚀效果评价,基于亚麻籽油的咪唑啉酸化缓蚀剂的制备、表征及其缓蚀行为研究,铜基苯并三氮唑缓蚀剂的表征及其缓蚀行为研究,沉积过电势与 CoNiFe 薄膜生长速率的关系模型研究。

本章参考文献

- [1] 王菁, 师华, 于一川, 岳文华, 无溶剂液体环氧涂层耐磨性的研究, 上海涂料, 2011, 49(9) 21-24
- [2] 喻林, 程珏, 热固性树脂, 新工艺合成低黏度双酚 A 型液态环氧树脂, 2010, 25(3) 31-34
- [3] 庄宏清, 提高液体环氧树脂主要性能的方法探讨, 热固性树脂, 2008, 23(4) 30-32
- [4] 范亚平, 任天斌, 黄艳霞, 朱立华, 顾国芳, 任杰, 水性环氧树脂涂料及其固化机理的研究, 涂料工业, 2006, 36(7) 17-20
- [5] 陶永忠, 陈铤, 顾国芳, I 型水性环氧树脂固化剂及其涂料性能, 建筑材料学报, 2000, 3(4) 349-354
- [6] V.B. Mišković-Stanković, J.B. Zotović, Z. Kačarević-Popović, M.D. Maksimović, Corrosion behavior of epoxy coatings electrodeposited on steel electrochemically modified by Zn-Ni alloy, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 4269-4277
- [7] J.B. Bajat, V.B. Mišković-Stanković, Z. Kačarević-Popović, Electrochemical and sorption characteristics and thermal stability of epoxy coatings electrodeposited on steel modified by Zn-Co alloy, *Progress in Organic Coatings*, 45(2002) 379-387
- [8] V.B. Mišković-Stanković, M.D. Maksimović, Z. Kačarević-Popović, J.B. Zotović, The sorption characteristics and thermal stability of epoxy coatings electrodeposited on steel and steel electrochemically modified by Fe-P alloys, *Progress in Organic Coatings*, 33(1998) 68-75
- [9] 乔军平, 钢质管道内外环氧粉末喷涂一次成型新工艺, 油气储运, 2009, 28(7) 76-78
- [10] 骆素珍, 郑玉贵, 李劲, 李京, 姚治铭, 柯伟, 环氧粉末涂层的抗冲蚀性能, 材料研究学报, 2000, 14(5) 517-523
- [11] 代孟元, 童乃斌, 潘向东, 郑德宝, 汪鹏, 孙毅, 三层聚乙烯防腐涂层和双层熔结环拉粉末涂层防护性能比较, 第五届全国腐蚀大会论文集, 2009, 1-9
- [12] 孙成, 李洪锡, 高立群, 周晓晔, 韩恩厚, 一种环氧粉末涂层的土壤腐蚀

- 研究, 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(6) 330-332
- [13] H.J. Yu, L. Wang, Q. Shi, G.H. Jiang, Z.R. Zhao, X.C. Dong, Study on nano-CaCO₃ modified epoxy powder coatings, Progress in Organic Coatings, 55(2006) 296-300
- [14] H.F. Wang, W.J. Han, H.B. Tian, Y.M. Wang, The preparation and properties of glass powder reinforced epoxy resin, Materials Letters, 59(2005) 94-99
- [15] Y.J. Zhai, Z.C. Wang, W. Huang, J.J. Huang, Y.Y. Wang, Y.Q. Zhao, Improved mechanical properties of epoxy reinforced by low content nanodiamond powder, Materials Science and Engineering A, 528(2011)7295-7300
- [16] D. Piazza, N.P. Lorandi, C.I. Pasqualm L.C. Scienza, A.J. Zattera, Influence of a microcomposite and a nanocomposite on the properties of an epoxy-based powder coating, Materials Science and Engineering A, 528(2011)6769-6775
- [17] 陈建斌, 王武生, 曾俊, 王爱东, 亚麻油改性水性聚氨酯涂料, 涂料工业, 2006, 36(6) 33-36
- [18] 顾国芳, 柳丽君, 李晓明, 水性聚氨酯涂料的合成, 建筑材料学报, 2002, 5(2) 160-165
- [19] 方冉, 耿志远, 张兴辉, 高敬民, 陈延辉, 梁义芳, 双组分高固体丙烯酸聚氨酯涂料的研究, 涂料工业, 2005, 35(1) 7-11
- [20] 李晓云, 姚建春, 孙振荣, 李万捷, 单组分热固化聚氨酯涂料的合成及性能研究, 聚氨酯工业, 2012, 27(4) 24-26
- [21] 剂斌, 李瑛, 林海潮, 曹楚南, 丙烯酸聚氨酯涂料防腐性能研究, 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(2) 89-91
- [22] Y.F. Zhu, J.P. Xiong, Y.M. Tang, Y. Zuo, EIS study on failure process of two polyurethane composite coatings, Progress in Organic Coatings, 69(2010) 7-11
- [23] D.E. Fiori, Two-component water reducible polyurethane coatings, Progress in Organic Coatings, 32(1997) 65-71
- [24] T.S. Velayutham, W.H. Abd Majid, A.B. Ahmad, G.Y. Kang, S.N. Gan, Synthesis and characterization of polyurethane coatings derived from polyols synthesized with glycerol, phthalic anhydride and oleic acid, Progress in Organic Coatings, 66(2009)

367-371

- [25] 张利, 吴庆余, 魏铭, 何松林, 李淑柱, 醇溶性无机富锌涂料及其电化学反应的研究, 涂料工业, 2002, 32(8) 6-7
- [26] 李焱, 富锌涂料的研究及进展动态, 上海涂料, 2009, 47(1) 36-38
- [27] 杨振波, 杨忠林, 郭万生, 宋广成, 鳞片状富锌涂层耐蚀机理的研究, 中国涂料, 2006, 21(1) 19-20
- [28] 于晓辉, 朱晓去, 郭忠诚, 龙晋明, 鳞片状锌基环氧富锌重防腐涂料的研制, 表面技术, 2005, 34(1) 53-55
- [29] 王盼, 杨巧, 陈小媛, 钠水玻璃富锌涂料固化机理的探讨, 应用化工, 2007, 36(11) 1076-1080
- [30] H. Marchebois, S. Joiret, C. Savall, J. Bernard, S. Touzain, Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and Raman spectroscopy, Surface and Coatings Technology, 157(2002) 151-161
- [31] H. Marchebois, C. Savall, J. Bernard, S. Touzain, Electrochemical behavior of zinc-rich powder coatings in artificial sea water, Electrochimica Acta, 49(2004) 2945-2954
- [32] H. Marchebois, S. Touzain, S. Joiret, J. Bernard, C. Savall, Zinc-rich powder coatings corrosion in sea water: influence of conductive pigments, Progress in Organic Coatings, 45(2002) 415-421
- [33] W.B. Chen, Peter Chen, H.Y. Chen, Jack Wu, W.T. Tsai, Development of Al-containing zinc-rich paints for corrosion resistance, Applied Surface Science, 187(2002) 154-164
- [34] H.W. Shi, F.C. Liu, E.H. Han, The corrosion behavior of zinc-rich paints on steel: influence of simulated salts deposition in on offshore at mosphere at the steel/paint interface, Surface and Coatings Technology, 205(2011) 4532-4539
- [35] 杨骁, 成品油储罐内涂层技术, 石油化工腐蚀与防护, 2001, 18(2) 43-45
- [36] 付丽萍, 成品油储罐内涂层技术分析与应用, 沧州师范专科学校学报, 2005, 21(3) 68-69
- [37] 刘剑锋, 卢鹁, 李晨光, 孙伟华, 抗高热流防静电涂层性能, 宇航材料工艺,

2011, 41(5) 60-62

[38] 宋广成, 石油罐防静电涂料应用概述, 石油化工安全环保技术, 2010, 26(6) 39-42

[39] N.A. Dahoudi, H. Bisht, C. Gobbert, T. Krajewski, M.A. Aegerter, Transparent conducting, anti-static and anti-static-anti-glare coatings on plastic substrate, *Thin Solid Films*, 392(2001) 299-304

[40] 金鼎铭, 曾琛, 杨世元, 张立基, 竺栋荣, 段宏义, 单因素轮换法在聚丙烯涂层树脂研发中的应用, 石化技术与应用, 2006, 24(1) 14-16

[41] 宗少彬, 石荣满, 林志伟, 埋地钢管外防腐复合涂层的生产工艺, 工业涂装, 2006, 9(8) 31-34

[42] 高晓静, 聂旋, 失水山梨醇脂酸酯对聚丙烯透光率的影响, 包装学报, 2012(4) 1-4

[43] 陈亚萍, 余自力, 倪海鹰, 李祝, 欧阳国海, 宋之敏, 有机物涂覆金属表面疏水性探讨, 塑料工业, 2009, 37(2) 67-70

[44] G.P. Guidetti, G.L. Rigosi, R. Marzola, The use of polypropylene in pipeline coatings, *Progress in Organic Coatings*, 27(1996) 79-85

[45] 孙晶, 廖有为, 周庆军, 李维绪, 李健, 低温管道改性聚脲补口涂料的研制, 上海涂料, 2008, 46(6) 1-3

[46] 廖有为, 车轶才, 赵舒超, 曹树印, 贺光辉, 聚脲弹性涂料在皮卡车车厢内表面的应用, 材料保护, 2004, 37(2) 59-61

[47] 董玉婷, 聚脲防腐涂料概述, 上海涂料, 2006, 44(10) 22-24

[48] 李荣光, 刘明辉, 汤兵, 高强, 聚脲涂层的耐阴极剥离性能研究, 油气储运, 2008, 27(3) 33-35

[49] 刘明辉, 李志勇, 阿拉坦夫, 刘敬童, 聚脲涂料喷涂设备及工艺, 管道技术与设备, 2012(1) 35-37

[50] 梁根选, 王琪, 王惠, 聚脲涂料在埋地钢制管道防腐及补口中的应用探索, 焊管, 2009, 32(10) 30-32

[51] 刘小平, 郑超, 聚脲涂料在长输管道上应用的可能性, 涂料技术与文摘, 2011(11) 28-31

- [52] 杨惠康, 张力, 石光, 可 UV 固化的超支化聚脲涂料的合成, 广东化工, 2009, 36(9) 104-105
- [53] 马晓燕, 贺军会, 王军委, 贾虎昌, 贺少鹏, 宋朝辉, 纳米改性聚脲涂料的研制与施工应用, 中国涂料, 2012, 27(12) 26-30
- [54] 廖有为, 曹树印, 钟萍, 李健, 雷磊, 喷涂聚脲涂料在混凝土结构表面保护领域的应用研究, 上海涂料, 2008, 46(8) 22-25
- [55] H. Ni, W.J. Simonsick Jr, A.D. Skaja, J.P. Williams, M.D. Soucek, Polyurea/polysiloxane creamer coatings, Progress in Organic Coatings, 38(2000) 97-110
- [56] H.A. Toutanji, H. Choi, D. Wong, J.A. Gilbert, D.J. Alldredge, Applying a polyurea coating to high-performance organic cementitious materials, Construction and Building Materials, 38(2013) 1170-1179
- [57] D. Fragiadakis, R. Gamache, R.B. Bogoslovov, C.M. Roland, Segmental dynamics of polyurea: Effect of stoichiometry, Polymer, 51(2010) 178-184
- [58] 王巍, 薛富津, 钛纳米聚合物涂料在酸性水罐的应用, 管道技术与设备, 2005(1) 26-28
- [59] 王巍, 钛纳米聚合物涂料在炼油厂设备防腐蚀中的应用, 石油化工设备技术, 2007, 28(2) 34-37
- [60] W.S. Tait, K.A. Handrich, S.W. Tait, J.W. Martin, Electrochemical Impedance Analysis and Interpretation. ASTM STP 1188
- [61] J.R. Scully, D.C. Silverman, M.W. Kendig (Philadelphia, PA: ASTM.1993): 428
- [62] H. Leidheiser, Electrical and electrochemical measurements as predictors of corrosion at the metal-organic coating interface, Progress in Organic Coatings, 7(1979) 79-104
- [63] R. Scully, Electrochemical Impedance of organic coated steel: correlation of impedance parameters with long-term coating deterioration, Journal of Electrochemical Society, 136(1989) 979-990
- [64] Potvin, E. Brossard, L. Larochelle, G, Corrosion protective performances of commercial low-VOC expoy/urethane coatings on hot-rolled 1010 mild steel,

Progress in Organic Coatings, 31(1997) 363-373

[65] F. Deflorian, L. Fedrizzi, D. Lenti, P.L. Bonora, On the corrosion protection properties of fluoropolymer coatings, Progress in Organic Coatings, 22(1993) 39-63

[66] I. Thompson and D. Campbell, Corrosion Science, 36(1994) 187-198

[67] J. Kittel, N. Celati, M. Keddamb, H. Takenouti, Influence of the coating-substrate interactions on the corrosion protection: characterization by impedance spectroscopy of the inner and outer parts of a coating, Progress in Organic Coatings, 46(2003) 135-147

[68] U. Reknens, M. Kalnins. Evaluation of the protective properties of organic coatings by using tape and blistering tests, Progress in Organic Coatings, 38(2000) 35-42

[69] F. Deflorian, L. Fedrizzi, P. L. Bonora, Influence of the photo-oxidative degradation on the water barrier and corrosion protection properties of polyester paints, Corrosion Science, 38(1996) 1697-1708

[70] K.M. Yin, H.Z. Wu, Electrochemical impedance study of the degradation of organic-coated copper, Surface and Coatings Technology, 106(1998) 167-173

[71] T. Pajkossy, Impedance of rough capacitive electrodes, Journal of Electroanalytical Chemistry, 364(1994) 111-125

[72] D.M. Brasher, A.H. Kingsbury, Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake, Journal of Applied Chemistry, 4(1954) 62-69

[73] H. Yasuda, Q.S. Yu, M. Chen, Interfacial factors in corrosion protection: an EIS study of model systems, Progress in Organic Coatings, 41(2001) 273-279

[74] G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation, Electrochimica Acta, 45(2000) 2515-2533

[75] L. Fedrizzi, F.J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, R. Di Maggio. The use of electrochemical techniques to study the corrosion behavior of organic coatings on

- steel pretreated with sol-gel zirconia films, *Electrochimica Acta*, 46(2001) 3715-3724
- [76] J.E.G. Gonzalez and J.C. Mirza Rosca, Determination of the adhesion properties of an alkyd pigmented coating by electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 13(1999) 379-388
- [77] F. Mansfeld, C.H. Tsai, Determination of coating deterioration with EIS: Basic relationships, *Corrosion*, 47(1991) 958-963
- [78] F. Deflorian, L.Fedrizzi, and S.Rossi, Degradation of protective organic coatings after cupping test, *Corrosion*, 55(1999) 1003-1011
- [79] W. K. Loh, A. D. Crocombe, M. M. Abdelwahab, J. F. Watts and I. A. Ashcroft, The effect of moisture on the failure locus and fracture energy of an epoxy-steel interface, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16(2002) 1407-1429
- [80] D. L.Oliveira, C. Fernandes, J.C.S.Ferreira, EIS on plasma-polymerised coatings used as pre-treatment for aluminium alloys, *Electrochimica Acta*, 47(2002) 2253-2258
- [81] F. Deflorian, L. Fedrizzi, Adhesion characterization of protective organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 13(1999) 629-645
- [82] S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari, A new corrosion protection coating with polyaniline-TiO₂, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 2068-2074
- [83] J.B. Bajat, V.B. Midkovic-Stankovic, J.P. Popic, D.M. Drazic, Adhesion characteristics and corrosion stability of epoxy coatings electrodeposited on phosphated hot-dip galvanized steel, *Progress in Organic Coatings*, 63(2008) 201-208
- [84] F. Deflorian, S. Rossi, An EIS study of ion diffusion through organic coatings, *Electrochimica Acta*, 51(2006) 1736-1744
- [85] N. Scharnagl, C. Blawert, W. Dietzel, Corrosion protection of magnesium alloy AZ31 by coating with poly(ether imides) (PEI), *Surface and Coatings Technology*, 203 (2009) 1423-1428
- [86] C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, The role of van der waals forces

and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*,111(1986) 378-390

[87] C.J. van Oss, R.J. Good, Surface tension and the solubility of polymers and biopolymers: the role of polar and apolar interfacial free energies, *Journal of Macromolecular Science: Part A- Chemistry*, 26 (8) (1989) 1183–1203

[88] 王连成, 李明朗, 程万庆, 江国胜, 酸化压裂方法在碳酸盐岩热储层中的应用, *水文地质工程地质*, 2010,5(37) 128-132

[89] 韩演涛, 张永国, 岳翰林, 酸化压裂技术在油气田开发中的现状及应用, *中国石油和化工标准与质量*, 2011,31(11) 175-177

[90] 陈生辉, 酸化压裂的研究现状分析和在现场中的应用, *价值工程*, 2010,29(14)146-147

[91] 刘德新, 邱广敏, 赵修太, 高温酸化缓蚀剂的合成与筛选, *钻采工艺*, 2007,30(4) 119-124

[92] 熊颖, 陈大钧, 张磊, 吴文刚, 王君, 一种咪唑啉类抗高温酸化缓蚀剂的制备与性能评价, *钻采工艺*, 2007,30(4) 141-146

[93] 王宝峰, 胡恩安, 低伤害高温酸化缓蚀剂 AI-811 的开发及机理, *腐蚀科学与防护技术*, 2001,13(5) 294-296.

[94] 于洪江, 李善建, 一种低毒酸化缓蚀剂的研制, *腐蚀与防护*, 2005,26(11) 161-163

[95] 张贵才, 刘静静, 王涛, 阳离子型高温酸化缓蚀剂的合成, *油气地质与采收率*, 2006,13(3) 85-87

[96] 李谦定, 王京光, 于洪江, 周佩, 一种新型高效油气井酸化缓蚀剂的研制, *天然气工业*, 2008,28(2) 96-98

[97] Be Miller J.N, *Industrial Gums [M]*, New York: Academic, 1993, 234-237

[98] Mazza. G, Biliaderis.C. G, Functional properties of flax seed mucilage, *Jouranal of Food Science*, 54(1989) 1302-1305

[99] 吴艳霞, 亚麻籽及亚麻籽油, *陕西粮油科技*, 1994, (2) 22-23

[100] 陈海华, 许时婴, 王璋, 亚麻籽胶的研究进展与应用, *食品与发酵工业*,

2002, (9):64-68

- [101] 陈海华, 亚麻籽的营养成分及开发利用, 中国油脂, 2004,29(6) 72-75
- [102] 王钦文, 亚麻油质量分析报告, 中国油脂, 1986,11(5) 14-20
- [103] 郭忠贤, 赵毅, 苏占明, 赵萍, 亚麻籽油的开发利用, 农产品加工.学刊, 2005(4) 74-75
- [104] Patrick Muturi, Danqing Wang, Stoil Dirlikov, Epoxidized vegetable oils as reactive diluents. Comparison of vernonia, epoxidized soybean and epoxidized linseed oils, *Progress in organic coatings*, 25(1994) 85-94
- [105] W.S. Araujo, I.C.P. Margarit, O.R. Mattos, F.L. Fragata, Corrosion aspects of alkyd paints modified with linseed and soy oils, *Electrochimica Acta*, 55(2010) 6204-6211
- [106] P.P. Kundu, R.C. Larock, Effect of drying catalysts on the properties of thermal copolymers from conjugated linseed oil-styrene-divinylbenzene, *Progress in Organic Coatings*, 65(2009) 10-18
- [107] Vinay Sharma, J.S. Banait, P.P. Kundu, Spectroscopic characterization of linseed oil based polymer nano-composites, *Polymer Testing*, 27(2008) 916-923.
- [108] C. Suryanarayana, K. Chowdoji Rao, Dharendra Kumar, Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings, *Progress in Organic Coatings*, 63(2008) 72-78
- [109] Manawwer Alam, S.M. Ashraf, Sharif Ahmad, Pyridine-poly(urethane ester amide) coatings from linseed oil, *Journal of Polymer Research*, 15(2008) 343-350
- [110] E. Sharmin, M.S. Alam, R.K. Philip, S. Ahmad, Linseed amide diol/DGEBA epoxy blends for coating applications: Preparation, characterization, ageing studies and coating properties, *Progress in Organic Coatings*, 67(2010) 170-179
- [111] S. Ahmad, F. Naqvi, K.L. Verma, S. Yadav, Studies on a newly developed linseed oil-based alumina-filled polyesteramide anticorrosive coating, *Journal of Applied Polymer Science*, 72(1999) 1679-1687
- [112] Zhengang Zong, Jianyun He, Mark D. Soucek, UV-curable organic- inorganic hybrid films based on epoxy/norbornene linseed oils, *Progress in Organic Coatings*,

53(2005) 83-90

[113] N. Boquillon, C. Fringant, Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners, *Polymer*, 41(2000) 8603-8613

[114] 吴荫顺, 郑家燊, 电化学保护和缓蚀剂应用技术, 北京: 化学工业出版社, 2005

[115] 袁郎白, 李向红, 木冠南, 正丁胺和硝酸钠对铝的缓蚀协同效应, *清洗世界*, 2004,20(7) 6-8

[116] 袁郎白, 刘晓轩, 李向红, 木冠南, 盐酸介质中十二烷基磺酸钠和硝酸钠对铝的缓蚀协同效应, *腐蚀与防护*, 2003,24(9) 376-377

[117] 袁郎白, 杨盛春, 李向红, 木冠南, 二正丁胺和硝酸钠在盐酸介质中对铝缓蚀的影响, *云南民族大学学报*, 2004,13(4) 305-307

[118] 李相彪, 何爱江, 胡忠义, 铬酸钾和亚硝酸钠复合阴锈性能研究, *资源开发与市场*, 2010,26(5) 393-394

[119] 匡飞, 王佳, 贾方, 叶仲斌, 亚硝酸钠微胶囊缓蚀剂研究, *腐蚀科学与防护技术*, 2009,21(2) 173-175

[120] 张敏, 吴晋英, 徐会武, 黄长山, 程玉山, 刘荣江, 薛勉, 亚硝酸钠及其复合预膜剂缓蚀性能的评价, *清洗世界*, 2010,26(9) 13-16

[121] 李言涛, 吴茂涛, 姜信德, 李再峰, 羧甲基壳聚糖与其他缓蚀剂的协同缓蚀效能, *装备环境工程*, 2010,7(1) 1-5

[122] 柳松, 钟燕, 蒋荣英, 冯自平, 肖睿, 苯并三氮唑和磷酸钠对锌的协同缓蚀, *华南理工大学学报*, 2011,39(1) 36-40

[123] 张大全, 张万友, 王崑, 周国定, 国内外混凝土钢筋阻锈剂研究进展, *腐蚀与防护*, 2007,28(2) 55-57

[124] 韩成利, 氢氧化钠介质中三聚磷酸钠对铝的缓蚀作用及吸附热, *高师理科学刊*, 2009,29(5) 69-71

[125] 李可彬, 武玉飞, 多元膦酸复合水处理剂的合成, *化学研究与应用*, 2002,14(6) 750-752

[126] 龚利华, 环毅, 钼酸盐水处理缓蚀剂复配研究, *给水排水*, 2006,32(6) 60-63

- [127] 王晓伟, 周柏青, 李芹, 循环冷却水处理中钼酸盐的无机协同缓蚀剂, 工业用水与废水, 2002,33(6) 19-21
- [128] 王昕, 张春丽, 钼酸钠和三乙醇胺对铜的缓蚀作用, 腐蚀科学与防护技术, 2004,16(1) 44-46
- [129] 木冠南, 李向红, 屈庆, 周俊, 稀土铈离子和钼酸钠在盐酸溶液中对冷轧钢的缓蚀协同效应, 化学学报, 2004,62(24) 2386-2390
- [130] 李建梅, 李杨树, 炼钢间冷闭式循环冷却水系统缓蚀剂的应用, 冶金动力, 2012,(2) 58-60
- [131] 李国敏, 李爱魁, 郭兴蓬, 油气田开发中的 CO₂ 腐蚀及防护技术, 腐蚀科学与防护技术, 2004,16(3) 125-128
- [132] 张学元, 余刚, 韩恩厚, 环己胺类气相缓蚀剂对锌在薄层液膜下的缓蚀机理研究, 中国腐蚀与防护学报, 2003,23(3) 175-178
- [133] 刘峥, 刘二喜, 王国瑞, 醇胺类化合物对混凝土钢筋的阻锈作用研究, 全面腐蚀控制, 2007,21(4) 15-19
- [134] 苑权, 李克华, 李立峰, 周珊珊, 谢水祥, 醛酮胺缩合物的合成及缓蚀性能研究, 化工科技, 2004,12(6) 28-31
- [135] J.M. Costa, J.M. Lluch, The use of quantum mechanics calculations for the study of corrosion inhibitors, Corrosion Science, 24(1984) 929-933
- [136] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee, The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media, Corrosion Science, 42(2000) 127-146
- [137] M. Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenee, Corrosion inhibition of mild steel by the new class of inhibitors [2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles] in acidic media, Corrosion Science, 43(2001) 2229-2238
- [138] M.S. Morad, An electrochemical study on the inhibiting action of some organic phosphonium compounds on the corrosion of mild steel in aerated acid solutions, Corrosion Science, 42(2000) 1307-1326
- [139] M. Lagrenee, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss,

Investigation of the inhibitive effect of substituted oxadiazoles on the corrosion of mild steel in HCl medium, *Corrosion Science*, 43(2001) 951-962

[140] 张英菊, 王荣良, 彭乔, 王辉, 含氮杂环季铵盐缓蚀剂在 CO_2 -3% NaCl 溶液体系中的电化学行为, *材料保护*, 2003,36(8) 26-27

[141] 陈言光, 董泽华, 含氮杂环双季铵盐在高温酸性溶液中的缓蚀性能, *腐蚀与防护*, 2007,28(6) 282-285

[142] 陈立庄, 高延敏, 张鑫, 王鹏, 孟祥玲, 1,4-丁炔二醇缓蚀剂在环氧涂层中的缓蚀机理研究, *中国腐蚀与防护学报*, 2006,26(6) 332-335

[143] 张军, 胡松青, 王勇, 郭文跃, 刘金祥, 1-(2-羟乙基)-2-烷基-咪唑啉缓蚀剂缓蚀机理的理论研究, *化学学报*, 2008,22(66) 2469-2475

[144] 陈敏, 司荣, 盖玉娟, 张文钟, 战风涛, 王英, 油酸基咪唑啉类缓蚀剂的合成及其缓蚀性能评价, *石化技术与应用*, 2009,27(2) 127-131

[145] 陈敏, 战风涛, 吕志凤, 司荣, 盖玉娟, 单环咪唑啉衍生物分子结构对其缓蚀性能的影响, *石油学报*, 2010,26(1) 41-44

[146] 于洪江, 王京光, 吴艳, 松香咪唑啉的合成及其缓蚀性能研究, *材料保护*, 2008,41(6) 75-77

[147] 沈长斌, 薛钰芝, 陶晓杰, 杨怀玉, 微胶囊技术制备缓释型咪唑啉类缓蚀剂, *大连铁道学院学报*, 2004,25(1) 89-92

[148] S. Ramesh, S. Rajeswari, Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives, *Electrochimica Acta*. 49(2004) 811-820

[149] 范洪波, 新型缓蚀剂的合成与应用, 北京: 化学工业出版社, 2004

[150] J.G.N. Thomas, in: *Proceedings of the Fifth European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara., Italy, 1980-1981, p. 453

[151] Mohammed A. Amin, Mohammed A. Amin, Q. Mohsen, H.A. Ari. A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids, *Corrosion Science*, 52(2010) 1684-1695

[152] A.Ouchrif , M. Zegmout , B. Hammouti , S. El-Kadiri , A. Ramdani. 1,3-Bis(3-hydroxymethyl-5-methyl-1-pyrazole) propane as corrosion inhibitor for steel in 0.5 M H_2SO_4 solution, *Applied Surface Science*, 252(2005) 339-344

- [153] M.S. Morad, A.M. Kamal El-Dean, 2,2'-Dithiobis (3-cyano-4,6-dimethylpyridine): A new class of acid corrosion inhibitors for mild steel, *Corrosion Science*, 48(2006) 3398–3412
- [154] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, N. Al Himidi, H. Hannache, 2,3-Quinoxalinedione as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, 105(2007) 1–5.
- [155] M.A. Amin, S.S. Abd El-Rehim, E.E.F. El-Sherbini, R.S. Bayoumi, The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution by succinic acid: Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies, *Electrochimica Acta*, 52(2007) 3588-3600
- [156] G.N. Mu, X.H. Li, Inhibition of cold rolled steel corrosion by tween-20 in sulfuric acid: Weight loss, electrochemical and AFM approaches, *Journal of colloid and interface science*, 289(2005) 184-192
- [157] M.A. Hegazy, A.M. Badawi, S.S. Abd El Rehim, W.M. Kamel, Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling, *Corrosion Science*, 69(2013) 110-122
- [158] S.D. Deng, X.H. Li, Inhibition by *Jasminum nudiflorum* Lindl - Leaves extract of the corrosion of aluminium in HCl solution, *Corrosion Science*, 64(2012) 253-262
- [159] X.H. Li, S.D. Deng, H. Fu, Inhibition by tetradecylpyridinium bromide of the corrosion of aluminium in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 53(2011) 1529-1536
- [160] A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, K. Amit, P.V. Rodrigues, Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 51(2009) 2848-2856
- [161] D. Karthik, D. Tamilvendan, G.V. Prabhu, Study on the inhibition of mild steel corrosion by 1,3-bis-(morpholin-4-yl-phenyl-methyl)-thiourea in hydrochloric acid medium, *Journal of Saudi Chemical Society*, In Press
- [162] S.Z. Yao, X.H. Jiang, L.M. Zhou, Y.J. Lv, X.Q. Hu, Corrosion inhibition of

iron in 20% hydrochloric acid by 1,4/1,6 bis(a-octylpyridinium) butane/hexane dibromide, *Materials Chemistry and Physics*, 104(2007) 301-305

[163] Q. Qu, S. Jiang, W. Bai, L. Li, Effect of ethylenediamine tetraacetic acid disodium on the corrosion of cold rolled steel in the presence of benzotriazole in hydrochloric acid, *Electrochimica Acta*, 52(2007) 6811-6820

[164] M. Behpour, N. Mohammadi, Investigation of inhibition properties of aromatic thiol self assembled monolayer for corrosion protection, *Corrosion Science*, 65(2012) 331-339

[165] H.J. Flitt, D.P. Schweinsberg, Evaluation of corrosion rate from polarization curves not exhibiting a Tafel region, *Corrosion Science*, 47(2005) 3034-3052

[166] P. Lowmunkhong, D. Ungthararak, P. Sutthivaiyakit, Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 52(2010) 30-36

[167] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, Effect of cerium ions on corrosion inhibition of PANI for iron in 0.5 M H₂SO₄, *Applied Surface Science*, 253(2006) 432-438

[168] M. Bouklah, A. Ouassini, B. Hammouti, A. El Idrissi, Corrosion inhibition of steel in sulphuric acid by pyrrolidine derivatives, *Applied Surface Science*, 252(2006) 2178-2185

[169] S.J. Garcia, T.A. Markley, J.M.C. Mol, A.E. Hughes, Unravelling the corrosion inhibition mechanisms of bi-functional inhibitors by EIS and SEM-EDS, *Corrosion Science*, 69(2013) 346-358

[170] A. Naglub, F. Mansfeld, Evaluation of corrosion inhibition of brass in chloride media using EIS and ENA, *Corrosion Science*, 34(2001) 2147-2171

[171] A.M. Simoes, J.C.S. Fernandes, Studying phosphate corrosion inhibition at the cut edge of coil coated galvanized steel using the SVET and EIS, *Progress in Organic Coatings*, 69(2010) 219-224

[172] H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, M.G. Hosseini, EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on

- mild steel corrosion in 1 M HCl solution, *Corrosion Science*, 50(2008) 3363-3370
- [173] A. Naglub, F. Mansfeld, Evaluation of microbiologically influenced corrosion inhibition (MICI) with EIS and ENA, *Electrochimica Acta*, 47(2002) 2319-2333
- [174] Y. Zhang, D.G. Ivey, Electroplating of nanocrystalline CoFeNi soft magnetic thin films from a stable citrate-based bath, *Chemistry of Materials*, 16(2004) 1189-1194
- [175] Y.H. Zhang, D.G. Ivey, Characterization of Co-Fe and Co-Fe-Ni soft magnetic films electrodeposited from citrate-stabilized sulfate baths, *Materials Science and Engineering B-Solid*, 140(2007) 15-22
- [176] X.M. Liu, G. Zangari, L.Y. Shen, Electrodeposition of soft, high moment Co-Fe-Ni thin films, *Journal of Applied Physics*, 87(2000) 5410-5412
- [177] H.S. Nam, T. Yokoshima, T. Nakanishi, T. Osaka, Y. Yamazaki, D.N. Lee, Microstructure of electroplated soft magnetic CoNiFe thin films, *Thin Solid Films*, 384(2001) 288-293
- [178] P.C. Andricacos, N. Robertson, Future directions in electroplated materials for thin-film recording heads, *IBM Journal of Research and Development*, 42(1998) 671-680.
- [179] S.R. Brankovic, X.M. Yang, T.J. Klemmer, M. Seigler, Pulse electrodeposition of 2.4 T $\text{Co}_{37}\text{Fe}_{63}$ alloys at nanoscale for magnetic recording application, *IEEE Transaction on Magnetics*, 42(2006) 132-139
- [180] E.E. Kalu, Properties of nanocrystalline electrodeposited CoFeP alloy with low phosphorus content, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(2007) 1145-1156
- [181] M. Takai, K. Hayashi, M. Aoyaki, T. Osaka, Electrochemical preparation of soft magnetic CoNiFeS film with high saturation magnetic flux density and high resistivity, *Journal of Electrochemical Society*, 44(1997) L203-L204
- [182] N.C. Anderson, R.B. Chesnutt, (IBM), US Patent : 4661216, 1987
- [183] Tetsuya Osaka, Madoka Takai, Katsuyoshi Hayashi, Keishi Ohashi, Mikiko Saito and Kazuhiko Yamada, A soft magnetic CoNiFe film with high saturation magnetic flux density and low coercivity, *Nature*, 392(1998) 796-798

第二章 实验内容与测试方法

2.1 实验试剂和试验仪器

2.1.1 试验用化学试剂和规格

本论文试验中所用的主要化学试剂分别列于表2.1和2.2中:

Table 2.1 Materials and standards (I)

试剂名称	纯度	生产厂家
KCl	A.R	国药集团化学试剂有限公司
NaCl	A.R	国药集团化学试剂有限公司
Na ₂ CO ₃	A.R	国药集团化学试剂有限公司
Na ₂ SO ₄	A.R	国药集团化学试剂有限公司
NaOH	A.R	国药集团化学试剂有限公司
CaCl ₂	A.R	国药集团化学试剂有限公司
MgCl ₂	A.R	国药集团化学试剂有限公司
亚麻籽油	A.R	张家口市馨特植物油有限公司
二甲苯	A.R	国药集团化学试剂有限公司
无水甲醇	A.R	国药集团化学试剂有限公司
二乙烯三胺	A.R	国药集团化学试剂有限公司
NH ₂ -CH ₂ CH ₂ -NH-CH ₂ CH ₂ -NH ₂	A.R	国药集团化学试剂有限公司
乙酸乙酯	A.R	国药集团化学试剂有限公司
硫脲	A.R	国药集团化学试剂有限公司
氯化苄	A.R	国药集团化学试剂有限公司
盐酸 HCl	A.R	国药集团化学试剂有限公司
丙酮	A.R	国药集团化学试剂有限公司
圆柱体Q235电极		校内加工
片状Q235电极		自己加工

Table.2.2 Chemicals and standards (II)

试剂名称	纯度	生产厂家
七水合硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 七水	A.R	国药集团化学试剂有限公司
合硫酸钴 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	A.R	上海恒信化学试剂有限公司
六水合硫酸镍 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	A.R	上海勤工化工厂
氯化铵 NH_4Cl	A.R	浙江衢州巨化试剂有限公司
硼酸 H_3BO_3	A.R	太仓美达试剂有限公司
十二烷基硫酸钠 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$	CP	国药集团化学试剂有限公司
抗坏血酸	A.R	汕头市光华化学厂有限公司
四硼酸钠 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	A.R	江苏太仓化工二厂
次亚磷酸钠 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	A.R	太仓美达试剂有限公司

2.1.2 试验用仪器

本章节实验中所用主要仪器见表2.3:

Table 2.3 Main apparatus

仪器名称	型号	生产厂家
磁力搅拌	SZCL-2	杭州瑞佳精密科技仪器有限公司
电化学工作站	CHI660A	上海辰华仪器公司
电化学工作站	PARSTAT2273	Princeton
电热恒温水浴锅	DKS	杭州蓝天化验仪器厂
电子恒速搅拌器	JHS-1	杭州仪表电机有限公司
金相试样抛光机	PG-1	上海金相机械设备有限公司
电子天平	AL104	梅特勒-托利多仪器(上海有限公司)
DT系列电子天平	DT1000	江苏常熟长青仪器仪表厂
精密酸度计	PHS-3C	上海大普仪器有限公司
电化学工作站	IM6e	德国Zahner公司
数控超声波清洗器	KQ-50DB	昆山市超声仪器有限公司
电子恒速搅拌机	JHS-1	杭州仪表电机有限公司

2.2 涂层评价装置

2.2.1 储罐涂层评价试验装置

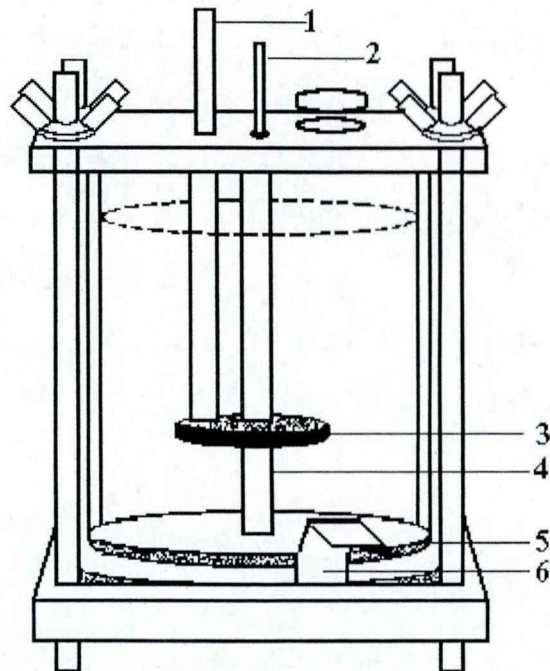


Figure 2.1. Device for coating evaluation at static state. (1-the auxillary electrode wire; 2-the reference electrode wire; 3- auxillary electrode; 4- reference electrode; 5-rubber sealing ring; 6-working electrode)

试验中采用如图 2.1 所示的装置^[1-2]进行涂料的静态评价。将涂有涂层的工作电极置于图中 6 号所示位置, 分别以大面积铂片和饱和甘汞电极作为辅助电极和参比电极进行电化学测试。

2.2.2 管道涂层评价试验装置

在进行涂料的动态评价时, 采用如图 2.2 所示的较复杂的装置, 装置的各个部分详见以下说明, 分为平面图, 切面图以及上、下部分的详细解说图。

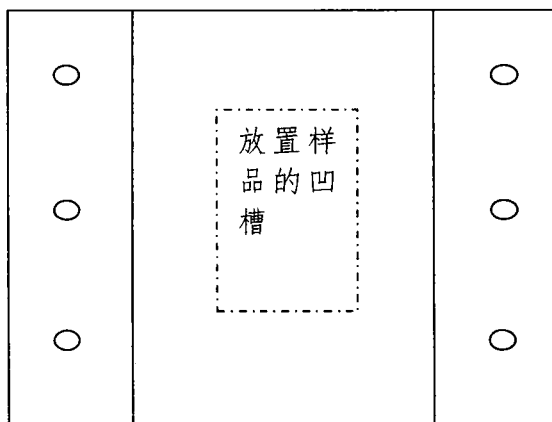


Figure 2.2A right-angle view of the whole device.

整个装置是由聚四氟乙烯材料制成的，耐腐蚀。

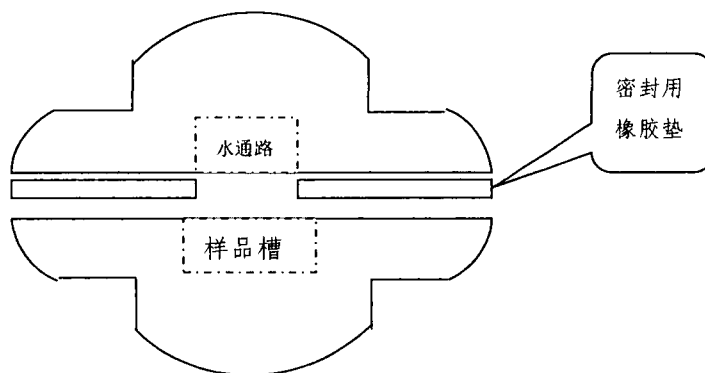


Figure 2.2B planview of the whole device.

装置整体由上、下两部分组成，中间使用橡胶垫密封，防止电解质溶液漏出。

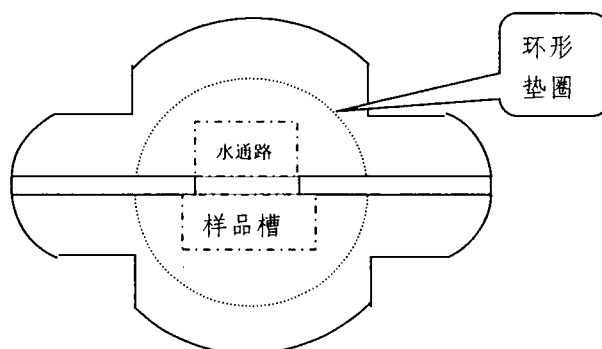


Figure 2.2C detail of the upper half part

其中上半部分开有一小孔，将铂丝电极导于管道内的电解质溶液中导通，进行电

化学测试，与铂丝电极相连的既有辅助电极，还有参比电极。

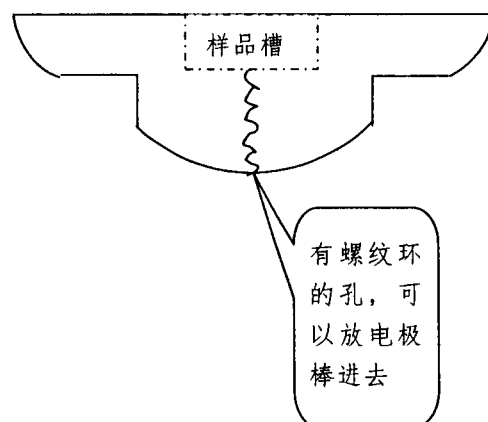


Figure 2.2D detail of the lower half part

下半部分空出一个凹槽，用于放置样品用，其尺寸比样品尺寸稍大，凹槽底下还有一刻有螺纹环的孔，可以将电极棒旋转进去，这样既不会让管道内的电解液漏出来，还可以通过电极棒接通工作电极（钢材基底），方便进行电化学测试。

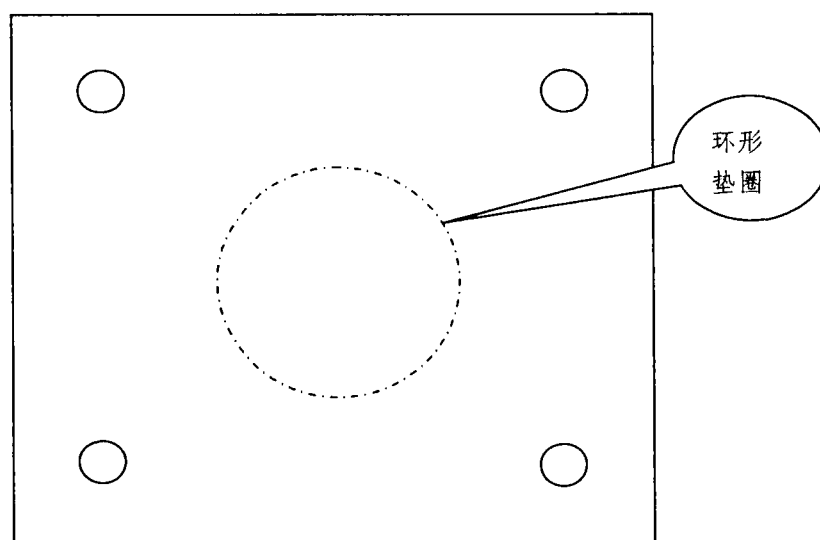


Figure 2.2E Composite of the upper and lower part

将上半部分、下半部分对接，再用螺丝旋紧，即可防止漏液。虚线（环形垫圈）用于与外接管道相连。

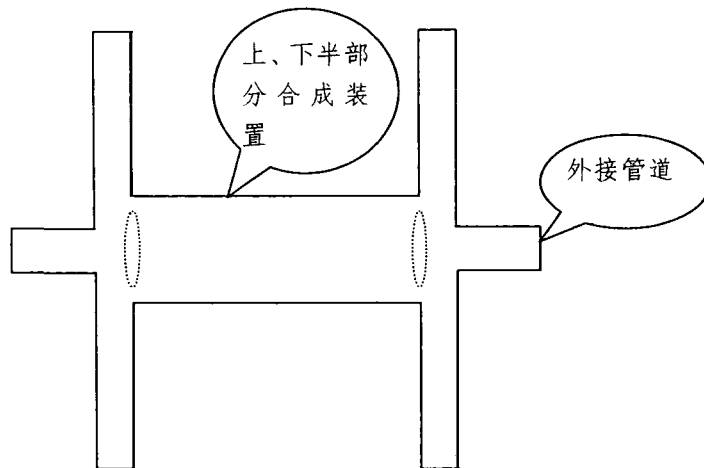


Figure 2.2F Device for coating evaluation in pipelines.

2.3 亚麻籽油酸化缓蚀剂合成与评价

2.3.1 试验前期准备

(1) 测试液的配制：均采用二次蒸馏水配制不同浓度缓蚀剂的测试电解质溶液。失重测试时，盐酸浓度为 20 wt.%，缓蚀剂浓度为 100 mg/l；电化学测试时，盐酸浓度为 1 M，缓蚀剂浓度分别配制为 5 mg/l、10 mg/l、20 mg/l、40 mg/l、60 mg/l、80 mg/l 和 100 mg/l。

(2) 电极前处理：失重测试时，以片状 Q235 钢作为测试电极，实验前以酒精、丙酮除油，干燥后置于干燥器中备用；电化学测试时，以自制的圆柱体 Q235 钢（表观面积为 0.50 cm^2 ）为工作电极、大面积光亮 Pt 片为对电极。实验前，工作电极表面分别经 $3 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m}$ 、 $0.5 \mu\text{m}$ 的碳化硅砂纸打磨，再用 $0.5 \mu\text{m}$ 的金刚石研磨剂于抛光机上抛至镜面，然后用二次蒸馏水冲洗，最后用丙酮擦洗干净，置于干燥器中备用。

2.3.2 失重测试

失重测试前，将置于干燥器中的片状 Q235 钢电极取出，采用分析天平称重至后一次测定的质量与前一次测定的质量差值为 $\pm 0.5 \text{ mg}$ ，记录此时测定的质量。将电极浸泡入含有不同缓蚀剂的 20 wt.% 盐酸溶液中，电解质溶液通过恒温槽恒

定在 60°C，电极浸泡 4 小时后取出称重。失重测试装置图见图 2.3.

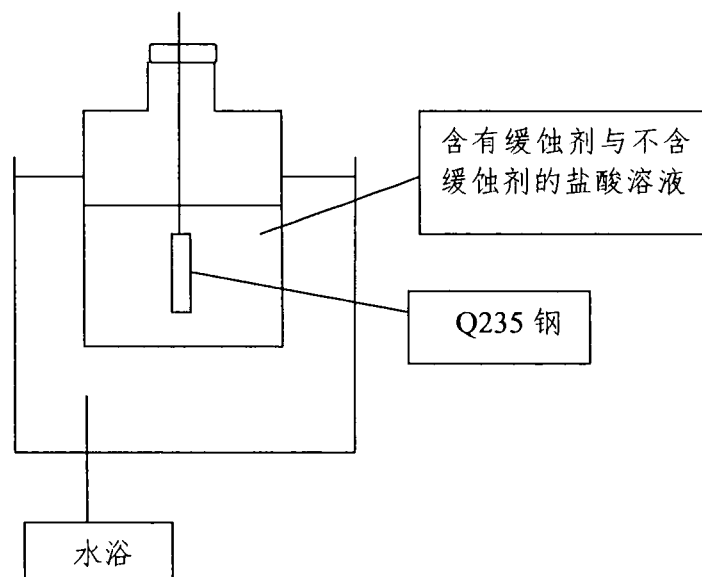


Figure 2.3 Schematically illustration of device used for weight loss tests.

2.3.3 Tafel 测试

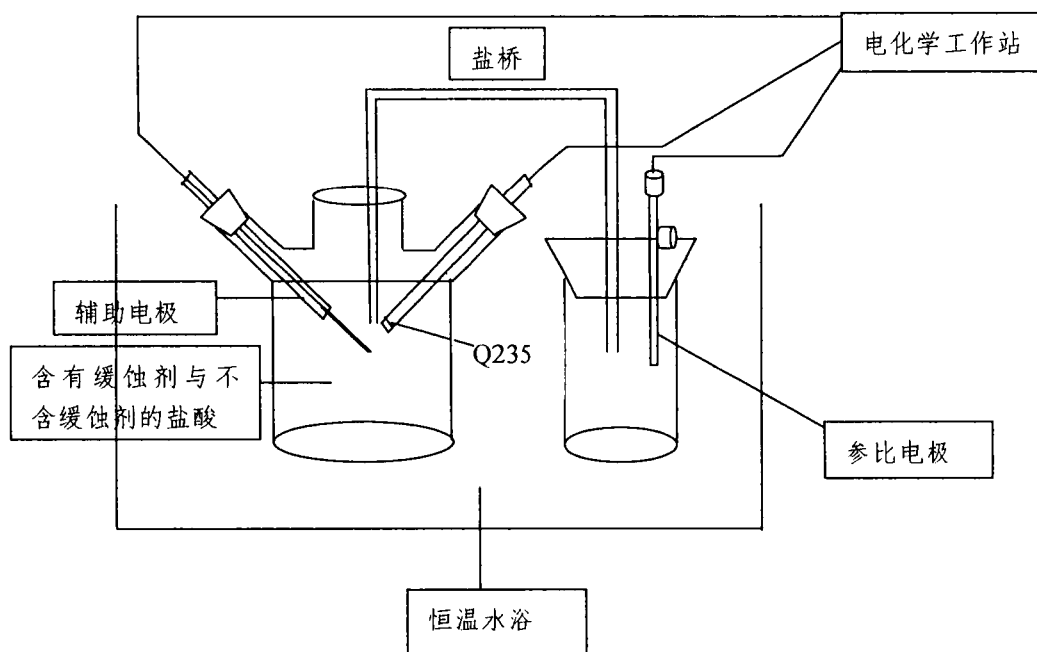


Figure 2.4 Schematically illustration of electrochemical cell used for electrochemical tests.

实验中以上海辰华仪器公司生产的 CHI660A 电化学工作站进行 Tafel 测试。采用三电极体系, 已抛光的 Q235 钢作为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)和大面积 Pt 片分别作为参比电极和辅助电极, 参比电极通过盐桥连接到测试电解液中并尽可能地接近工作电极以降低溶液电阻。测试时, 通过恒温槽恒定测试电解液的温度, 开始测试前, 工作电极在测试电解液中浸泡 1h 至电极表面达到稳定状态。每次试验均重复三次。Tafel 曲线测试所用的电解质溶液为含有不同浓度缓蚀剂的 HCl 溶液。扫描区间是 OCP (开路电位) ± 250 mV, 扫描方向由阴极向阳极, 扫描速率为 1mV/s。电化学 Tafel 测试装置图见图 2.4。

2.3.4 EIS 测试

实验中以美国生产的 PARSTAT 2273 电化学系统进行 EIS 测试。同样采用三电极体系, Q235 钢作为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)和大面积 Pt 片分别作为参比电极和辅助电极。测试时, 通过恒温槽恒定测试电解液的温度, 开始测试前, 工作电极在测试电解液中浸泡 1h 至电极表面达到稳定状态。每次试验均重复三次。EIS 测试所用的电解质溶液为含有不同浓度缓蚀剂的 HCl 溶液。扰动振幅为 5 mV, 频率区间为 100k - 10m Hz 扫描由高频向低频方向进行。EIS 测试装置图与 Tafel 测试装置图类似, 仅将 CHI660 电化学工作站换成 PARSTAT 2273 高级电化学系统。

2.3.5 扫描电子显微镜(SEM)测试

采用日本日立公司的场发射扫描电子显微镜 (Hitachi S-4800) 对经过缓蚀剂处理与未添加缓蚀剂的 Q235 钢进行表面形貌的观察。

2.4 铜基苯并三氮唑缓蚀剂缓蚀行为的研究

苯并三氮唑在铜电极表面的吸附主要采用电化学阻抗(EIS)、红外掠角反射以及紫外吸收光谱的方法。使用原子力显微镜观察苯并三氮唑在铜电极表面所形成的吸附膜的三维相结构。

2.4.1 EIS 测试

以美国生产的 PARSTAT 2273 高级电化学系统进行 EIS 测试。同样采用三电极体系,抛光后的铜电极作为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)和大面积 Pt 片分别作为参比电极和辅助电极。测试时,通过恒温槽恒定测试电解液的温度,开始测试前,电解质溶液通氮气 1h,工作电极在测试电解液中浸泡 2h 至电极表面达到稳定状态。每次试验均重复三次。EIS 测试所用的电解质溶液为含有不同浓度苯并三氮唑的 0.1 M NaCl 溶液。扰动振幅为 10 mV,频率区间为 100k - 10m Hz 扫描由高频向低频方向进行。EIS 测试装置图与图 2.4 类似。

2.4.2 原子力显微镜测试

苯并三氮唑在铜电极表面吸附不同时间后,分别取出通过原子力显微镜 (SPA400, Japan)采用轻敲模式测定铜电极表面相图,用于研究吸附时间与表面覆盖度的关系。

2.4.3 红外测试

采用美国尼高力仪器公司的傅立叶变换红外光谱仪(Nexus670, NICOLET)对铜电极表面进行红外表征,扫描波长范围为 400 cm^{-1} 到 4000 cm^{-1} 。

铜电极在含苯并三氮唑的电解质溶液中浸泡不同时间后取出进行红外掠角反射测试,用于分析苯并三氮唑与铜电极表面的使用机理。

2.4.4 紫外吸收光谱测试

使用上海欣茂仪器有限公司的紫外吸收光谱(UV-7502 PC)对苯并三氮唑进行紫外吸收测试。

首先测定不同浓度时苯并三氮唑的紫外吸收值,建立浓度与紫外吸收值间的函数关系。将铜电极浸泡入含苯并三氮唑的电解质溶液中,间隔一定时间测定溶液中苯并三氮唑的紫外吸收光谱,通过紫外吸收值与浓度的关系判断铜电极表面苯并三氮唑的吸附量,从而研究其吸附动力学。

2.5 沉积过电势与镀层生长速率之间关系的理论模型研究

首先从电极过程动力学导出了沉积过电势与薄膜生长速率之间关系的理论方程；然后，基于 CoNiFe 软磁薄膜在黄铜基底上的电沉积电化学阻抗（EIS）参数检验理论方程的正确性。

本章参考文献

- [1] S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari, A new corrosion protection coating with polyaniline-TiO₂ composite for steel, *Electrochimica Acta*, 52(2007) 2068-2074
- [2] Masayuki Itagaki, Akira Ono, Kunihiro Watanabe, Hideki Katayama, Kazuhiko Noda, Analysis on organic film degradation by dynamic impedance measurements, *Corrosion Science*, 48(2006) 3802-3811

第三章 塔河油田涂料覆盖层防蚀效果评价

3.1 引言

通过前期现场调研,总结出目前油气田领域常用的几种涂层后,本章主要采用电化学方法结合热重分析等手段研究这几种常用涂层的耐腐蚀性能、热稳定性、耐磨性、及其与钢铁间的结合力等物理性能,为筛选适合塔河油田具体环境的涂层提供试验依据。

3.2 实验部分

不同型号的钢材基底涂覆涂层前使用粗砂纸打磨,至表面无明显锈斑。再用丙酮除油后置于干燥器中备用。

实验中所使用的电解质溶液均为分析纯试剂和二次蒸馏水配制。电化学测试采用三电极体系,以不同种类的钢材作为工作电极,大面积光亮 Pt 片作为辅助电极。静态测试时以饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,饱和 KCl 琼脂盐桥沟通参比电极和工作电极浸泡的电解质溶液;动态测试时以 Pt 丝作为假参比电极。实验过程中采用恒温水浴槽控制测试温度。如未特别说明,本章测试中所有的电位均相对于 SCE。

电化学测试之前,工作电极在溶液中稳定 20 min,每次试验至少重复三次,保证重现性。

3.2.1 涂层涂覆

涂层涂覆分别采用刷涂和喷涂工艺。刷涂时,将涂料组分(一般为双组份)按比例混合好,用刷子均匀地刷涂在钢材基底表面。喷涂时,将涂料组分(一般为双组份)混合好,使用喷枪均匀地喷涂在钢材基底表面;部分喷涂涂层样品为外协加工。待涂层实干后进行涂层性能评价。

内涂层评价时,进行刷涂实验的涂层种类如下:

- (1) H06-4环氧富锌底漆 + H52-1环氧云铁中间漆 + BS52-2聚氨酯面漆
- (2) 环氧富锌底漆 + 高固含量聚氨酯面漆

- (3) PH52-1弹性网络重防腐涂料底漆 + PH52-1弹性网络重防腐涂料面漆
- (4) PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料面漆
- (5) 100%高固含量环氧涂料
- (6) 聚氨酯绿色涂料
- (7) 聚脲涂料

喷涂评价的内涂层种类如下:

- (1) H06-4环氧富锌底漆 + H52-1环氧云铁中间漆 + BS52-2聚氨酯面漆
- (2) 环氧富锌底漆 + 高固含量聚氨酯面漆
- (3) PH52-1弹性网络重防腐涂料底漆 + PH52-1弹性网络重防腐涂料面漆
- (4) PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料面漆

进行外涂层评价时, 进行刷涂实验的外涂层种类如下:

- (1) H06-4环氧富锌底漆 + H52-1环氧云铁中间漆 + BS52-2聚氨酯面漆
- (2) 环氧富锌底漆 + 高固含量聚氨酯面漆
- (3) H06-4环氧富锌底漆 + HS52-1厚浆环氧煤沥青涂料面漆
- (4) 100%高固含量环氧涂料
- (5) 聚氨酯绿色涂料
- (6) HS52-1厚浆环氧煤沥青涂料底漆 + HS52-1厚浆环氧煤沥青涂料面漆

外涂层中, HS52-1厚浆环氧煤沥青涂料底漆及HS52-1厚浆环氧煤沥青涂料面漆粘度均比较大, 极易堵塞喷枪, 因此无法进行喷涂实验。

喷涂的外涂层种类如下:

- (7) H06-4环氧富锌底漆 + H52-1环氧云铁中间漆 + BS52-2聚氨酯面漆
- (8) 环氧富锌底漆 + 高固含量聚氨酯面漆

3.2.2 热稳定性测试及厚度测定

在干燥的涂层上刮下少许涂层, 制成粉末状, 进行热重测试。

涂层厚度通过涂层厚度测试仪测定。

3.2.3 极化曲线测试

使用上海辰华仪器公司生产的CHI660A电化学工作站进行极化曲线测试。极化曲线测试电位窗口为开路电位 $E_{ocp}-250\text{ mV}$ — $E_{ocp}+1200\text{ mV}$, 扫描方向由阴极往阳极方向进行, 扫描速率为 1 mV/s , 分别对不同钢材基底及不同种类涂层

进行极化测试。

3.2.4 电化学阻抗测试

使用 PARSTAT 2273 电化学系统进行电化学阻抗测试。测试频率范围是 100KHz-0.01Hz, 扫描方向由高频至低频, 扰动信号是幅值为 20 mV 的正弦交流电位。

得到实验原始数据后, 通过 Z-view 软件拟合可得到涂层电阻和涂层电容, 经数据处理后可得到单位面积单位厚度涂层电阻和单位面积单位厚度涂层电容。

3.3 结果与讨论

3.3.1 油气田腐蚀性介质调研

3.3.1.1 油气田生产流程调研

中石化西北分公司油气田系统分为塔河油田和雅克拉气田两大区块。对于塔河油田区块, 其又分为: 单井管线 (16Mn 钢)、原油集输管线 (L290 和 L360 钢)、天然气分离设备 (20G 钢)、原油贮存设备 (Q235 钢)、污水贮存设备 (Q235 钢) 和污水运输管线 (20#钢); 对于雅克拉气田区块, 其又分为: 单井管线 (16Mn 钢)、天然气设备 (20G 钢)、污水贮存设备 (Q235 钢) 和污水运输管线 (20#钢) 等。因此, 油气田的常规工况可分为储罐工况及管线工况。

3.3.1.2 内涂层腐蚀因素调研

为了弄清内涂层试验的条件, 必须对内涂层实际使用环境进行调查。共对一区、四区、十区、一号联合站、西达里亚及三号联合站等区块的生产系统的油、水进行了采样分析, 检测内容主要为上述系统中的腐蚀影响因素。

西北油田分公司内涂层的腐蚀介质主要是含有各种侵蚀性离子的氯化钙型水。其中氯离子含量最高, 并且水中矿化度也很高。这些是导致基底腐蚀的主要因素。同时含有氯离子、硫酸根离子及硫化氢的溶液中, 金属基底容易发生应力腐蚀, 应力腐蚀裂纹与离子浓度和温度有关^[1]。在较低矿化度下, 腐蚀速率随其增加而增大, 而介质矿化度增加, 可减轻结垢。侵蚀性离子所引起的腐蚀反应过程均与其离子浓度有关, 由化学反应动力学可知, 反应速度随着浓度的增大而增

大。

通过内腐蚀因素的现场调查，得到如下结论：

(1) 西北油田分公司腐蚀原因的一般性结论：现场取样调研结果显示 Cl^- 浓度很高， Cl^- 相对于 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 具有较小的离子半径，易于扩散，因此在后续评价筛选涂层时，涂层电阻、反映水和侵蚀性粒子扩散穿透能力的涂层电容和涂层孔隙率应该作为重点评价指标。

(2) 内涂层腐蚀性介质调研结论：通过内腐蚀因素的现场调查，获得了用于评价筛选普遍适用于各系统涂层材料的腐蚀介质体系：决定采用各种侵蚀性离子的典型浓度（即选用最大浓度值）来配制试验用腐蚀溶液（表 3.1）。因为是 CaCl_2 型的水，阳离子主要采用 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子。

Table 3.1 Corrosive media of interner coatings.

项目		含量
介质	Cl^- (mg/L)	160000
	SO_4^{2-} (mg/L)	480
	Br^- (mg/L)	360
	I^- (mg/L)	25
	HS^- (mg/L)	1000
	HCO_3^- (mg/L)	600
	Ca^{2+} (mg/L)	16000
	Mg^{2+} (mg/L)	1600
	总矿化度 (mg/L)	280000
试验周期 d		15

3.3.1.3 内涂层运行工况调研

工况条件主要是测定管道内油水温度及流速。

由动力学中的“碰撞理论”可知，温度升高，可以增加反应物分子有效碰撞，即发生反应的分子碰撞的机率。由阿仑尼乌斯公式可知，升高温度可加速电化学反应和化学反应速率常数， Fe^{2+} 的溶蚀速度随温度升高而加大。

流速在一定程度上会影响涂层的结合力与耐蚀性能。增大流速将对涂层产生

更大的冲击力和压强（导致气蚀冲刷腐蚀），对涂层的结合力与耐磨性能提出了更高的要求。在一定流速范围内，随着流速增加，腐蚀反应速度逐渐受电化学反应控制，腐蚀速度增加，并导致严重的局部腐蚀^[2-3]。因此对不同内涂层工况条件（主要是温度和流速）的测定是很有意义的。

对比以上各工况条件及实验室可模拟的环境，得到以下典型工况：

静态评价（储罐和压力容器）采用的工况条件为：试验温度 60°C、流速 0m/s 为容器储罐的典型工况。

动态评价（不同口径的管道）采用的工况条件为：试验温度 40°C、流速 0.4m/s（此为对比各工况条件下的最大流速）为塔河油田集输系统管线运行的典型工况。

3.3.1.4 外涂层腐蚀环境调研

现场对塔河油田 4 个区块和凝析气田 4 个区块的大气腐蚀因素和土壤腐蚀因素进行了采样调研。土壤含水量、电阻率、PH 值按照《土壤农化分析手册》^[4] 中的方法进行测定。

外涂层腐蚀环境分析结果表明，土壤水中 Cl⁻ 含量最高，对基底腐蚀效应最强，而其它离子也会对基底产生不同程度的腐蚀。同理，各种侵蚀性离子所引起的腐蚀反应过程均与其离子浓度有关，由化学反应动力学可知，反应速度随着浓度的增大而增大。

因此，为了寻找普遍适用于各系统的涂层材料，决定采用各种侵蚀性离子的典型浓度（即选用最大浓度值）来配制试验用腐蚀溶液（表 3-2）。

Table 3.2 Corrosive media of extener coatings in groud (unit: g/100 g)

pH	盐含量%	Cl ⁻ %	SO ₄ ²⁻ %	CO ₃ ²⁻ %	HCO ₃ ⁻ %	Ca ²⁺ %	NO ₃ ⁻ %
9.38	0.532	0.2317	0.0852	0	0.0106	0.0044	0.0132

金属置于大气环境中的腐蚀，是由于其表面通常会形成一层极薄的不易看见的湿气膜（水膜）。当这层水膜达到 20-30 个分子厚度时，它就变成电化学腐蚀所需要的电解液膜。这种电解液膜的形成，或者是由于水分（雨、雪）的直接沉淀，或者是大气的湿度或温度变化以及其他种种原因引起的凝聚作用而形成。如果金属表面只是处于纯净的水膜中，一般不足以造成强烈的电化学腐蚀。大气环

境下形成的水膜往往含有水溶性的盐类及溶入的腐蚀性气体。影响腐蚀的主要因素有湿度、大气腐蚀性成分等。大气腐蚀性成分主要是含氯化物、含硫化物以及碳酸盐^[5]。各种侵蚀性离子所引起的腐蚀反应过程均与其离子浓度有关，由化学反应动力学可知，反应速度随着浓度的增大而增大。

Table 3.3 Corrosive media of external coatings in air.

湿度	pH	Cl ⁻ (mg/m ³)	SO ₄ ²⁻ (mg/m ³)	CO ₃ ²⁻ (mg/m ³)
71%	5.0	2056	11390	3472

通过现场采样分析，获得了评价筛选普遍适用于各系统外涂层的腐蚀介质条件：决定采用各种侵蚀性离子的典型浓度（即选用最大浓度值）来配制试验用腐蚀溶液（表 3.3）。

同时，由于塔河油气田所处地区日照充足，紫外线强度较大，容易造成外涂层光照老化，因此实验中还需要考虑紫外线作为大气腐蚀环境进行外涂层评价。

3.3.2 涂层耐蚀性评价方法的建立

主要采用极化曲线和电化学阻抗的方法评价涂层的耐蚀性能。

3.3.2.1 极化测试评价耐蚀性方法的建立

通过极化曲线测试，我们可以得到 E_{corr} 、 j_{corr} 及阳极、阴极塔菲尔斜率，以及可以计算得到年腐蚀速率 CR^[6-12]：

$$CR(mm/y) = 3.28 \times \frac{j_{corr} \cdot M}{n \cdot \rho} \quad (3-1)$$

其中， j_{corr} 为腐蚀电流密度(A/cm²)，M 为涂层下金属基体的化学式量或原子量，n 表示腐蚀反应过程中转移的电子数目， ρ 为涂层下金属基体的密度(g/cm³)。

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (3-2)$$

$$j_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (3-3)$$

其中， b_a 和 b_c 分别表示阳极和阴极塔菲尔斜率，由上式我们可以计算得到涂层

的极化电阻 R_p ^[13]。

涂层的保护效率可以由下式得到^[14-15]：

$$E_{Tafel} \% = \left(1 - \frac{j_{corr}}{j_{corr}^0} \right) \times 100 \quad (3-4)$$

其中， j_{corr}^0 表示未涂涂层的腐蚀电流密度， j_{corr} 表示涂层覆盖后的腐蚀电流密度。

通过极化曲线测试还可以得到涂层的孔隙率^[16-18]：

$$P = \frac{R_{ps}}{R_{pc}} \times 10^{-\left(\frac{|\Delta E_{corr}|}{\beta_a} \right)} \quad (3-5)$$

其中， ΔE_{corr} 表示未涂涂层与涂层覆盖后钢材基底的开路电位之差， R_{ps} 表示未涂涂层的极化电阻， R_{pc} 表示涂层覆盖后的极化电阻， β_a 为阳极 Tafel 常数。

3.3.2.2 电化学阻抗测试评价耐蚀性方法的建立

采用电化学阻抗谱研究涂层的耐蚀性已经应用得比较广泛^[19-32]，通过对国内外涂层研究和评价方法的广泛调研可知：通过电化学阻抗谱及极化曲线分析得到的“涂层电阻、涂层电容、孔隙率和保护效率”等物理量能很好的反映出涂层的耐蚀性能。

同时，通过调研发现国内外在采用涂层电阻和涂层电容来评价筛选涂层时存在下列问题：(a) 涂层的防护性能（包括涂层电阻、孔隙率和保护效率等）与涂层厚度直接相关；(b) 文献认为^[33-34]：涂层 $R_c > 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 且涂层电容 $C_c < 10^{-9} \text{F/cm}^2$ 的涂层耐蚀性较高；但是，该判据没有考虑涂层厚度的影响。因此，为了建立“评价涂层耐蚀性能”的更准确方法，必须考虑涂层厚度的影响。

基于上述分析可知，我们必须对涂层的腐蚀过程进行正确理解后，才能建立“评价涂层耐蚀性能”的更准确方法。对于涂层金属的腐蚀，其等效电路可用下图 3.1 表示：

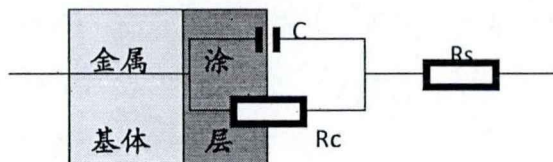


Figure 3.1 Interface between the coating and corrosive media.

在图3.1中, C 为界面电容, R_c 为涂层电阻, R_s 为溶液电阻。其中由电容 C 产生的阻抗为 X_c ,

$$X_c = \frac{1}{\omega C} \quad (3-6)$$

因此, 整个“涂层/腐蚀介质”界面阻抗为 R_{total} :

$$\frac{1}{R_{total}} = \frac{1}{X_c} + \frac{1}{R_c} = \frac{1}{1/\omega C} + \frac{1}{R_c} = \frac{1 + R_c \cdot \omega C}{R_c} \quad (3-7)$$

即:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} R_{total} = R_c \quad (3-8)$$

所以, 在涂层电容和涂层电阻对涂层耐蚀性的评价作用中, 优先考虑涂层电阻 R_c 的大小。

由于实际刷涂或喷涂过程中, 我们不可能控制涂层的厚度均保持相同, 因此有必要考虑涂层厚度对实验数据的修正。根据物理学上电阻 R 的公式:

$$R = \frac{\rho \cdot d}{S} \quad (3-9)$$

其中 ρ 为涂层电阻率, d 为涂层厚度, S 为涂层的测试面积。可知, 对于同样腐蚀面积 S 的涂层样品, 采用 $\rho/S (= R/d)$ 更能反映厚度对涂层耐蚀性能的影响。

因此在评价不同厚度涂层的耐蚀性时, 应该采用单位面积单位厚度涂层电阻, 即采用 R/d 值。同样根据物理学上电容 C 的公式:

$$C = \frac{\varepsilon \cdot S}{d} \quad (3-10)$$

其中 C 为电容, d 为涂层厚度, S 为涂层测试面积 (试验中均控制一致)。可知, 对于同样腐蚀面积 S 的涂层样品, $\varepsilon \cdot S (= Cd)$ 的值越大, 则腐蚀性越高 (一般而言, 绝大部分腐蚀性介质的介电常数都较高; 例如, 水的介电常数为 48~80 (一般取 80), 而沥青的介电常数为 2.5~3.2, 所以沥青用作防腐材料。因此在评价不同厚度涂层的耐蚀性时, 应该采用单位面积单位厚度涂层电容, 即采用 Cd 值。

因此, 在电化学阻抗谱评价中, 应该将单位面积单位厚度涂层电阻与单位面积单位厚度涂层电容作为涂层耐蚀性能评价的指标, 并且优先考虑单位面积单位

厚度涂层电阻的大小。

另外，由于电化学阻抗谱（EIS）测试必须满足因果性、线性和稳定性三个条件，其外加扰动电位信号一般很小（根据“电流~电位”的线性区间确定，本研究取 20 mV）；因此，EIS 所获得腐蚀初期的涂层参数（涂层电阻和涂层电容）主要反映涂层的原始（服役之前或服役初期的）保护性能。与 EIS 技术相对，极化技术是通过对涂层体系施加较大的外加线性电位扰动、测定涂层体系的电流响应获得；因此，Tafel 极化技术所获得的涂层参数主要反映涂层服役期的保护性能及其抗阴极剥离性能。由 Tafel 极化技术和 EIS 技术所获得的参数可能存在一定的差别，其原因就是基于涂层在服役期的失效行为及外加电位扰动的幅值大小差别。

因此，在评价涂层耐蚀性能时，(a) 首先应该采用由 EIS 技术获得的单位面积单位厚度涂层电阻 R_c 和单位面积单位厚度涂层电容 C_c 来判断涂层的防护性能及其与金属基体的结合性能，采用腐蚀电位 E_{corr} 来判断涂层的热力学稳定性能（阴极保护原理：电位负的金属优先腐蚀并提供电子来保护电位较正的金属）；(b) 然后主要采用保护效率、孔隙率等其余参数来判断涂层在服役期的防护性能。所选择的涂层应该是两种测试技术都比较好（初始防护性能和服役期防护性能较好）的涂层。

在上述理论研究和文献调研的基础上，确立了涂层耐蚀性评价筛选的技术路线（流程）为：

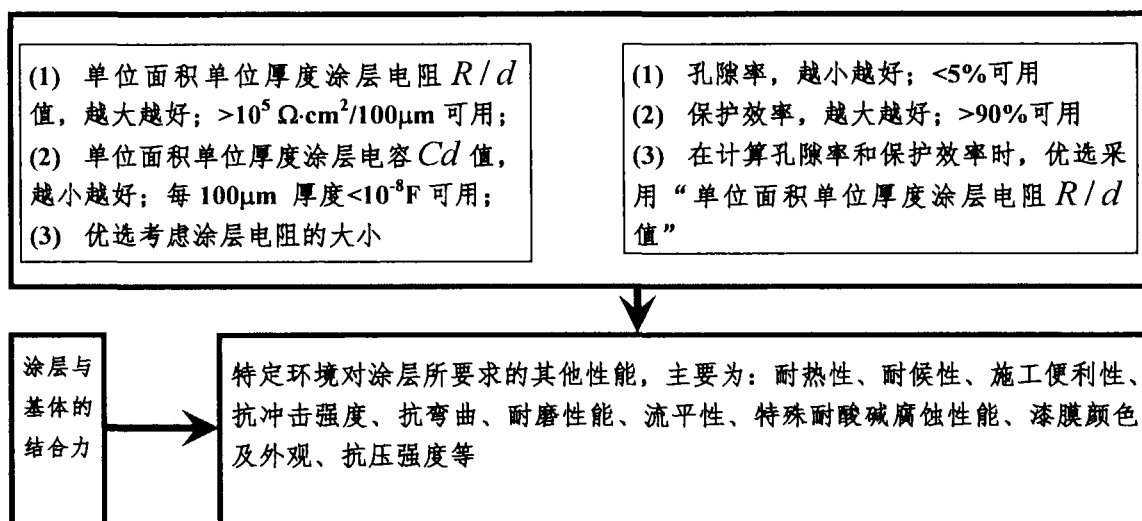


Figure 3.2 Evaluation rules of anticorrosion properties of coatings.

3.3.3 内涂层的评价与筛选

3.3.3.1 内涂层热稳定评价

热稳定性评价实验均在 N_2 气氛中进行。不同涂层的热重分析测试结果如图 3.3 所示。

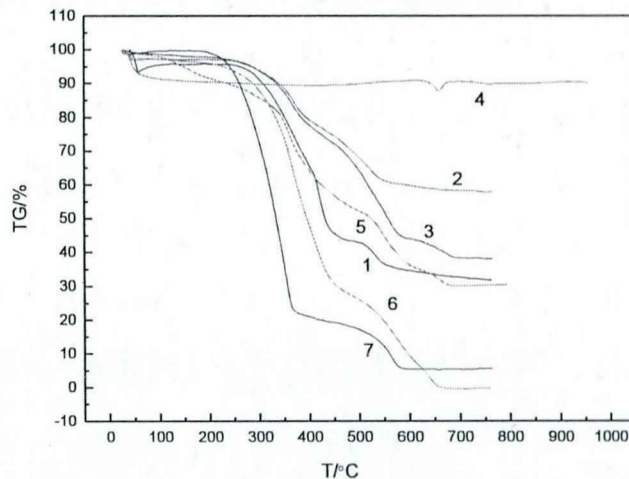


Figure 3.3 TGA plots of different kinds of coatings.

根据图 3.3 所示结果,可以得到如下涂层热稳定性评价试验结论:(1)4号涂料“PH52-2 弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2 弹性网络导静电重防腐涂料面漆”热稳定性最好,该涂层在较宽的温度范围(100°C—900°C)内失重均不超过 10%,热稳定性能非常优异,可用于高温环境。(2)其它各种涂层均会在 250°C附近时出现失重,可能是由聚合物的热解引起。因此,以上几种内涂层均可应用于储罐及管道工况环境,而焊接补口时的高温环境,仅“PH52-2 弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2 弹性网络导静电重防腐涂料面漆”适用。

3.3.3.2 Q235 钢储罐内涂层的筛选

Q235 钢储罐刷涂内涂层耐蚀性能的极化曲线结果如图 3.4 所示。由极化曲线结果可知,未刷涂涂层的 Q235 钢基底的自腐蚀电位约为 -0.74 V,在其表面涂覆不同涂层后,自腐蚀电位均不同程度地正移,其中 1 号涂层的自腐蚀电位最正,表明涂层覆盖的 Q235 钢材热力学稳定性最好。对比阴极、阳极分支极化曲线,

涂覆各种涂层的 Q235 钢材两分支电流密度均明显减小, 即覆盖涂层能够同时抑制阴极和阳极过程。分析极化曲线得到的各参数列于表 3.4 中。

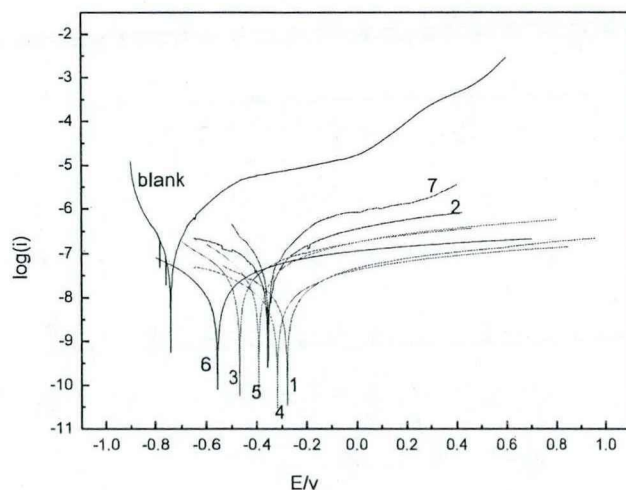


Figure 3.4 Tafel plots of different kinds of brushed coatings on Q235 steel tank.

Table 3.4 Evolution of anticorrosion properties of different kinds of brushed coatings in Q235 steel tank.

Q235	1 (352μm)	2 (286μm)	3 (258μm)	4 (196μm)	5 (310μm)	6 (356μm)	7 (320μm)
E_{corr} (V)	-0.227	-0.358	-0.467	-0.319	-0.392	-0.559	-0.35
j_{corr} (A*cm ⁻²)	9.053E-9	4.73E-8	2.44E-8	7.7E-9	2.6E-8	1.34E-8	5.65E-8
CR (mm/y)	0.001	0.0053	0.0027	0.00086	0.0028	0.0015	0.0063
孔隙率	3.9%	25.3%	16.3%	3.6%	13.8%	12.6%	18.3%
保护效率	91.7%	78%	77.5%	92.9%	76%	87.6%	47.6%
涂层电阻(Ω)	6.2E+5	5.31E+5	5.81E+5	4.86E+5	3.36E+5	8.48E+5	2.1E+5
涂层电容(F)	1.4E-10	2.97E-10	1.2E-9	5.1E-10	3.8E-10	3.77E-10	3.4E-10

表 3.4 为 Q235 钢储罐不同种类涂层的刷涂腐蚀评价结果, 其中 1-7 表示涂层种类。

采用电化学阻抗谱进行测试时，在中低频区域测试结果十分不稳定。涂层在一定的电解质溶液中腐蚀初期，主要特征为高频区形成一个容抗弧，这与涂层电容相对应^[22]，因此，我们采用图 3.5 中的等效电路主要对阻抗谱的高频区域数据进行拟合。得到涂层电阻和涂层电容等相关参数，具体数值列于表 3.4 中。

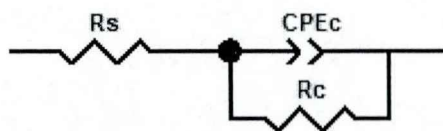


Figure 3.5 EEC used to fit the high frequency part of EIS plots.

为了保证结果的准确性（由于静态刷涂时涂层的厚度很难控制一致、很难比较），所以将表 3.4 中涂层电容乘以涂层厚度（ Cd ），除以样品测定面积，得到单位面积（由于样品测定面积均相同，这里假定单位面积为 12.56cm^2 ）、单位厚度（ $100\mu\text{m}$ ）涂层的电容；涂层电阻除以厚度（ R/d ），乘以样品测定面积，得到单位面积（ 12.56cm^2 ）、单位厚度（ $100\mu\text{m}$ ）涂层电阻并列入表 3.5。

Table 3.5 Evaluation of anticorrosion properties of different kinds of brushed coatings on Q235 steel tank with unit area and unit thickness.

Q235	1 (352 μm)	2 (286 μm)	3 (258 μm)	4 (196 μm)	5 (310 μm)	6 (356 μm)	7 (320 μm)
E_{corr} (V)	-0.227	-0.358	-0.467	-0.319	-0.392	-0.559	-0.35
单位面积 单位厚度 涂层电阻	1.67E5	1.76E5	2.14E5	2.36E5	1.12E5	2.26E5	6.23E4
单位面积 单位厚度 涂层电容	5.2E-10	8.9E-10	3.3E-9	1.1E-9	1.24E-9	1.4E-9	1.15E-9

为了清楚地比较各种测试涂层的单位面积单位厚度的涂层电阻和单位面积单位厚度涂层电容、孔隙率和保护效率，将表3.4和表3.5中的相关数据作图，示于图3.6中。其中n表示涂层种类， R_{PAT} 与 C_{PAT} 分别表示单位面积单位厚度的涂层电阻和单位面积单位厚度涂层电容，E为涂层保护效率，P表示涂层孔隙率。从图3.6中可以看出：“PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料面漆”具有最大的涂层电阻值，其涂层电容也较小，并且保护

效率最高，而且孔隙率也最小，因此Q235钢储罐耐蚀性能最优的内涂层为“PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料面漆”。

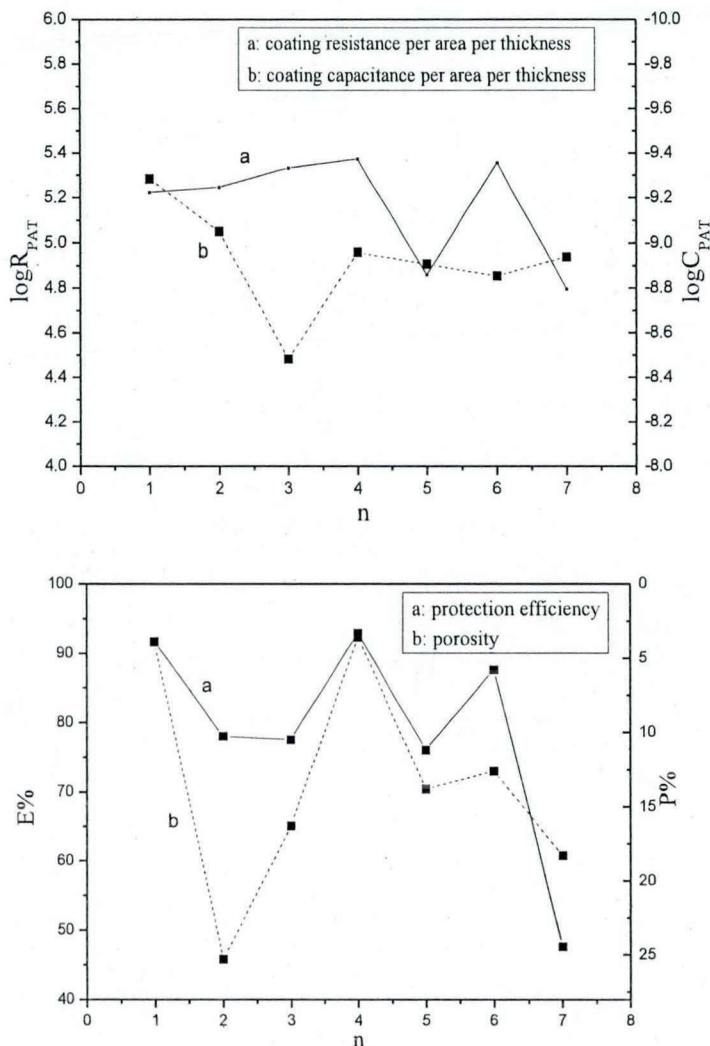


Figure 3.6 Coating resistance, capacitance, protection efficiency and porosity of different brushed coatings on Q235 steel.

Q235 钢储罐喷涂内涂层的极化曲线结果如图 3.7 所示，与未喷涂涂层的极化曲线相比，采用喷涂工艺形成涂层后，自腐蚀电位均正移，同时对比刷涂和喷涂两种工艺发现，采用喷涂工艺的涂层自腐蚀电位更正，说明喷涂效果更好，可能是由于喷涂工艺能够更加均匀地将涂层覆盖在钢材表面，并且将钢材基底表面的一些细孔、曲线或者划痕等缺陷处也能喷布均匀，从而得到光滑平整的漆膜^[35-37]。分析极化曲线和电化学阻抗谱得到的各参数列于表 3.6。

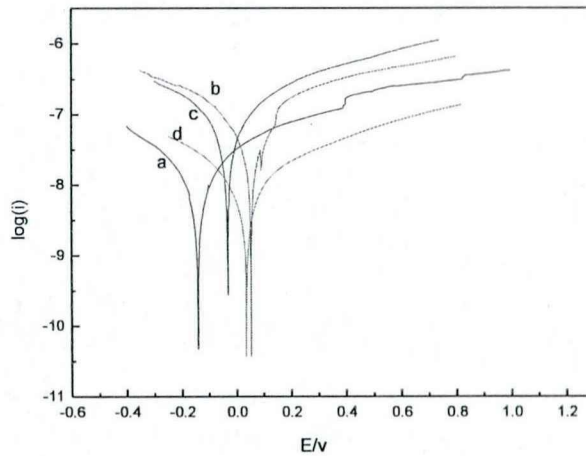


Figure 3.7 Tafel plots of different kinds of spray coatings on Q235 steel tank.

Table 3.6 Evaluation of anticorrosion properties of different kinds of spray coatings in Q235 steel tank.(100μm as unit thickness)

Q235	H06-4 环氧富锌底漆 + 中间漆 + 聚氨酯面漆(293μm)	环氧富锌底漆 + 高固含量聚氨酯面漆(192μm)	PH52-1 弹性网络重防腐涂料 (189μm)	PH52-2 弹性网络导静电重防腐涂料 (213μm)
E_{corr} (V)	-0.142	0.05	-0.03	0.034
j_{corr} (A*cm ⁻²)	1.2E-8	3.9E-8	5.6E-8	1.08E-8
CR (mm/y)	0.0013	0.0043	0.0073	0.0012
孔隙率	3%	3.8%	6.5%	1.5%
保护效率	89%	64%	49%	90%
涂层电阻 (Ω)	2.5E+5	4.2E+5	1.7E+5	2.4E+5
涂层电容(F)	1.4E-10	2.1E-10	2.6E-10	4.5E-10
单位面积单位厚度涂层电阻	8.10E4	2.08E5	1.01E5	1.07E5
单位面积单位厚度涂层电容	4.3E-10	4.2E-9	5.2E-10	1.0E-10

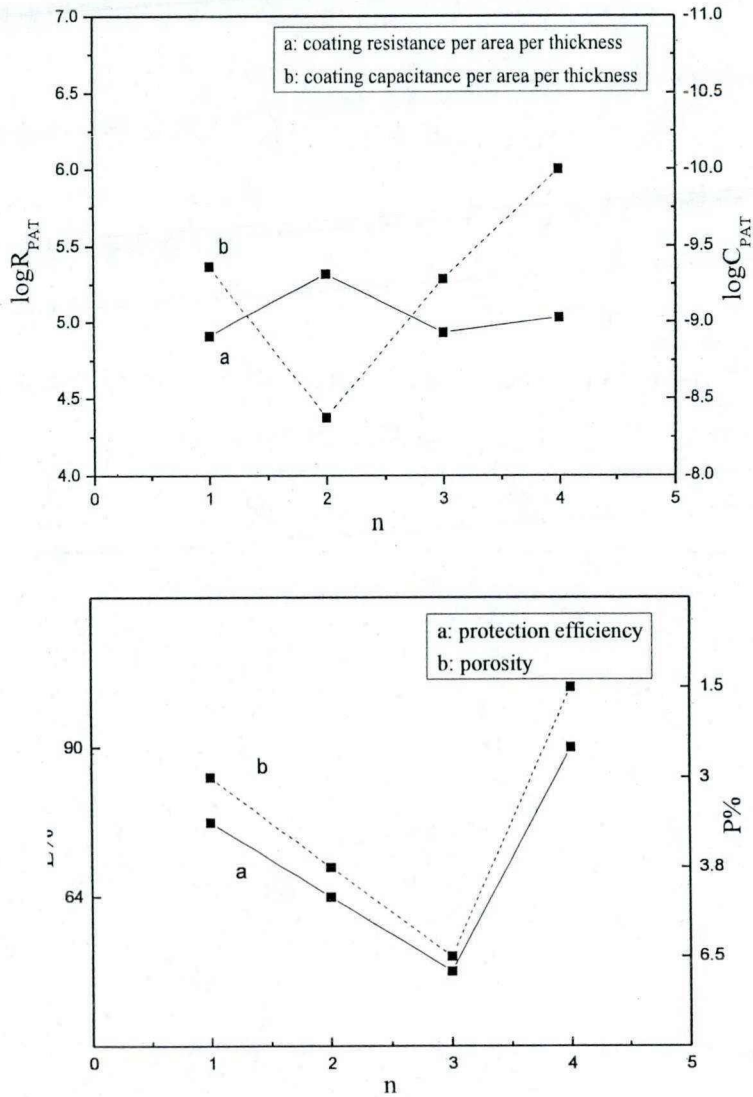


Figure 3.8 Coating resistance, capacitance, protection efficiency and porosity of different spray coatings on Q235 steel.

为了清楚地比较各种测试喷涂涂层的单位面积单位厚度的涂层电阻和涂层电容、孔隙率和保护效率，将表3.6中的相关数据图示于图3.8中。从图3.8中可以看出：“PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料面漆”涂层电阻值小于“环氧富锌底漆 + 高固含量聚氨酯面漆”，但是它涂层电容最小，并且保护效率最高，孔隙率也最小，而“环氧富锌底漆 + 高固含量聚氨酯面漆”涂层电容较大，与基底结合力比“PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料面漆”差，保护效率仅达到64%，涂层

寿命较短。因此, Q235钢储罐耐蚀性能最优的内涂层为“PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料面漆”。

表3.7和表3.8列出了Q235钢储罐内涂层的其它物理性能评价结果(评价方法参见绪论中的总结), 图3.9为附着力的划线实验测试图片。由物理性能对比可知, 聚脲涂料附着力、耐磨性及硬度均没有达到要求, 聚氨酯涂料与基底附着力较弱, 其它涂料物理性能均可满足实际应用。

Table 3.7 Evaluation of mechanical properties of different kinds of brushed coatings in Q235 steel tank.

Q235	附着力	耐磨性	硬度
1	5B	合格	合格
2	4B	合格	合格
3	5B	合格	合格
4	5B	合格	合格
5	5B	合格	合格
6	3B	合格	合格
7	2B	不合格	不合格

Table 3.8 Evaluation of mechanical properties of different kinds of spray coatings in Q235 steel tank.

Q235	附着力	耐磨性	硬度
1	5B	合格	合格
2	4B	合格	合格
3	5B	合格	合格
4	5B	合格	合格

由评价结果可知中，喷涂内涂层的物理性能均能满足应用要求。

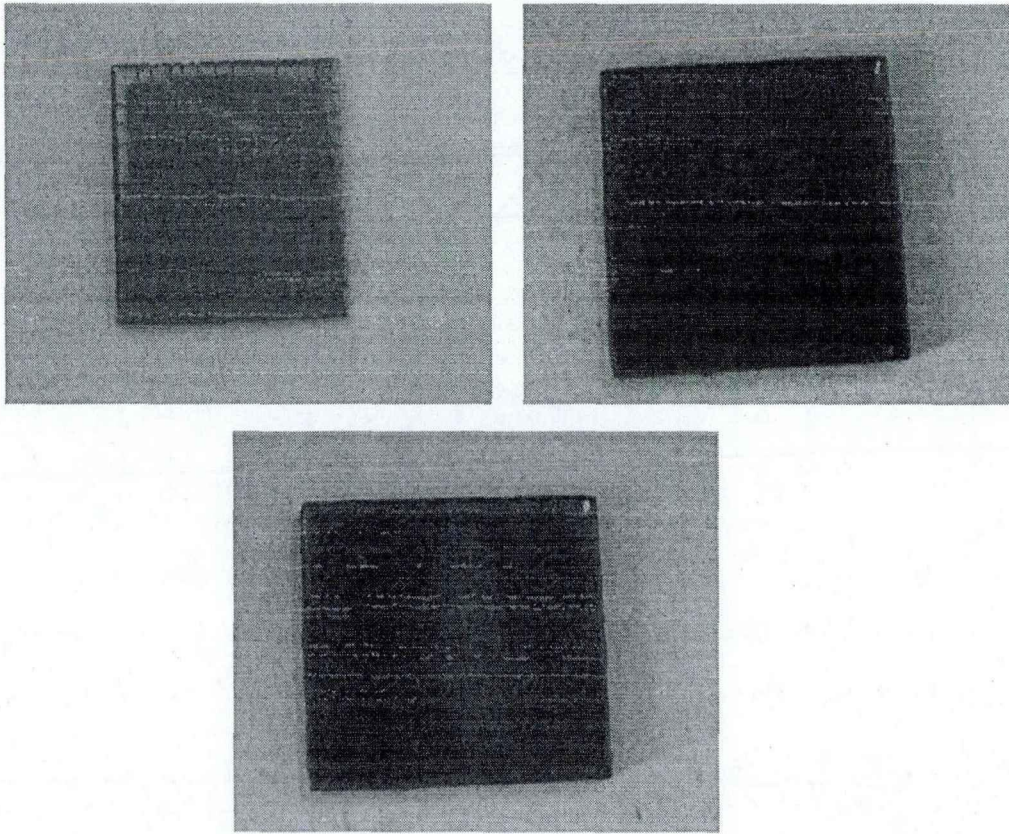


Figure 3.9 Graph of adhesion test for PH52-2 elastic network conducting electrostatic anticorrosion coating

根据上述测试结果，得到了Q235钢储罐内涂层优选的如下结论：（1）喷涂样品自腐蚀电位更正，且孔隙率会不同程度的减小，这说明工艺会对涂层的耐蚀性能具有明显的影响。（2）选定的几种涂层（除聚脲及聚氨酯）均具有良好的物理机械性能。（3）储罐工况条件为：温度60°C、流速0m/s。由各涂层的热稳定性分析可知，这几种涂层均可用于储罐内涂层，在此温度条件下比较稳定，不会发生热分解等反应。（4）对于Q235钢储罐而言，综合考虑到涂层电阻、涂层电容、孔隙率、保护效率以及涂层热稳定性等问题，“PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料面漆”的防护效果最好；经济型“H06-4环氧富锌底漆 + H52-1环氧云铁中间漆 + BS52-2聚氨酯面漆”涂料可用。

3.3.3.3 L290 钢大口径管道内涂层的筛选

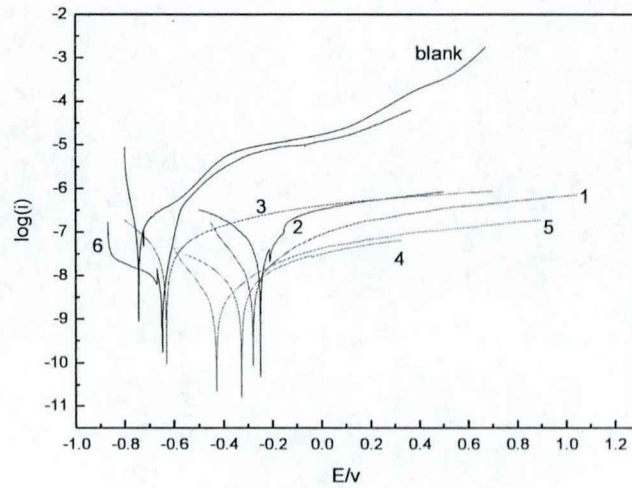


Figure 3.10 Tafel plots of different kinds of brushed coatings on L290 steel pipelines.

Table 3.9 Evaluation of anticorrosion properties of different kinds of brushed coatings on L290 steel pipelines (100μm as the unit thickness)

L290	1 (389μm)	2 (302μm)	3 (273μm)	4 (206μm)	5 (333μm)	6 (328μm)
E_{corr} (V)	-0.28	-0.25	-0.63	-0.326	-0.428	-0.64
j_{corr} (A*cm ⁻²)	1.03E-8	4.94E-8	3.45E-8	6.4E-9	2.4E-8	2.2E-8
CR (mm/y)	0.0011	0.0054	0.004	0.0007	0.0027	0.0024
孔隙率	1.9%	8.4%	26.5%	1.9%	7.4%	33%
保护效率	90.5%	54%	66.5%	93.8%	77%	78.7%
涂层电阻(Ω)	5.94E+5	5.09E+5	2.9E+5	4.76E+5	8.3E+5	6.78E+5
涂层电容(F)	3.69E-11	2.37E-10	3.17E-10	3.57E-10	2.62E-10	4.32E-10
单位面积单位厚度涂层电阻	1.45E5	1.60E5	1.01E5	2.20E5	2.37E5	1.96E5
单位面积单位厚度涂层电容	1.5E-10	7.5E-10	9.1E-10	7.7E-10	9.2E-10	1.5E-9

对比不同种类刷涂涂层覆盖的 L290 钢材基底与未涂涂层的钢材所测得的极化曲线 (图 3.10), 自腐蚀电位明显正移, 其中 2 号涂层自腐蚀电位最正, 表明涂层的热力学耐蚀性明显增强。同时, 阴极与阳极分支电流均明显减小, 表明阴极与阳极反应均不同程度地受到抑制。由极化曲线分析得到的各参数列于表 3.9 中。

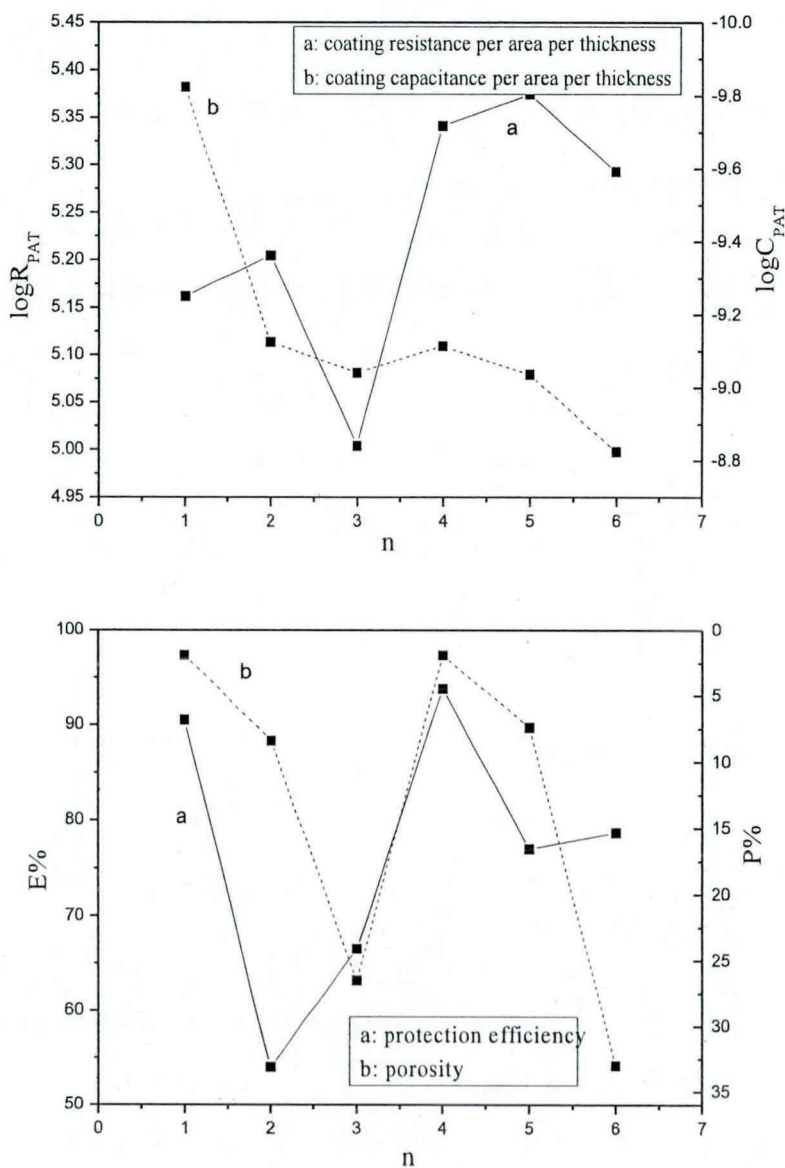


Figure 3.11 Coating resistance, capacitance, protection efficiency and porosity of different brushed coatings on L290 steel pipelines.

表3.9列出了L290钢大口径管道刷涂内涂层耐蚀性能的极化曲线和EIS测试结果。同样,为了清楚地比较各种测试涂层的单位面积单位厚度的涂层电阻和涂层电容、孔隙率和保护效率,将表3.9中的相关数据示于图3.11中。

从图3.11中可以看出:“100%高固含量环氧涂料”具有最大的涂层电阻值,“PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料面漆”的涂层电阻值与之相近,并且其涂层电容、保护效率及孔隙率等综合性能均比“100%高固含量环氧涂料”优良,因此综合各评价指标,L290钢大口径管道耐蚀性能最优的内涂层为“PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料面漆”。

图3.12为L290钢大口径管道喷涂内涂层后耐蚀性能的极化曲线,其拟合结果列于表3.10。同样,为了清楚地比较各种测试涂层的单位面积单位厚度的涂层电阻和涂层电容、孔隙率和保护效率,将表3.10中的相关数据图示于图3.13中。

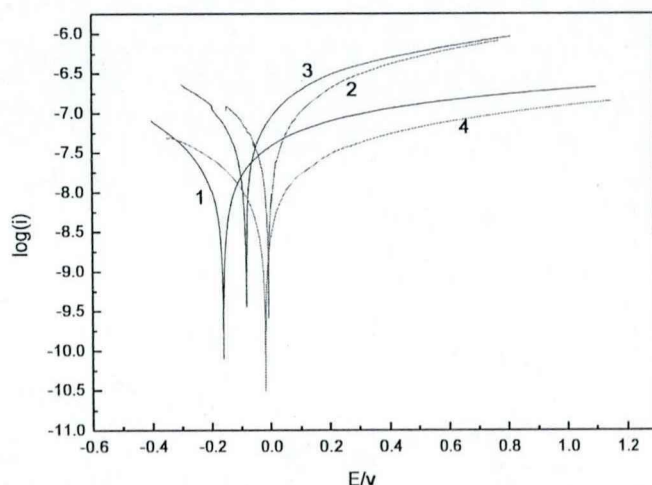


Figure 3.12 Tafel plots of different kinds of spray coatings on L290 steel pipelines.

与未涂涂层的极化曲线相比,采用喷涂技术在钢材表面形成涂层后,自腐蚀电位均不同程度地正移,表明涂层覆盖的钢材更加难于发生氧化反应,热力学性质更加稳定。同时,对比刷涂和喷涂两种工艺,可知,采用喷涂工艺的涂层的自腐蚀电位相对于同种涂层采用刷涂工艺时更正,说明喷涂工艺的涂层热力学性质更加稳定。对比阴极、阳极分支极化曲线,电流出现明显减小,表明涂层覆盖的钢材腐蚀速率明显减小,分析极化曲线得到的各参数列于表3.10中。

Table 3.10 Evaluation of anticorrosion properties of different kinds of spray coatings in L290 steel pipelines. (100μm as unit thickness)

L290	H06-4 环氧富锌底漆 + H52-1 环氧云铁中间漆 + BS52-2 聚氨酯面漆(284μm)	环氧富锌底漆 + 高固含量聚氨酯面漆(191μm)	PH52-1 弹性网络重防腐涂料(193μm)	PH52-2 弹性网络导静电重防腐涂料(219μm)
E_{corr} (V)	-0.159	0.01	-0.083	-0.019
$j_{corr}(A \cdot cm^{-2})$	1.34E-8	4.7E-8	5.6E-8	8.3E-9
CR (mm/y)	0.0015	0.0052	0.0062	0.0009
孔隙率	2.1%	4.5%	4%	0.2%
保护效率	87.6%	56.5%	48%	92.4%
涂层电阻(Ω)	1.2E+6	2.8E+5	4.2E+5	1.08E+6
涂层电容(F)	7.3E-11	2.5E-10	1.93E-10	4.8E-10
单位面积 单位厚度 涂层电阻	4.01E5	1.39E5	2.07E5	4.68E5
单位面积 单位厚度 涂层电容	2.2E-10	5.0E-10	3.9E-10	2E-10

从图3.13中可以看出：“PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料面漆”涂层具有最优的评价指标：涂层电阻值最大、涂层电容值最小、保护效率最高、孔隙率最小，因此L290钢大口径管道耐蚀性能最优的内涂层为“PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料面漆”。

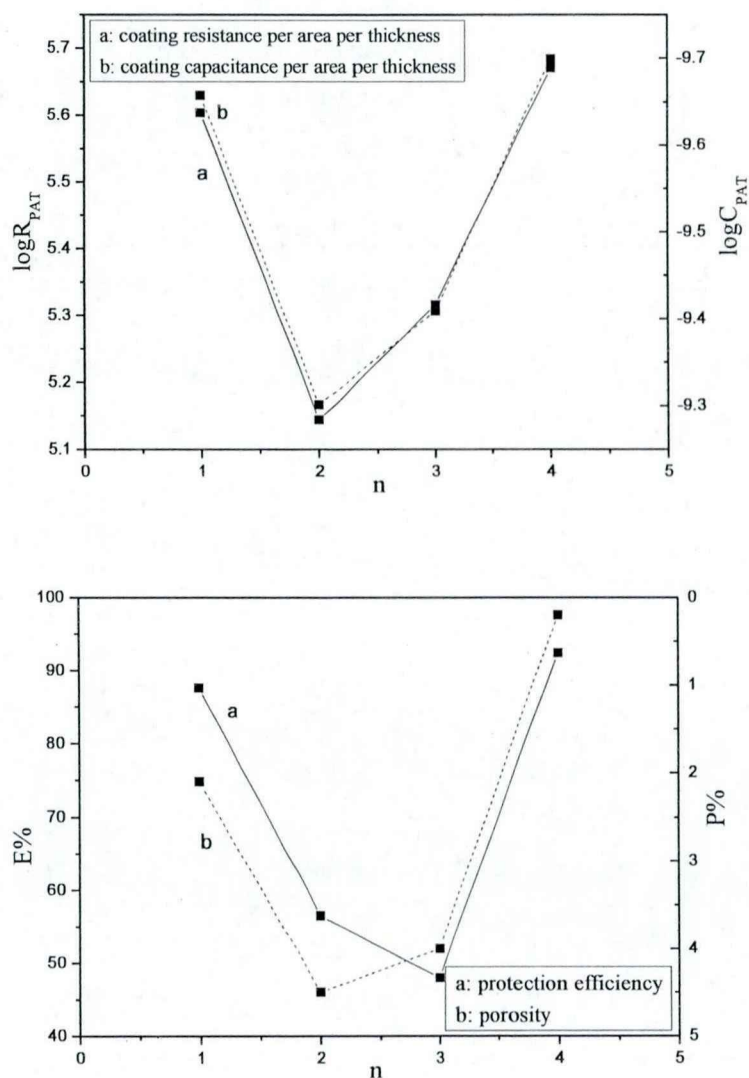


Figure 3.13 Coating resistance, capacitance, protection efficiency and porosity of different spray coatings on L290 steel pipelines.

表3.11和表3.12列出了L290钢大口径管道内涂层的其它物理性能评价结果（评价方法参见绪论中的总结），图3.14为附着力的划线实验测试图片。结果表明，刷涂（除聚氨酯涂层与基底结合力稍差）和喷涂内涂层的物理性能均能满足应用要求。

Table 3.11 Evaluation of mechanical properties of different kinds of brushed coatings in L290 steel pipelines.

L290	附着力	耐磨性	硬度
1	5B	合格	合格
2	4B	合格	合格
3	5B	合格	合格
4	5B	合格	合格
5	5B	合格	合格
6	3B	合格	合格

Table 3.12 Evaluation of mechanical properties of different kinds of spray coatings in L290 steel pipelines.

L290	附着力	耐磨性	硬度
1	5B	合格	合格
2	4B	合格	合格
3	5B	合格	合格
4	5B	合格	合格

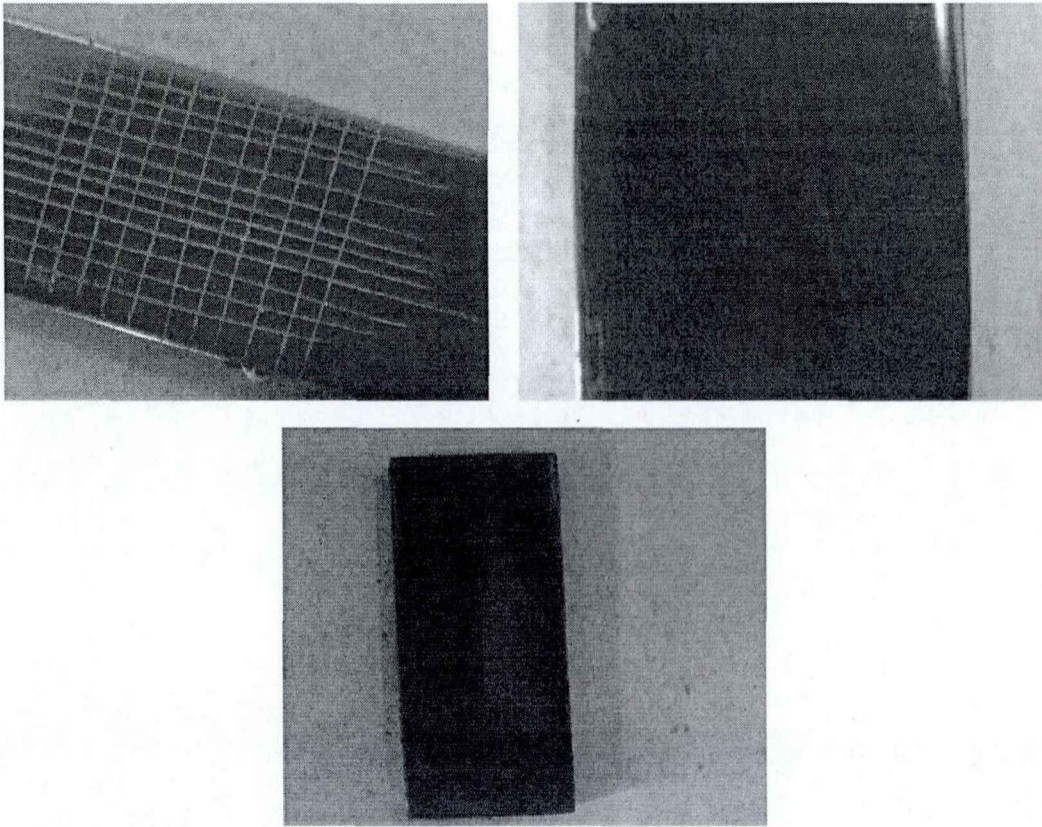


Figure 3.14 Graph of adhesion test for PH52-2 elastic network conducting electrostatic anticorrosion coating

根据上述测试结果，可以得到 L290 钢大口径管道内涂层优选的结论：

- (1) 对比电化学测试结果，刷涂样品孔隙会不同程度的减小，这说明工艺会对测定结果产生影响。
- (2) 选定的几种涂层（除聚氨酯）均具有良好的物理机械性能。
- (3) 对于管道工况：温度 40°C 、流速 0.4m/s ，各内涂层在此温度条件下均具有较高的稳定性，不会发生热分解等反应，均能满足实际应用。
- (4) 对于L290钢大口径管道工况而言，综合考虑到涂层电阻、涂层电容、孔隙率、年腐蚀速率以及涂层热性能等问题，“PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料面漆”的防护效果最好。

3.3.4 内涂层结构性能分析

3.3.4.1 PH52-2 弹性网络导静电重防腐涂料

用于油罐内壁的防腐涂料, 涂料基本功能为保护钢质油罐不受腐蚀, 并且保护油品不受污染, 另外的功能就是防静电。

原油和成品油中有低沸点、低闪点、易燃、易爆的液态碳氢化合物, 运输过程中因流动摩擦产生大量静电荷, 主要集中于油品的液面, 当静电荷累积电压超过一定程度时, 静电荷产生放电引发石油储罐存品的燃烧、罐体爆炸恶性事故。国际上对石油储罐内侧均有必须涂装导静电涂料涂层防护的规定, 涂层能够迅速疏导静电荷, 通过涂层及碳钢基体接地装置, 在土壤中即时耗散, 避免静电荷在储罐内积蓄、放电, 以保证石油储罐的安全运行。

石油储罐内侧涂装导静电涂料, 涂层表面电阻率应低于 $10^9\Omega$ ^[38], 对原油和成品油有良好的稳定性, 且附着力良好, 涂层间具有较强的结合力, 并起着疏导油品的静电荷, 不使之累积、放电, 对油品具有不增加胶质的特种性能要求。导静电涂料国家标准和行业标准, 主要有: GB13348-1992《液体石油产品静电安全规程》; GB15599-1995《石油和石油设施雷电安全规程》; GB6950-2001《轻质油品安全静止导电率》; GB16906-1997《石油罐导静电涂料电阻率测定法》; SY/T0319-1998《钢制储罐液体环氧内壁防腐层技术标准》。

导静电涂料主要成分是以耐油性和耐腐蚀性能优异的环氧树脂为主要成膜剂, 使用氯磺化聚乙烯橡胶、弹性聚氨酯等作为改性剂, 加入导电颜料、填料、导电助剂、溶剂等, 经先进工艺制备而成的耐油导静电专用双组分重防腐涂料。

主要分为添加型和本征型两类。添加型导电涂料具有施工方便、应用范围广泛等特点。其成膜物质本身不具有导电性能, 导电过程是靠添加的颜填料或助剂提供自由电子载流子。而本征型导电涂料要求成膜物质本身具备固有的导电性, 其聚合物结构提供导电载流子。本征型导电涂料在合成、施工方面均有很多困难, 加上成本高, 所以目前主要使用的是添加型导电涂料。

添加型导静电涂料按导静电填料类型可分为以下三大类: 金属系: 银、铜、镍、锌等; 碳系: 导静电石墨或碳黑; 金属氧化物系: 氧化锡、氧化锌、氧化锑

处理的二氧化钛、添加铈之氧化锡等。

导静电机理为：当涂料中导静电填料的体积浓度低于涂料导静电的临界体积浓度时，填料被分隔开不能形成网络，漆膜表现为不导静电；当导静电填料的体积浓度达到涂料导静电的临界体积浓度时，填料之间连接接触形成网络，漆膜表现为导静电。添加型导静电涂料中的导静电填料具有一定数量的自由电子，能起到导静电效果，故在油罐内壁表面涂覆导静电的防腐蚀涂料可以有效导走液体石油表面积累的静电荷。

防腐机理为：在含有水和氧的溶液中，当钢铁基材表面涂覆完整的导静电涂料后，钢铁基材将受到保护。水和氧不断向导静电涂料内部渗透并最终到达涂料与钢铁基材的界面。钢铁一旦腐蚀，腐蚀过程将持续进行，且腐蚀速度比裸露在空气中时更快。由于导静电涂层厚薄不均，因此先形成局部点蚀。点蚀部位作为小阳极，导静电涂层作为大阴极的结构将进一步加速点蚀部位的腐蚀，并不断向纵深方向发展，最终导致腐蚀穿孔。在酸性溶液条件下， H^+ 比水和氧的扩散速度更快，且由于钢铁表面不能形成钝化膜，因此在酸性条件下钢铁的腐蚀速度比在中性条件下更快。

从上述分析可知，在水、氧或 H^+ 扩散到钢铁基材之前，涂料是否导静电与其防腐蚀性能并无关系。因此，抗渗透性对于导静电涂料及其涂料体系的防腐蚀性能至关重要，在进行导静电涂料配方设计时应选择抗渗透性优异的树脂作为基料。选择吸油量小的导静电填料，且导静电填料的含量只要达到涂料导静电的临界体积浓度，所设计的配方就能满足良好的导静电性能和优异的防腐蚀性能要求。

PH52-2型弹性网络导静电重防腐涂料是以弹性聚氨酯改性环氧树脂为主要成膜物质，加入特殊导静电助剂制成的超级防腐抗静电涂料。

工业涂料中常用的液体环氧为双酚A型环氧树脂，其基本结构如下：

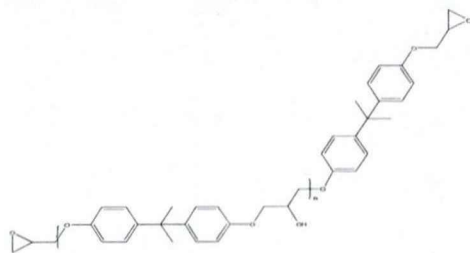



Figure 3.15 Structure of epoxy coating

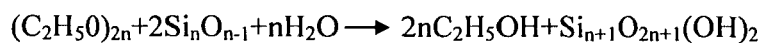
结构与性能的对对应关系:树脂结构中的羟基—OH及环氧基团为主要反应官能团,使树脂固化物具有很强的内聚力和粘接力,  由于其刚性结构可以增加树脂的硬度,抗冲击力及耐热性,醚键及羟基均为极性基团,提高树脂的润湿性和粘接力,并且醚键及短链C—C均为柔性基团,用于改善树脂的韧性,醚键C—O—C由于其较高的键能,使树脂具有耐化学药品的性能。

弹性聚氨酯是由异氰酸酯、二元醇(胺)扩链剂及低聚物二元醇加成聚合反应得到的嵌段共聚物,存在着硬段和软段的微相分离,是由硬段与软段之间的热力学不相容性引起的,硬段和软段分别聚集成为独立的微区。正是由于其相分离才导致其相对较高的模量、高伸长率和弹性。

经过聚氨酯改性的环氧涂料,生成了新的C-N键,由于其较高的键能而具有更优的耐化学药品性,并且成膜以后,两种不同的网状结构互相贯穿,同时由于氢键的作用,链间相互连接,形成宏观上均匀一致,微观上可能分相的共混体系。这种共混体系兼具了聚氨酯树脂、环氧树脂的优势,大大提高了涂层的柔韧性、强度、附着力、抗渗透性的化学惰性。

3.3.4.2 环氧聚氨酯涂料

环氧富锌底漆是以环氧树脂、锌粉、硅酸乙酯为主要原料,增稠剂、填料、助剂、溶剂等组成的特种涂料产品。硅酸乙酯系列化学组成通式为: $(C_2H_5O)_{2n}+2Si_nO_{n-1}$,能与乙醇,丙酮等有机溶剂互溶,能与任意水发生水解反应生成硅酸溶胶,反应方程式如下:



可知,其中含有大量的Si-O-Si键,硅醚键的存在使涂料具有优异的耐化学药品的性能。

其防腐蚀机理可归纳为两点:其一,电化学保护作用。由于锌比铁活泼,容易失去电子,在腐蚀前期过程中,锌粉和钢铁基材组成微电池,锌的电极电位比铁的电极电位负,锌为阳极,铁为阴极,钢铁基材便得到了阴极保护。其二,锌腐蚀沉积物屏蔽保护。在腐蚀后期过程中,锌粉在应用过程中不断被腐蚀,锌粉间隙和钢铁表面沉积了腐蚀产物,即碱式碳酸锌,俗称“白锈”,其结构致密,且

不导电,是难溶的稳定化合物,能够阻挡和屏蔽腐蚀介质的侵蚀,起到防蚀效果。

环氧树脂云铁中间漆:作为中间漆它可以有效地增加整体涂层厚度,以增加涂层的防腐蚀效果,同时云母氧化铁具有微观片状结构,对于外界腐蚀介质如水汽等产生屏蔽作用,大大延长其渗入底材的时间和路径,从而增强涂层的防腐蚀能力。

脂肪族聚氨酯面漆:虽然成本较高,但其具有更加优异的性能,如表面光泽、硬度、柔韧性、耐候性、耐磨性和防腐蚀性均优于一般使用的其它面漆。

涂层体系的作用:在防腐蚀涂层体系中,一般涂层越厚,防腐蚀性能越好,因此,为了获得较厚的涂层体系,同时避免成本的过多增加,使用中间漆以增加总体涂层厚度,增加防腐蚀效果。

在这个体系中,面漆具有优良的耐候性、装饰性,作为体系的第1道“屏障”,可以有效地阻止腐蚀因素和太阳紫外线的破坏作用;环氧云铁中间漆具有片状填料的“屏蔽作用”,大大降低了腐蚀因素向底材渗透的机会,因此对于防腐蚀的效能又有很大提升;环氧树脂富锌底漆的阴极保护作用又以电化学方式对底材提供保护,所以整个涂层体系以多重保护来实现防腐蚀的目的。

而选用的第二种涂料:环氧富锌底漆+高固含量聚氨酯面漆,由于其缺少了环氧云铁中间漆,也就失去了第二层屏蔽作用,因此其耐蚀性能没有第一种涂料:环氧富锌底漆+环氧云铁中间漆+聚氨酯面漆的耐蚀性能优。

3.3.5 外涂层的评价与筛选

3.3.5.1 外涂层热稳定性评价

热稳定性评价实验均在 N_2 气氛中进行。不同涂层的失重测试结果如图 3.16 所示。

分析热重曲线可知,在温度上升至 $250^{\circ}C$ 时,各类涂层质量均会不同程度地减少,其中3号涂层“H06-4环氧富锌底漆+HS52-1厚浆环氧煤沥青面漆”和6号涂层“HS52-1厚浆环氧煤沥青底漆+HS52-1厚浆环氧煤沥青面漆”在 $150^{\circ}C$ 时就已经出现较严重的失重现象,这可能是由于涂层的热分解反应引起的,而其它几类涂层在 $200^{\circ}C$ 以内均能保持较好的热稳定性。因此,上述各类外涂层均只适用

于200℃以下的环境条件。且涂层“H06-4环氧富锌底漆+HS52-1厚浆环氧煤沥青面漆”和“HS52-1厚浆环氧煤沥青底漆+HS52-1厚浆环氧煤沥青面漆”的使用最佳温度应该低于150℃。

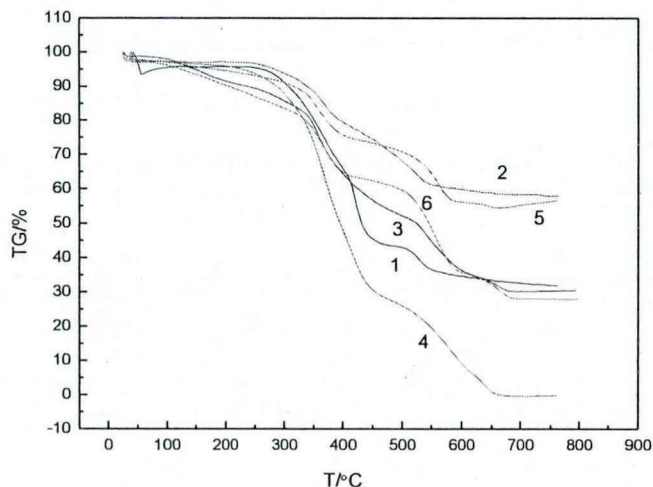


Figure 3.16 TGA plots of different kinds of external coatings

3.3.5.2 L290 钢大口径管道外涂层耐蚀性评价

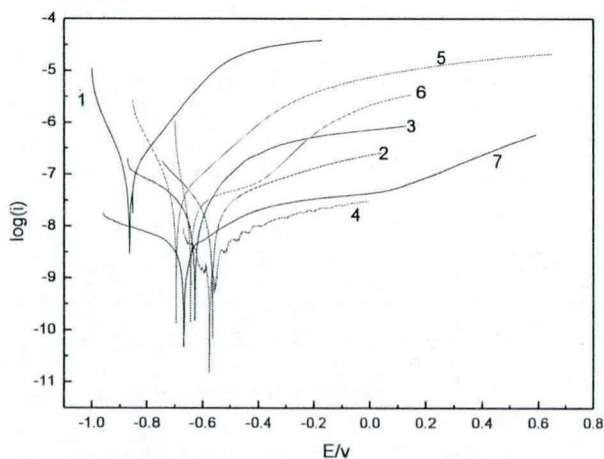


Figure 3.17 Tafel plots of different brushed coatings on L290 steel pipelines.

对比未涂覆涂层和刷涂不同外涂层的极化曲线可知，刷涂各类外涂层后，L290钢基底的自腐蚀电位正移，说明热力学耐蚀性更好。且阴极和阳极分支电流均明显减小，表明涂层覆盖后对阴极和阳极反应均出现明显地抑制作用，L290

钢基底覆盖涂层后具有显著的保护作用。同时,对比两种不同涂覆工艺(刷涂和喷涂),同种涂层在采用喷涂时自腐蚀电位明显偏正,说明喷涂得到的涂层结构更加稳定,且自腐蚀电流均出现不同程度地降低,表明喷涂工艺下,耐腐蚀性能更优,这可能与涂层的均匀性、致密性相关。

Table 3.13 Evaluation of anticorrosion properties of different kinds of brushed coatings in L290 steel pipelines. (100 μm as unit thickness)

L290	1 (439 μm)	2 (312 μm)	3 (349 μm)	4 (513 μm)	5 (954 μm)	6 (314 μm)
E_{corr} (V)	-0.56	-0.63	-0.57	-0.69	-0.64	-0.66
j_{corr} (A*cm ⁻²)	2.3E-8	5.2E-8	4.8E-9	3.9E-8	5.1E-8	1.2E-8
CR (mm/y)	0.0026	0.0058	0.00053	0.0043	0.0057	0.0013
孔隙率	9.4%	21.7%	1.6%	17.9%	17.7%	10.5%
保护效率	78%	50%	95.5%	63%	52%	89%
涂层电阻(Ω)	5.45E6	2.08E6	1.53E7	5.01E6	3.97E6	4.73E6
涂层电容 (F)	4.25E-10	3.63E-10	8.22E-10	2.21E-10	5.05E-10	8.77E-10
单位面积单位厚度 涂层电阻	1.18E6	6.33E5	4.16E6	9.28E5	3.95E5	1.43E6
单位面积单位厚度 涂层电容	1.96E-9	1.19E-9	3.01E-9	1.19E-9	5.07E-9	2.89E-9

表3.13和表3.14分别列出了L290钢大口径管道刷涂和喷涂内涂层耐蚀性能的极化曲线和EIS结果。同样,为了清楚地比较各种测试涂层的单位面积单位厚度的涂层电阻和涂层电容、孔隙率和保护效率,将表3.14中的相关数据图示于图3.18中。

Table 3.14 Evaluation of anticorrosion properties of different kinds of spray coatings in L290 steel pipelines. (100 μm as unit thickness)

L290	7 (296 μm)	8 (246 μm)
E_{corr} (V)	-0.22	-0.25
j_{corr} (A* cm^{-2})	1.6E-8	4.6E-8
CR (mm/y)	0.0017	0.0051
孔隙率	1.7%	4.7%
保护效率	85%	57%
涂层电阻(Ω)	4.04E6	2.99E6
涂层电容 (F)	6.02E-10	8.82E-10
单位面积单位厚度涂层电阻	1.37E6	1.213E6
单位面积单位厚度涂层电容	1.78E-9	2.17E-9

从图3.18中可以看出：“H06-4环氧富锌底漆 + HS52-1厚浆环氧煤沥青涂料面漆”具有最优的评价指标：涂层电阻最大、保护效率最高、孔隙率最小，其涂层电容也较小，因此L290钢大口径管道耐蚀性能最优的外涂层为“H06-4环氧富锌底漆 + HS52-1厚浆环氧煤沥青涂料面漆”。

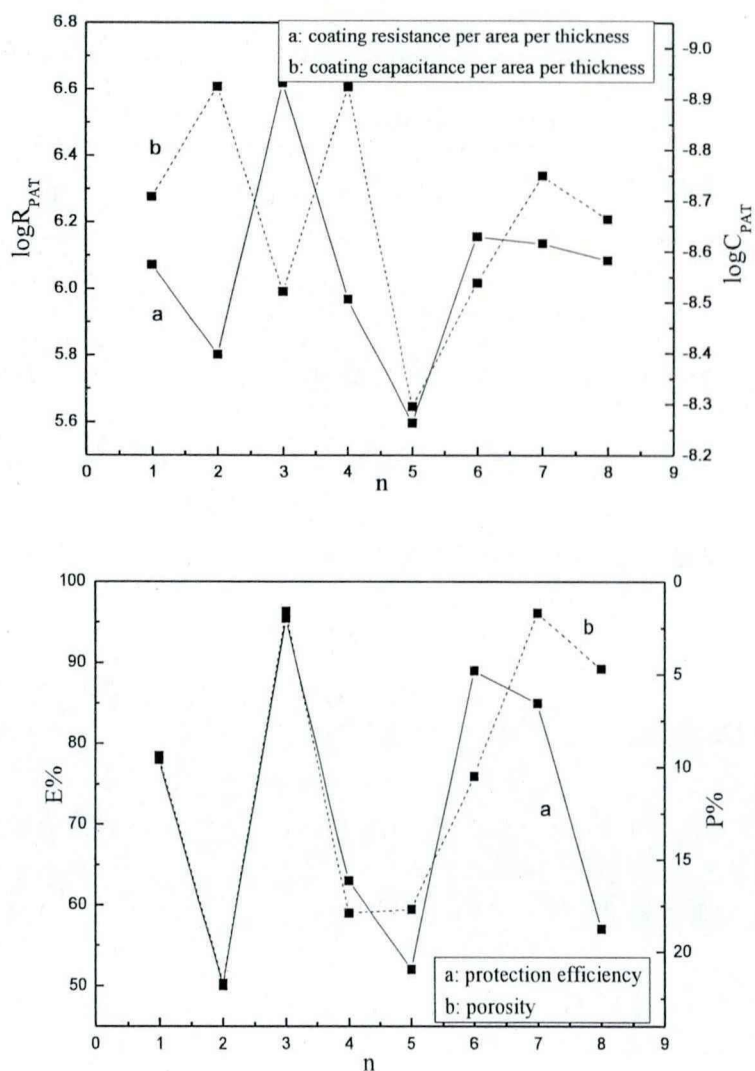


Figure 3.18 Coating resistance, capacitance, protection efficiency and porosity of different coatings on L290 steel pipelines.

3.3.5.3 L290 钢大口径管道外涂层物理性能评价结果

表 3.15 列出了 L290 钢大口径管道刷涂和喷涂内涂层的其它物理性能评价结果（评价方法参见绪论中的总结），图 3.19 为附着力的划线实验测试图片。结果表明，所选用涂层均有较好的物理性能，仅实验室研制的聚氨酯涂层结合力不是很好，有待进一步改进。

Table 3.15 Evaluation of mechanical properties of different kinds of brushed and spray coatings in L290 steel pipelines.

L290	附着力	耐磨性	硬度
1	5B	合格	合格
2	4B	合格	合格
3	5B	合格	合格
4	5B	合格	合格
5	3B	合格	合格
6	4B	合格	合格
7	5B	合格	合格
8	4B	合格	合格

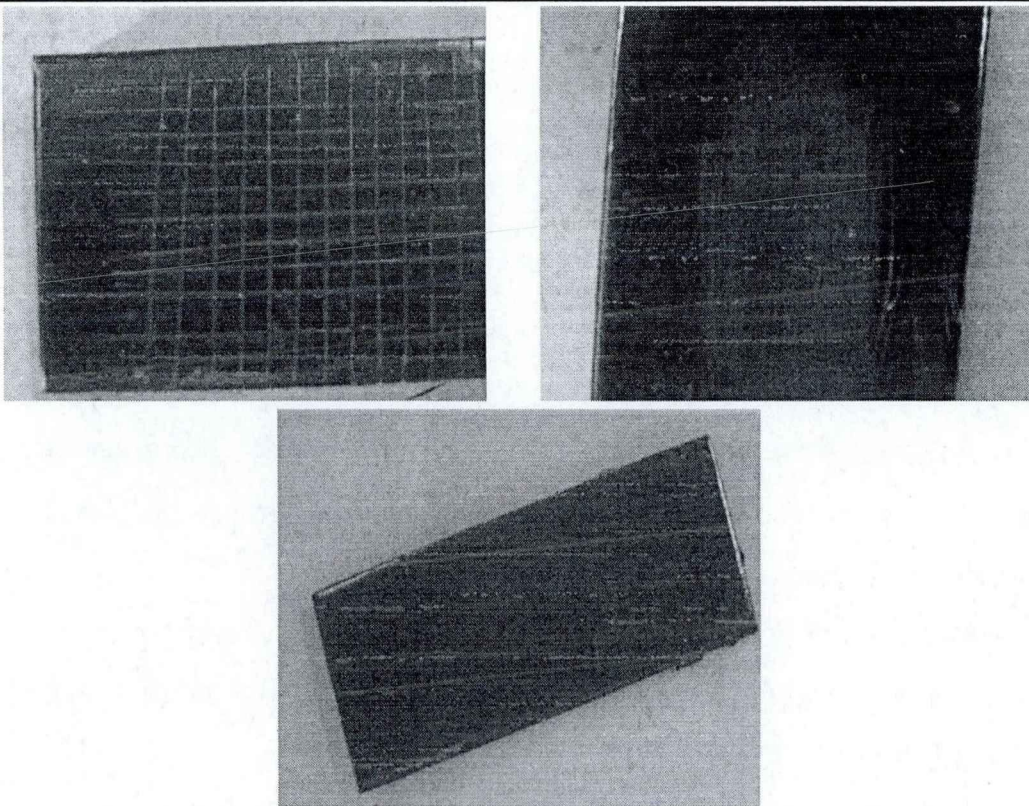


Figure 3.19 Graph of adhesion test for zinc-rich epoxy primer and coal asphalt paint.

3.3.5.4 L290 钢大口径管道外涂层优选结论

根据上述测试结果，可以得到L290钢大口径管道外涂层的如下主要结论：

- (1) 对比上述图表数据可知, 刷涂样品孔隙会不同程度的减小, 涂层电阻也增大, 这说明工艺会对测定结果产生影响。
- (2) 所选的外涂层(除聚氨酯)均具有较好的物理性能。
- (3) 对于大口径管道工况的使用温度, 这几种外涂层均比较稳定, 不会发生热分解等反应。

对于 L290 钢大口径管道工况而言, 综合考虑到涂层电阻、涂层电容、孔隙率、年腐蚀速率以及涂层热性能等问题, L290 钢大口径管道工况外涂层优选为“H06-4 环氧富锌底漆 + HS52-1 厚浆环氧煤沥青涂料面漆”。

3.3.6 外涂层结构性能分析

3.3.6.1 厚浆环氧煤沥青涂料

环氧煤沥青底漆和面漆均是以环氧树脂和煤焦油沥青为基料, 加热混溶, 添加适量溶剂、防锈颜料、填料和固化剂混合研磨制成。具有优良的耐水性、耐药性、防腐性及良好的粘接力, 机械强度和绝缘性优点。

煤焦油是炼焦厂、煤气厂的副产品。煤焦油的组成十分复杂, 高温煤焦油中主要含有芳烃、含氮有机物; 低温煤焦油中含大量酚类。在煤沥青中含有芳香族化合物越多, 它和环氧树脂混溶性越好, 因此一般选用含芳香族化合物多的高温煤沥青。

该涂料综合了环氧树脂的机械强度高、粘接力大、耐化学介质浸蚀和沥青的耐水、抗微生物、抗植物根系的特点, 是一种高性能的防腐绝缘涂料, 该产品有良好的耐化学药品性、耐水性。

现在常用的重防腐环氧煤沥青涂料是在传统的环氧煤沥青涂料的基础上, 加入氯磺化聚乙烯橡胶、云母氧化铁、其它耐蚀性颜填料、特种添加剂等制备而成的双组分长效重防腐涂料。

氯磺化聚乙烯橡胶是一种在主链上不含双键结构的高度饱和型橡胶, 具有优良的耐候性和耐热老化性能, 并且具有良好的耐化学腐蚀性、耐油性和耐延燃性。

通过防腐性能优异的氯磺化聚乙烯橡胶对传统的环氧煤沥青的改性, 使之固化后形成介于环氧树脂链和橡胶链之间的互穿网状防腐涂层, 具有吸水率低, 耐

水性好，耐微生物侵蚀能力强，抗渗透能力高。

因此此涂料具有涂层光滑、致密、坚硬、粘结力强，耐盐碱、耐海水、耐土壤微生物腐蚀、抗植物根茎穿透性等极好的性能，与玻璃纤维布复合使用可增强其机械性能。

3.3.6.2 环氧富锌与煤沥青涂料

使用的底漆为环氧富锌底漆，面漆为厚浆环氧煤沥青面漆。

厚浆环氧煤沥青面漆具有吸水率低，耐水性好，耐微生物侵蚀能力强，抗渗透能力高，抗植物根茎穿透性等极好的性能。

环氧富锌底漆通过电化学保护及沉积物屏蔽作用抵制基底的腐蚀。由于锌比铁活泼，容易失去电子，在腐蚀前期过程中，锌粉和钢铁基材组成微电池，锌的电极电位比铁的电极电位负，锌为阳极，铁为阴极，钢铁基材便得到了阴极保护。在腐蚀后期过程中，锌粉在应用过程中不断被腐蚀，锌粉间隙和钢铁表面沉积了腐蚀产物，即碱式碳酸锌，其结构致密，且不导电，是难溶的稳定化合物，能够阻挡和屏蔽腐蚀介质的侵蚀，起到防蚀效果。

3.3.7 紫外线对外涂层影响研究

在进行紫外线对外涂层影响的试验中，均使用“H06-4 环氧富锌底漆 + HS52-1 厚浆环氧煤沥青涂料面漆”外涂层。将通过刷涂工艺得到的已经完全固化的涂层置入装有紫外灯的密闭箱中，开启紫外灯（由 5 只 20 瓦的紫光灯管连接而成）灯光进行连续紫外照射，照射时间分别设定为 1 天、2 天、4 天、8 天，待照射至特定时间后取出样品分别进行电化学测试及红外光谱、紫外光谱测试。

3.3.7.1 紫外线因素实验耐蚀性能评价结果

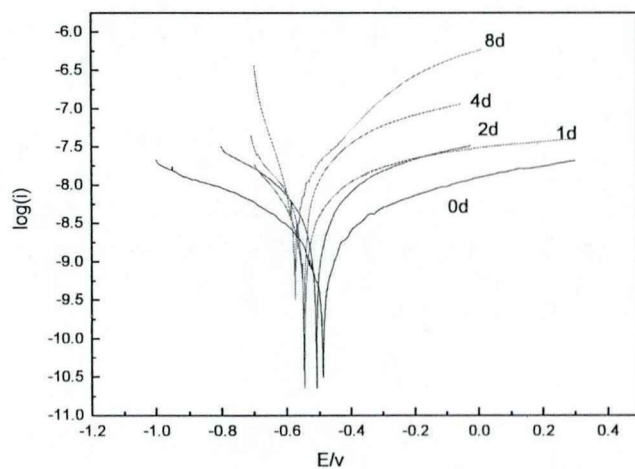


Figure 3.20 Tafel plots of coal asphalt epoxy coating with UV irradiation

图 3.20 为紫外线照射不同时间涂层测得的极化曲线，其分析结果列于表 3.16。

Table 3.16 Evaluation of anticorrosion properties of coal asphalt epoxy coating with UV irradiation

L290	1 天 (504μm)	2 天 (532μm)	4 天 (518μm)	8 天 (544μm)
E_{corr} (V)	-0.53	-0.51	-0.55	-0.57
j_{corr} (A*cm ⁻²)	4.1E-9	4.47E-9	6.82E-9	7.78E-9
CR (mm/y)	0.00045	0.0005	0.00075	0.00086
孔隙率	1.2%	1.2%	1.98%	2.03%
保护效率	96%	95.7%	93.5%	92.6%
涂层电阻(Ω)	1.26E+7	9.72E+6	8.19E+6	6.37E+6
涂层电容(F)	3.24E-10	1.32E-10	2.17E-10	8.65E-10
单位面积单位厚度 涂层电阻	2.49E6	1.83E6	1.58E6	1.17E6
单位面积单位厚度 涂层电容	1.63E-9	7.02E-10	1.12E-9	4.71E-9

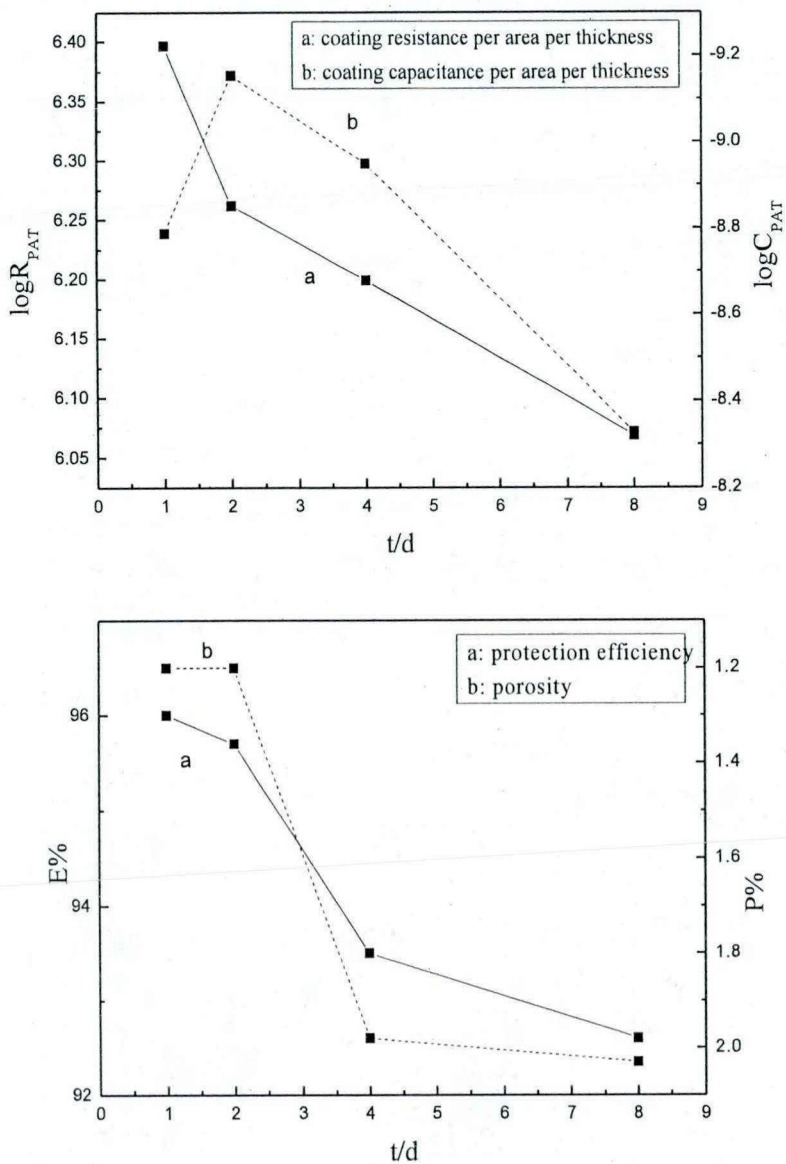


Figure 3.21 Coating resistance, capacitance, protection efficiency and porosity of coal asphalt epoxy coating with UV irradiation

同样,为了清楚地比较各种测试涂层的单位面积单位厚度的涂层电阻和涂层电容、孔隙率和保护效率,将表 3.16 中的相关数据图示于图 3.21 中。由以上图表数据分析可知,涂层在经过较短时间的紫外照射后,其耐蚀性能并未出现明显降低;而照射时间延长,涂层电阻变小,涂层电容变大,保护效率降低(但仍处在 90%以上),涂层孔隙率有所下降(但均在 2%以内),其耐蚀性稍微降低。

3.3.7.2 紫外线对涂层物理性能评价结果

Table 3.17 Evaluation of mechanical properties of coal asphalt epoxy coating with UV irradiation.

L290	附着力	耐磨性	硬度
1d	5B	合格	合格
2d	5B	合格	合格
4d	5B	合格	合格
8d	5B	合格	合格

表 3.17 列出了紫外线对涂层其它物理性能评价结果（评价方法参见绪论中的总结），结果表明，经过短时间的紫外线照射，涂层的附着力、耐磨性与硬度均未出现明显降低。

3.3.7.3 紫外线对涂层结构影响的红外分析结果

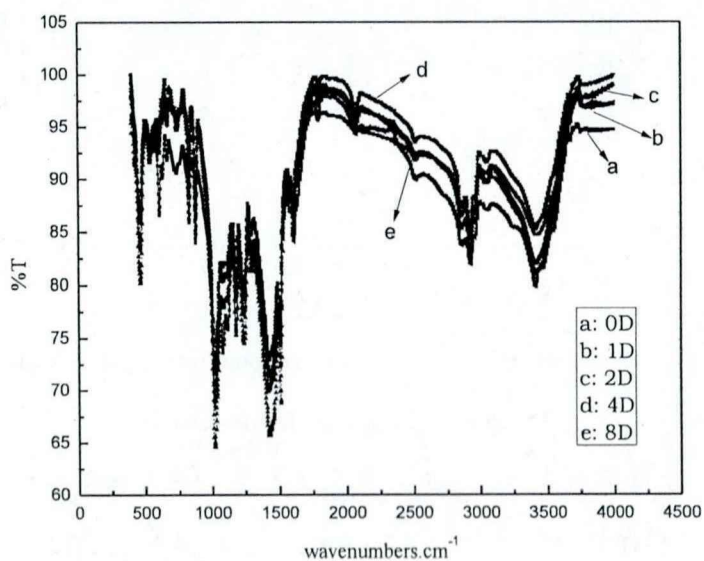
**Figure 3.22** IR measurement of coal asphalt epoxy coating with UV irradiation.

图 3.22 为紫外线照射时间对涂层结果影响的 IR 测试结果。其中， 3421cm^{-1} 处对应的是 O-H 峰， 2923cm^{-1} 处对应的 CH_2 中的 C-H 伸缩振动峰， 1607cm^{-1} 、 1430cm^{-1} 为苯环特征吸收峰， 1116cm^{-1} 处对应的是 C-O 醚键振动。对比各时间段的红外谱图可知，涂层的官能团在此段时间的紫外照射下，并未出现减少或增加，

说明涂层的官能团没有被损坏, 仍保持原有结构。

3.3.7.4 紫外线对涂层结构影响的紫外分析结果

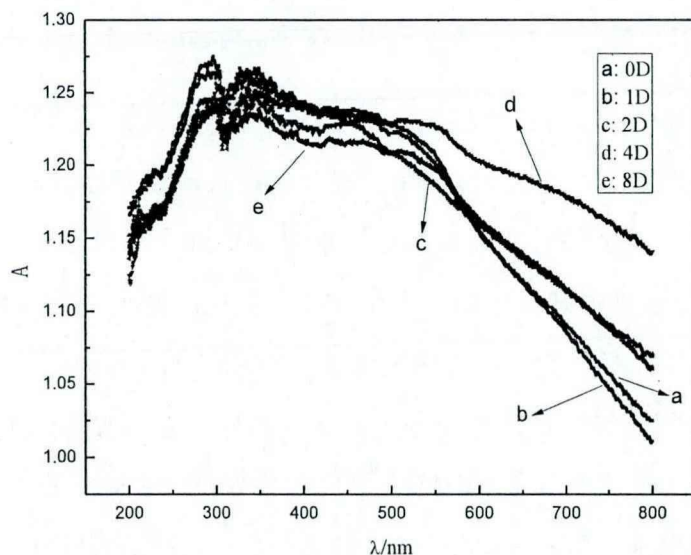


Figure 3.23 UV measurement of coal asphalt epoxy coating with UV irradiation.

图 3.23 为紫外线照射时间对涂层结果影响的 UV 测试结果。由紫外分析的结果可知, 在进行紫外照射 1 天时, 涂层结构基本上不会被破坏, 这从曲线的形状及吸收值大小可以看出; 随着照射时间增强, 涂层中共轭结构的分子可能发生均裂, 分子内重排或者电子转移、化合以及双分解等反应, 若高分子链吸收的能量大于键的离解能时, 还会发生分子链的断裂。进而导致涂层的光老化降解。

3.3.7.5 紫外线因素影响分析

商品化涂料一般均会添加光屏蔽剂、光吸收剂、光稳定剂等来实现对有机物的保护。光屏蔽剂可吸收或反射紫外线, 使之不透入聚合物内部。如太阳热反射涂料中常用 TiO_2 、 ZnO 等颜填料, 遮盖力强, 能强烈反射太阳光, 据报道该类涂层的太阳光反射率可达 90% 以上。紫外线少了, 对涂层破坏就减少了。

光稳定剂和吸收剂通常配合使用, 仅仅使用吸收剂效果并不是很理想。

使用助剂效果比较明显, 但是从微观角度来看, 助剂对于表层材料的保护是很有限的, 这就是使用助剂的涂料经过一段时间后涂层强度等物理性能没有明显变化, 而外观却发生了变化的原因。

通过添加以上吸收剂及助剂来抗紫外线老化, 也可从上图中看出, 在经过不

同时间段的照射后,紫外吸收值并不会出现明显变化,可能就是这些助剂的保护效果。

3.4 本章小结

- (1). 对油气田常用的几种涂料覆盖层进行了防蚀效果的评价及其防护原因分析,建立了一套筛选耐蚀涂层的方法体系。提出在评价涂层耐蚀性能时,首先应该将单位面积单位厚度涂层电阻与单位面积单位厚度涂层电容作为涂层耐蚀性能评价的指标,并且优先考虑单位面积单位厚度涂层电阻的大小;然后主要采用保护效率、孔隙率等其余参数来判断涂层在服役期的防护性能。
- (2). 对于Q235钢储罐而言,综合考虑到涂层电阻、涂层电容、孔隙率、年腐蚀速率以及涂层热性能等问题,“PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料面漆”的防护效果最好;经济型“H06-4环氧富锌底漆 + H52-1环氧云铁中间漆 + BS52-2聚氨酯面漆”涂料可用。
- (3). 对于L290钢大口径管道工况而言,综合考虑到涂层电阻、涂层电容、孔隙率、年腐蚀速率以及涂层热性能等问题,“PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料面漆”的防护效果最好。
- (4). 对于 L290 钢大口径管道工况而言,综合考虑到涂层电阻、涂层电容、孔隙率、年腐蚀速率以及涂层热性能等问题, L290 钢大口径管道工况外涂层优选为“H06-4 环氧富锌底漆 + HS52-1 厚浆环氧煤沥青涂料面漆”。
- (5). 涂层在经过较短时间的紫外照射后,其耐蚀性能并未出现明显降低;而照射时间延长,涂层电阻变小,涂层电容变大,保护效率降低(但仍处在 90%以上),涂层孔隙率有所下降(但均在 2%以内),其耐蚀性稍微降低。添加光屏蔽剂、光吸收剂、光稳定剂等助剂可以增强涂层的抗紫外线能力。

本章参考文献

- [1] 张平柱, 胡石林, 张伟国, 硫性硫酸根离子介质中奥氏体不锈钢的应力腐蚀行为研究, 原子能科技技术, 2003,37(Z1) 145-148
- [2] 赵国仙, 吕祥鸿, 韩勇, 流速对 P110 钢腐蚀行为的影响, 材料工程, 2008(8)5-8
- [3] 李建平, 赵国仙, 郝士明, 几种因素对油套管钢 CO₂ 腐蚀行为影响, 中国腐蚀与防护学报, 2005,25(4) 241-244
- [4] 劳家桢, 土壤家化分析手册, 农业出版社, 1988
- [5] 王凤平, 张学元, 杜元龙, 大气腐蚀研究动态与进展, 腐蚀科学与防护技术, 2000,12(2) 104-108
- [6] Electrochemistry and Corrosion: Overview and Techniques, Application Note CORR-4, EG and G, Princeton Applied Research: Oak Ridge, TN; p 8.
- [7] Operating Manual for CMS 100 Corrosion Measurement System, Gamry Instruments, Inc., PA, USA
- [8] V. Shinde, S.R. Sainkar, P.P. Patil, Electrochemical synthesis and corrosion protection properties of poly(o-toluidine) coatings on low carbon steel, Journal of Applied Polymer Science, 96(2005) 685-695
- [9] J.O. Iroh, W.C. Su, Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process, Electrochimica Acta, 46(2000) 15-24
- [10] Operating Manual for CMS 100 Corrosion Measurement System, Gamry Instruments, Willow Grove, PA.
- [11] W.C. Su, J.O. Iroh, Electrodeposition mechanism, adhesion and corrosion performance of polypyrrole and poly(N-methylpyrrole) coatings on steel substrates, Synthetic Metals, 114(2000) 225-234
- [12] A. Yagan, N.O. Pekmez, A. Yildiz, Electropolymerization of poly(N-ethyl aniline) on mild steel: synthesis, characterization and corrosion protection, Electrochimica Acta, 51(2006) 2949-2955
- [13] F. Mansfeld, The use of electrochemical techniques for the investigation and monitoring of microbiologically influenced corrosion and its inhibition-a review,

Materials and Corrosion, 54(2003) 489-502

[14] K. Aramaki, T. Shimura, An ultrathin polymer coating of carboxylate self-assembled monolayer adsorbed on passivated iron to prevent iron corrosion in 0.1 M Na₂SO₄, Corrosion Science, 52(2010) 1-6

[15] K. Aramaki, T. Shimura, Protection of passivated iron against corrosion in a 0.1M NaNO₃ solution by coverage with an ultrathin polymer coating of carboxylate SAM, Corrosion Science, 51(2009) 1887-1893

[16] J. Creus, H. Mazille, H. Idrissi, Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques, Surface and Coatings Technology, 130(2000) 224-232

[17] B. Elsener, A. Rota, Impedance Study on the corrosion of PVD and CVD Titanium nitride coatings, Materials Science Forum, 44-45(1989) 28-38

[18] B. Matthes, E. Broszeit, J. Aromaa, H. Ronkainen, S.P. Hannula, A. Leyland, A. Matthews, Corrosion performance of some titanium-based hard coatings, Surface and Coatings Technology, 49(1991) 489-495

[19] S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari, A new corrosion protection coating with polyaniline-TiO₂ composite for steel, Electrochimica Acta, 52(2007) 2068-2074

[20] R.G. Duarte, A.S. Castela, M.G.S. Ferreira, A new model for estimation of water uptake of an organic coating by EIS: the tortuosity pore model, Progress in Organic Coatings, 65(2009) 197-205

[21] A. Mischczyk, K. Darowicki, Accelerated ageing of organic coating systems by thermal treatment, Corrosion Science, 43(2001) 1337-1343

[22] F. Deflorian, S. Rossi, An EIS study of ion diffusion through organic coatings, Electrochimica Acta, 51(2006) 1736-1744

[23] G.P. Bierwagen, D.E. Tallman, Choice and measurement of crucial aircraft coatings system properties, Progress in Organic Coatings, 41(2001) 201-216

[24] N. Scharnagl, C. Blawert, W. Dietzel, Corrosion protection of magnesium alloy AZ31 by coating with poly(ether imides) (PEI), Surface and Coatings Technology,

203(2009) 1423-1428

[25] A.S. Castela, A.M. Simoes, An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings, Part I: A linear dielectric mixture equation, *Corrosion Science*, 45(2003) 1631-1646

[26] S. Syed Azim, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, Anticorrosive properties of PANI-ATMP polymer containing organic coating, *Progress in Organic Coatings*, 56(2006) 154-158

[27] Q. Su, K.N. Allahar, G.P. Bierwagen, Application of embedded sensors in the thermal cycling of organic coatings, *Corrosion Science*, 50(2008) 2381-2389

[28] K. Darowicki, Application of the dynamic EIS to investigation of transport within organic coatings, *Progress in Organic Coatings*, 52(2005) 306-310

[29] L. Fedrizzi, A. Bergo, F. Deflorian, L. Valentinelli, Assessment of protective properties of organic coatings by thermal cycling, *Progress in Organic Coatings*, 48(2003) 271-280

[30] A.S. Castela, A.M. Simoes, Assessment of water uptake in coil coatings by capacitance measurements, *Progress in Organic Coatings*, 46(2003) 55-61

[31] J.L. Luo, C.J. Lin, Q. Yang, S.W. Guan, Cathodic disbanding of a thick polyurethane coating from steel in sodium chloride solution, *Progress in Organic Coatings*, 31(1997) 289-295

[32] S. Duval, Y. Camberlin, M. Glotin, M. Keddad, F. Ropital, H. Takenouti, Characterisation of organic coatings in sour media and influence of polymer structure on corrosion performance, *Progress in Organic Coatings*, 39(2000) 15-22

[33] S.J. Garcia, H.R. Fischer, P.A. White, J. Mardel, Y. Gonzalez-Garcia, J.M.C. Mol, A.E. Hughes, Self-healing anticorrosive organic coatings based on an encapsulated water reactive silyl ester: Synthesis and proof of concept, *Progress in Organic Coatings*, 70(2011)142-149

[34] R. Solmaz, Electrochemical synthesis of poly-2-aminothiazole on mild steel and its corrosion inhibition performance, *Progress in Organic Coatings*, 70(2011)122-126

[35] 李红生, 王文丽, 高压无气喷涂工艺设备技术的应用, *化工设备与防腐蚀*,

2004,7(4) 33-35

[36] 金晓鸿, 防腐蚀涂料和涂装技术(IX), 材料开发与应用, 2002,17(3) 44-45

[37] 杨国生, 赵春英, 文松林, 喷涂和刷涂对预涂卷材修补再涂装的试验研究, 表面技术, 2007,36(5) 36-38

[38] 陈中华, 唐英, 余飞, 苏国徽, 陈海洪, 颜填料体积浓度对水性环氧导静电防腐涂层性能的影响, 化工学报, 2008, 59(10) 2568-2572

第四章 亚麻籽油咪唑啉酸化缓蚀剂的制备、表征及其缓蚀行为

研究

4.1 引言

咪唑啉类缓蚀剂作为一种对环境友好、广泛使用的缓蚀剂，具有无特殊的刺激性气味、热稳定性好、毒性低等优点。国外^[1-10]对咪唑啉类缓蚀剂的研究已经比较深入，并应用到诸如化学清洗、油田缓蚀、油田酸洗、酸化压裂等多种领域；国内也有多种此类缓蚀剂的产品，但存在诸多弊端，如：成本过高，应用受限等。

目前，我国对亚麻籽油组成及其用途研究较少。本课题拟用来源丰富、价格低廉的工业用亚麻籽油来制备缓蚀剂，避免了原料成本高的问题，进而可以达到产业化的目标。

本章主要目的是以亚麻籽油为原料与二乙烯三胺（DETA）反应制备咪唑啉类缓蚀剂，并对反应阶段的反应物配比、反应时间、二甲苯用量及成环脱水时间等因素综合考虑，确定最佳反应条件、优化合成工艺。在上述基础上，通过红外光谱和 ^1H 谱对所制备的缓蚀剂进行结构表征，并采用电化学方法对所制备的缓蚀剂进行缓蚀性能表征、研究其缓蚀机理。

4.2 实验部分

腐蚀实验中所使用的电解质溶液均为分析纯试剂和二次蒸馏水配制。电化学测试时采用三电极体系，使用 Q235 钢圆形电极为工作电极、工作面的几何面积为 0.50cm^2 ，大面积光亮 Pt 片作为辅助电极，饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极，饱和 KCl 琼脂盐桥沟通参比电极和工作电极浸泡的电解质溶液。实验过程中采用恒温水浴槽控制测试温度。如未特别说明，本章测试中所有的电位均相对于 SCE。

电化学测试前，工作电极表面依次经 $3\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 的碳化硅砂纸打磨，然后用 $0.5\mu\text{m}$ 的金刚石研磨剂抛光，再用二次蒸馏水冲洗，最后用丙酮擦洗，置于干燥器中备用。电化学测试之前，电极在溶液中稳定 20min，每次试验至少重

复三次，保证重现性。

本论文拟分别采用两种亚麻籽油来合成酸化缓蚀剂。一种是食用亚麻籽油，其合成的酸化缓蚀剂用于失重测试，与其它工业用酸化缓蚀剂进行对比分析；另一种是 Sigma-aldrich 公司销售的亚麻籽油，其主要参数如表 4.1 和表 4.2 所示。

Table 4.1 The main performance parameters of linseed oil obtained from sigma-aldrich company

类别	熔点	密度(15°C)	折射率 (25°C)	皂化值	碘值
亚麻籽油	-24°C	0.938	1.4782	190.3	178.7

Table 4.2 The major components of linseed oil obtained from sigma-aldrich company.

脂肪酸	C 18:1	C 18:2	C 18:3	饱和	其它
w/w %	21.2	18.7	50.9	8.6	-

亚麻籽油的结构经核磁表征如图 4.1 所示，其分析结果列于表 4.3。

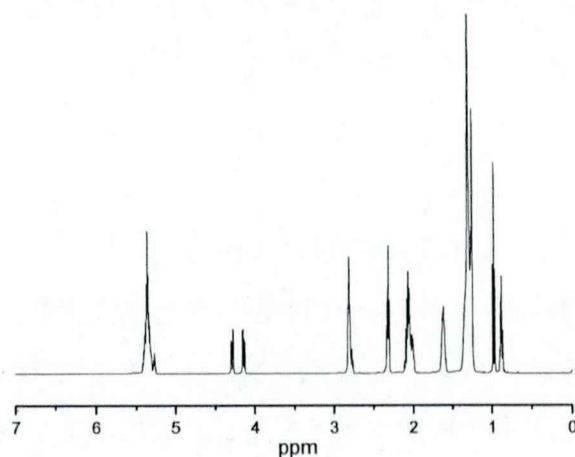


Figure 4.1 ¹H-NMR of the obtained Linseed oil.

经 Sigma-aldrich 公司销售的亚麻籽油合成的酸化缓蚀剂需经过柱纯化，再进行电化学测试。未经说明，除失重测试所采用的亚麻籽油酸化缓蚀剂原料均为 Sigma-aldrich 公司销售的亚麻籽油。

Table 4.3 Chemical shifts of hydrogen atom in Linseed oil obtained from sigma-aldrich company.

$\delta(\text{ppm})$	Hydrogen atom
0.9	CH_3
1.27	$(\text{CH}_2)_4$
1.55	$\text{OOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_4$
2.08	$\text{CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$
2.32	$\text{OOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_4$
2.8	$\text{CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH}$
4.2	CH between the two O=C-O
5.4	CH of double bond

4.2.1 缓蚀剂合成

基于亚麻籽油的脲基咪唑啉酸化缓蚀剂的合成主要包括以下步骤：酰胺化反应、脱水成环反应、脲基化反应以及季铵化反应。

(1) 酰胺化反应

在 250ml 圆底烧瓶中加入一定量的二乙烯三胺，缓慢升温到 100°C ，再通过滴液漏斗慢慢滴加亚麻籽油，在氮气（氛围）保护条件下，伴以磁力搅拌匀速升温至 120°C ，待亚麻籽油滴加完（约 1.5h）后再继续反应一段时间，通过薄层色谱监测反应进程，判断此步的酰胺化反应是否结束。当亚麻籽油加入量为 25 g 时，反应大约需要 2 h 结束，对比亚麻籽油和酰胺化亚麻油在薄层色谱中的显色位置，可以发现当酰胺化完全时，硅胶板上在一个高度上显色。

(2) 脱水成环反应

待酰胺化反应结束后，将温度程序升到 210°C ，并加入二甲苯，持续反应一段时间，随着二甲苯的蒸出，反应产物水也会被带出，以薄层色谱监测反应进程，待收集到的水量与理论计算得到的水量一致时，判断此步环化反应已经完成，停止反应。

此步反应进程中，本试验拟采用多次加入二甲苯循环蒸出产物水的方法来制备产率较高的咪唑啉产物。试验步骤如下：待反应温度维持在 210°C 时，加入二甲苯将产物水带出，此时反应温度会迅速下降至 160°C 以下，随着二甲苯的蒸出

(二甲苯的沸点在 140°C)，反应温度又逐渐升高，待温度再次升高至 210°C 后反应约 20min，再次加入二甲苯溶剂将新产生的水份带出，如此循环可以提高成环反应的转化率。

(3) 脲基化反应

待产物降温至 140°C 时，将硫脲慢慢加入至烧瓶中，加快磁力搅拌速率，待硫脲加完后持续反应一段时间。

(4) 季铵盐化反应

脲基化反应后降温至约 110°C 时，加入一定量的氯化苄，进行季铵盐化反应，以薄层色谱监测反应进程。具体的反应过程见图 4.2。得到的产物经纯化后，将其标识为 LOBI，表示基于亚麻籽油的咪唑啉酸化缓蚀剂。

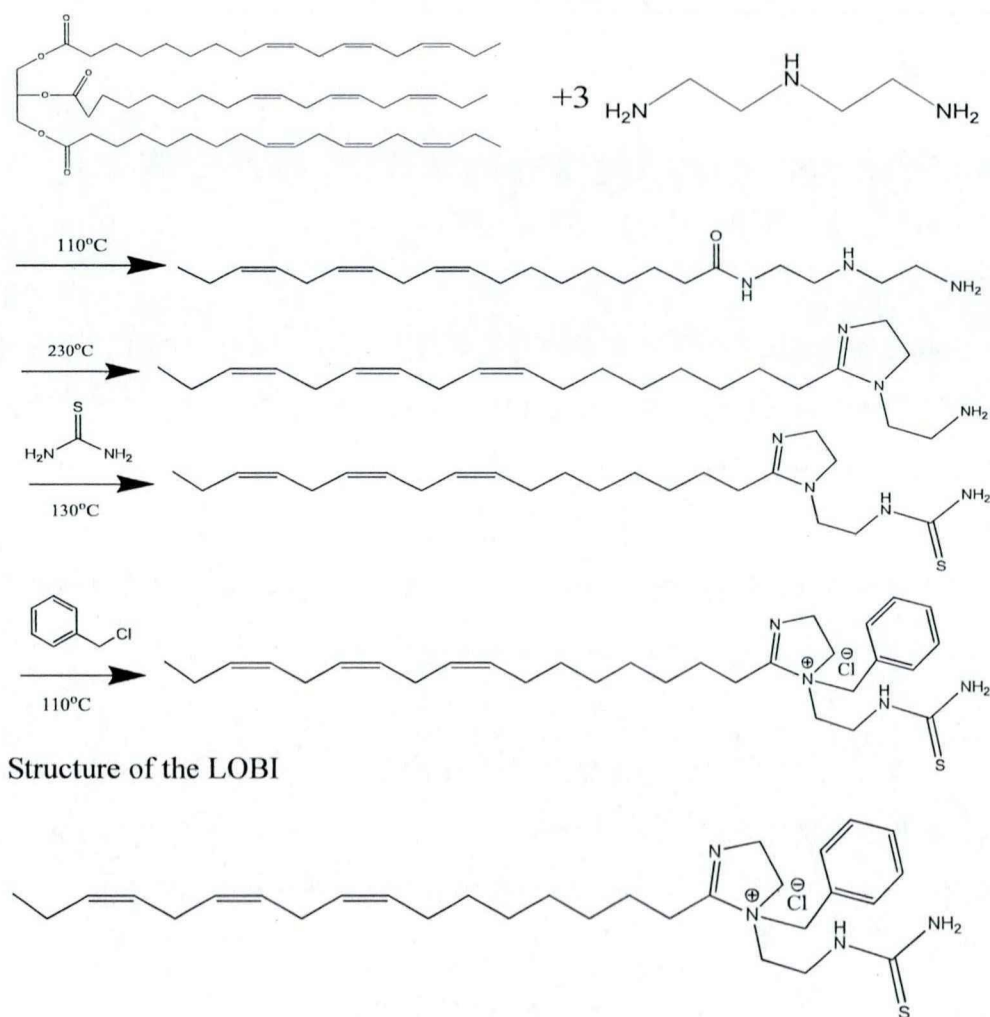


Figure 4.2 Synthesis and structure of the LOBI (thioureido linseed oil imidazoline quaternary ammonium salt)

4.2.2 失重测试

失重测试前将挂片用乙醇、丙酮擦拭多次以除油，吹干后精确称量其质量，测试三次取平均值，然后将挂片置于干燥器备用。待失重反应到预定时间，取出试片，将试片立即用水冲洗表面成积物，并用医用纱布擦干。将擦干的试片放入酸去膜液中浸泡 5min，同时用镊子夹少量脱脂棉轻拭试件表面腐蚀产物。从酸去膜液中取出试件，立即用清水冲去表面残酸，并迅速用医用纱布擦干，放入无水乙醇中浸泡约 5min，进行清洗脱水。再用石油醚逐片洗净脱脂，最后再放入无水乙醇泡约 5min，用冷风吹干，放在干燥器 30min 后称量（精确至 0.0001g）。

$$F = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (4-1)$$

式(4-1)中： F 为缓蚀率（%）， m_0 为空白水样中挂片平均失重（g）， m_1 为加污水缓蚀剂的水样中挂片平均失重（g）。

4.2.3 红外测试

采用美国尼高力仪器公司的傅立叶变换红外光谱仪(Nexus670, NICOLET)对合成的酸化缓蚀剂(LOBI)结构进行表征,扫描波长范围为 400 cm^{-1} 到 4000 cm^{-1} 。

4.2.4 H 谱测试

使用 BRULCER 公司的超导核磁共振波谱仪(DMX-500)对合成的酸化缓蚀剂结构进行表征，测试时分别以氯仿和 TMS（四甲基硅烷）作为溶剂和标准物标准其它 H 的化学位移。

4.2.5 极化曲线测试

使用上海辰华仪器公司生产的 CHI660A 电化学工作站，极化曲线测试范围为开路电位 $E_{\text{ocp}} \pm 250 \text{ mV}$ ，扫描方向由阴极往阳极方向进行，扫描速率为 1 mV/s ，分别对不同浓度及不同温度的缓蚀剂溶液进行极化测试。

4.2.6 电化学阻抗测试

使用 PARSTAT 2273 电化学系统进行电化学阻抗测试。测试频率范围是 100KHz-0.01Hz，扫描方向由高频至低频，扰动信号是幅值为 5mV 的正弦交流电位。

4.2.7 扫描电镜测试

采用日本日立公司的场发射扫描电子显微镜 (Hitachi S-4800) 对加入亚麻籽油酸化缓蚀剂和未加入的 Q235 钢进行表面形貌的观察，测试采用的加速电压为 3 kV。

4.2.8 XPS 测试

采用英国 VG 公司的 X 射线光电子能谱 (ESCALAB MARK II spectrometer) 对加入亚麻籽油酸化缓蚀剂的 Q235 钢片进行 XPS 测试，以 C 1s 的 284.6 eV 校准其它元素。

4.3 结果与讨论

主要采用红外光谱和核磁共振对合成的亚麻籽油咪唑啉酸化缓蚀剂 LOBI 结构进行表征，红外光谱图和 ¹H 谱图分别见于图 4.3 和 4.4 中。将基于食用亚麻籽油合成的酸化缓蚀剂与工业用酸化缓蚀剂进行对比研究，以验证合成的亚麻籽油酸化缓蚀剂的工业使用可行性。对基于纯化的亚麻籽油酸化缓蚀剂在 Q235 钢表面有吸附行为采用电化学方法进行探讨，研究其在 Q235 钢表面的吸附机理。

4.3.1 亚麻籽油咪唑啉缓蚀剂 (LOBI) 的结构表征

4.3.1.1 红外表征

红外光谱图, 3376 cm⁻¹, 3276 cm⁻¹ 和 3172 cm⁻¹ 分别对应硫脲基上的 N-H 键, 3050 cm⁻¹ 处的特征吸收峰与苯环上的 C-H 振动相关, 表明季铵化反应已经进行。2927 cm⁻¹ and 2854 cm⁻¹ 分别对应于甲基上 C-H 的对称振动和非对称振动。

1650 cm^{-1} and 1540 cm^{-1} 并没有出现红外吸收峰，表明产物中不存在酰胺键，即成环反应比较完全。同时，在 1650 cm^{-1} 处有强烈的红外吸收峰，这与咪唑啉环上的 C=N 双键振动有关，这与文献上的报道相同^[11]。750 cm^{-1} and 700 cm^{-1} 对应于苯环的单取代特征吸收峰。

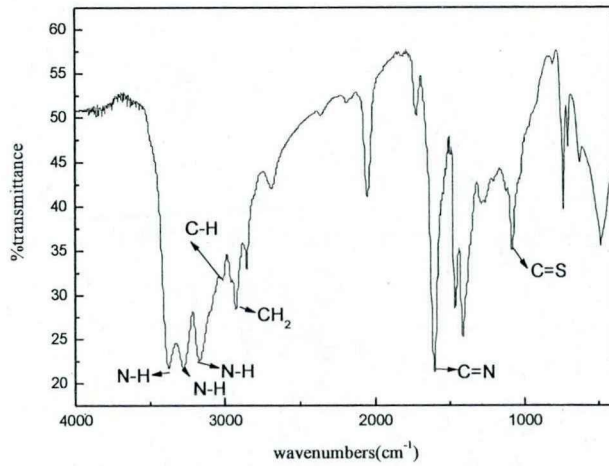


Figure 4.3 FTIR of the obtained LOBI.

4.3.1.2 核磁表征

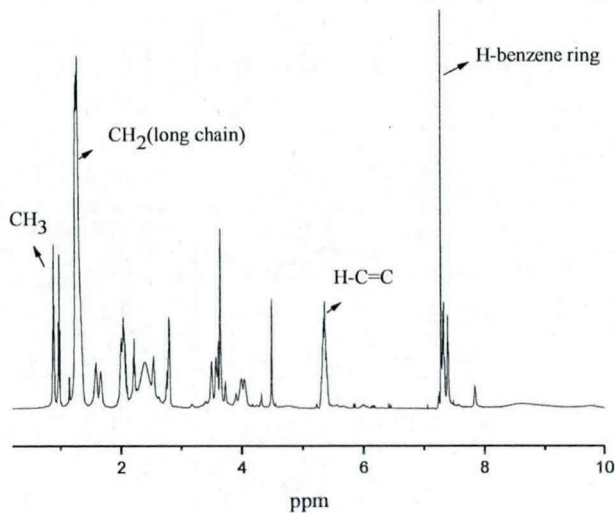


Figure 4.4 $^1\text{H-NMR}$ of the obtained LOBI.

由测得的H谱可知, $\delta=3.45$ ppm 和 $\delta=4.4$ ppm 对应于咪唑啉环上的 CH_2 , $\delta=7.28$

ppm 是苯环上的 H 引起的, $\delta=5.31$ ppm 可能与亚麻籽油上的双键 H 有关。 $\delta=0.85$ ppm and $\delta=1.26-1.32$ ppm 分别与亚麻籽油长链上的 CH_3 和 CH_2 相对应。

4.3.2 亚麻籽油咪唑啉缓蚀剂的评价

本节主要采用失重法评价基于食用亚麻籽油合成的 LOBI 的缓蚀性能; 采用电化学方法评价经纯化的 LOBI 的缓蚀性能, 电化学方法包括极化曲线法和电化学阻抗谱法。

4.3.2.1 失重法评价结果与讨论

Table 4.4 The inhibition efficiency of some kinds of inhibitors for industrial use by weight loss measurements.

缓蚀剂名称	浓度 (g/l)	起始重量(g)	腐蚀后称重 (g)	失重(g)	平均失重 (g)	缓蚀效率 %
空白 (未加缓蚀剂)		19.3936	18.0343	1.3593	1.336	—
		19.3288	18.0920	1.2368		
		17.9005	16.4782	1.4223		
TH-AC10	10	19.4654	19.4186	0.0468	0.0468	96.5
		17.8464	17.7996	0.0468		
WLH	10	19.4712	19.4540	0.0172	0.0174	98.7
		19.7471	19.7294	0.0177		
		19.6876	19.6704	0.0172		
QYH09	10	17.6715	17.6262	0.0453	0.0465	96.5
		19.4717	19.4237	0.0480		
		19.7054	19.6592	0.0462		
TA801 油	10	19.6996	19.6832	0.0164	0.0163	98.8
		19.6669	19.6504	0.0165		
		17.1460	17.1301	0.0159		
TA801 水	10	17.3624	17.2760	0.0864	0.0870	93.5
		19.7248	19.6343	0.0884		
		17.3183	17.2321	0.0862		
CT/TP2-19	10	19.4065	19.3420	0.0645	0.0643	95.2
		19.6677	19.6029	0.0648		
		19.6362	19.5727	0.0635		
SWPC-6-1	10	19.4435	19.4372	0.0063	0.0062	99.5
		19.4107	19.4042	0.0065		
		19.6420	19.6362	0.0058		

依据中国石油天然气股份有限公司制定酸化缓蚀剂技术要求及试验方法。进行失重测试时，市场上现用的各类缓蚀剂加入量均为 10 g/l，且不同的缓蚀剂类型均平均试验三次，求得平均值。通过失重测试，将市场上现用的各类缓蚀剂与基于食用级亚麻籽油合成的 LOBI 的缓蚀性能进行比较，结果如表 4.4 所示。

由表 4.4 数据分析可知，市场上现用的缓蚀剂在加剂量为 10 g/l 时，缓蚀效率均能达到 90%以上。在表 4.4 中的这几种缓蚀剂里面，缓蚀效率最低的是型号 TA801，缓蚀效率均高达 93.5%；缓蚀效率最高的是 SWPC-6-1 和 FJH-08，缓蚀效率均高达 99.5%。

同一浓度的基于食用级亚麻籽油合成的 LOBI 的失重挂片试验均重复三次，求得平均值。酸化条件为 1M HCl 电解质溶液。试验结果如表 4.4 所示，随着 LOBI 浓度的增大，缓蚀效率随着增大；当浓度为 100 mg/l 时，缓蚀效率达到 80%以上；当浓度为 200 mg/l 时，缓蚀效率达到 95.77%。

Table 4.5 The inhibition efficiency of LOBI by weight loss measurements.

缓蚀剂浓度	浸泡前质量 (g)	浸泡 4h 后质量 (g)	失重 (g)	平均失重值 (g)	缓蚀率 IE
0 (未加缓蚀剂)	19.8285	17.4441	2.3844	2.3903	
	19.5852	17.1880	2.3972		
	19.7627	17.3734	2.3893		
100 mg/l	19.7762	19.3294	0.4468	0.4445	81.40%
	19.6157	19.1734	0.4423		
150 mg/l	19.8343	19.7047	0.1296	0.1201	94.98%
	19.7914	19.6792	0.1122		
	19.8465	19.7278	0.1187		
200 mg/l	19.8281	19.7296	0.0985	0.101	95.77%
	19.6668	19.5582	0.1086		
	19.8465	19.7506	0.0959		

4.3.2.2 Tafel 评价结果

对比碳钢在不加任何缓蚀剂及加入不同浓度的 LOBI 的 1 M HCl 溶液中的极化曲线可知，加入 LOBI 后，自腐蚀电位均不同程度地发生负移，自腐蚀电流明显变小；阳极、阴极塔菲尔斜率均增大，对阴极反应的抑制作用更大。上述结果表明：LOBI 具有良好的缓蚀效果，其是一种以抑制阴极反应为主的混合型缓蚀剂，同时对阳极、阴极反应均有抑制作用；随着 LOBI 加入浓度逐渐增大，自

腐蚀电流逐渐变小。

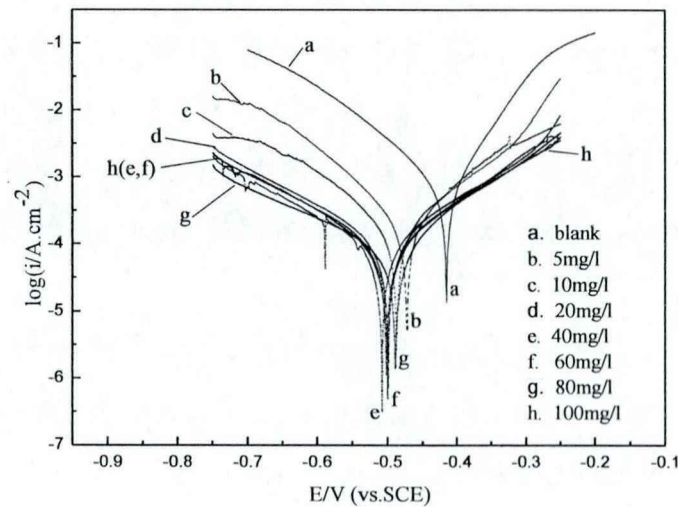


Figure 4.5 Polarization curves of Q235 mild steel in 1 M HCl solutions with different concentration of LOBI inhibitor at 40 °C for 1 h.

亚麻籽油咪唑啉缓蚀剂 (LOBI) 对碳钢的缓蚀效率及在碳钢表面的覆盖率通过下式计算得到^[12-15]:

$$\eta = (1 - I_{inhi} / I_{free}) \times 100\% \quad (4-2)$$

$$\theta = 1 - I_{inhi} / I_{free} \quad (4-3)$$

其中 I_{inhi} 和 I_{free} 分别表示加入 LOBI 与未加入任何缓蚀剂的极化曲线的自腐蚀电流值。

由极化曲线测得的相关参数, 如自腐蚀电位、自腐蚀电流、阴/阳极塔菲尔斜率以及通过计算得到的缓蚀效率和表面覆盖度均列于表 4.6 中。如表 4.6 中结果所示, 当 LOBI 的加入浓度为 80 mg/L 时, 缓蚀效率最大为 85.1%; 当加入量超过 80 mg/L 时, 自腐蚀电流反而稍微增大, 这可能是由于加入较大浓度的 LOBI 时, 咪唑啉分子在碳钢表面产生排斥力, 阻止咪唑啉分子进一步吸附, 从而使得缓蚀效率减小。

Table 4.6. Electrochemical polarization parameters for Q235 mild steel in 1 M HCl solution containing different concentration of the synthesized inhibitor at 40 °C for 1 h.

Concentration mg/L	$E_{corr.}$ (mV vs. SCE)	$I_{corr.}$ (mA.cm ⁻²)	B_a (mV.dec ⁻¹)	$-B_c$ (mV.dec ⁻¹)	$\eta\%$	θ
0	-415	0.737	66.4	128		
5	-471	0.248	132	123	66.4	0.664
10	-487	0.195	116	142	73.5	0.735
20	-499	0.143	172	184	80.6	0.806
40	-508	0.117	165	184	84.1	0.841
60	-500	0.115	160	189	84.4	0.844
80	-489	0.110	158	227	85.1	0.851
100	-502	0.111	162	179	84.9	0.849

4.3.2.3 EIS 评价结果

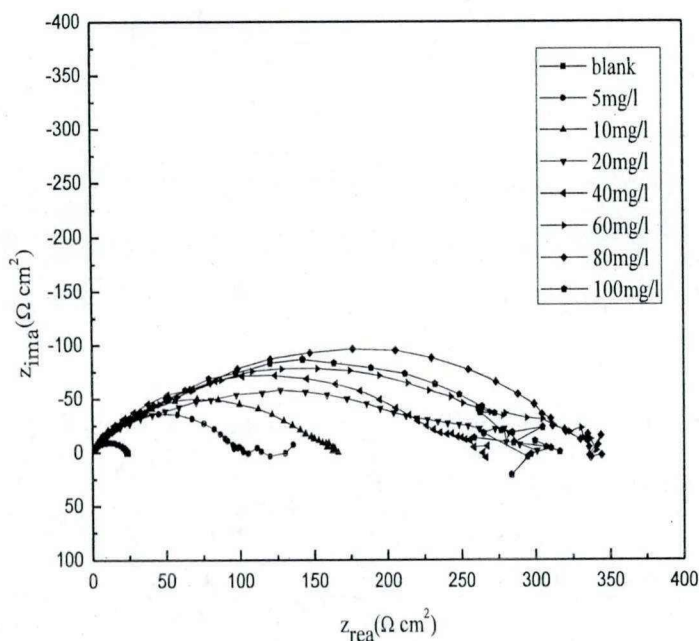


Figure 4.6 Nyquist plots of Q235 mild steel in 1 M HCl solutions with different concentration of LOBI inhibitor at 40 °C for 1 h.

对比碳钢在不加任何缓蚀剂及加入不同浓度的 LOBI 的 1 M HCl 溶液中的电化学阻抗谱可知,在空白溶液中只出现一个容抗弧且容抗弧并不是完美的半圆形,这与固体电极表面的弥散效应有关。一个容抗弧表明只存在一个时间常数。当 LOBI 加入量为 5 mg/L 和 10 mg/L 时,也只在高频区存在一个容抗弧,这个容抗弧对应于双电层电容;继续增大 LOBI 的加入量时可以发现,在高频和中频

区分别存在一个容抗弧。表明在高浓度下，电化学阻抗谱是由两个时间常数组成的，其中高频区的容抗对应于表面吸附的膜电容，而中频区的容抗则对应于双电层电容。因此，不同浓度下的电化学阻抗谱采用图 4.7 所示的等效电路进行拟合 [16-18]。

随着加入的 LOBI 浓度的增大，高频和中频区的容抗弧半径逐渐增大，表明膜电阻和电荷转移电阻均增大，也就是说碳钢基底的溶解反应更难进行、LOBI 的表面吸附膜起到了更好的保护作用。

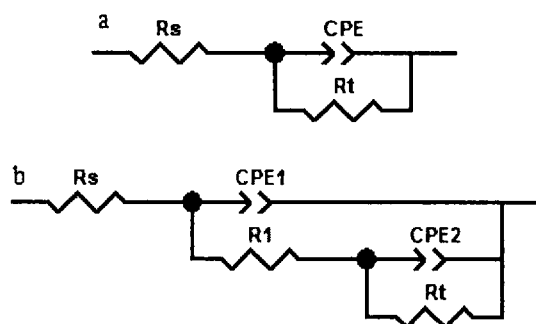


Figure 4.7 EEC used for simulating the impedance spectra.

图 4.7 中， R_s 表示溶液电阻，a 中的 CPE 表示双电层电容， R_t 表示电荷转移电阻；a 中的 CPE1 表示吸附膜电容， R_1 表示膜电阻，CPE2 表示双电层电容， R_t 表示电荷转移电阻。

Table 4.7. EIS analyzed results for Q235 mild steel in 1 M HCl solutions with different concentration of LOBI inhibitor at 40 °C for 1 h.

Concentration mg/L	R_s $\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE1-T $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	CPE1-P	R_1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE2-T $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	CPE2-P	R_t $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\eta\%$
0	0.467				240	0.862	23.3	
5	0.471				134	0.838	95.9	75.7
10	0.289				76.0	0.791	138	83.2
20	0.251	16.2	0.801	58.8	274	0.573	180	87.1
40	0.630	23.6	0.846	61.9	202	0.575	184	87.3
60	0.163	45.9	0.733	74.4	122	0.653	205	88.6
80	0.423	45.7	0.725	108	113	0.673	228	89.8
100	0.164	25.8	0.791	72.8	130	0.641	224	89.6

电化学阻抗谱中，亚麻籽油咪唑啉缓蚀剂的缓蚀效率以下式计算得到^[19-22]：

$$\eta = (1 - R_t^{free} / R_t^{inh}) \times 100\% \quad (4-4)$$

式(4-4)中， R_t^{free} 和 R_t^{inh} 分别表示未加入任何缓蚀剂和加入不同浓度缓蚀剂所测

得的电荷转移电阻。

通过等效电路拟合得到的各参数（如：溶液电阻、膜电容、膜电阻、双电层电容、电荷转移电阻）值列于表 4.7 中。当 LOBI 的加入量比较少时，仅存在一个时间常数，对应于双电层电容，可知在较低浓度时，碳钢表面未形成保护性的吸附膜或者形成的吸附膜并不致密，无法起到抑制金属腐蚀的作用。而在较高 LOBI 浓度的缓蚀溶液中，吸附膜比较致密，能够阻止电解质溶液中离子通过膜层与金属表面相接触，从而保护基底钢铁不被腐蚀。随着 LOBI 加入浓度逐渐变大，电荷转移电阻也逐渐变大，从而提高了 LOBI 的缓蚀性能。当 LOBI 加入浓度达到 80 mg/L 时，达 89.8% 的最大缓蚀效率。

对比极化曲线和电化学阻抗谱测试结果，缓蚀效率并不完全相同，但是缓蚀效率随着浓度变化的趋势是一致的。引起这两种测试方法结果不同的原因可能为^[23]：根据 Stern-Geary 公式，自腐蚀电流 I_{corr} 与极化电阻 R_p 之间存在着反比关系，而通过电化学阻抗谱测得的电荷转移电阻 R_t 和极化电阻 R_p 并不完全一样，它们之间存在如下关系：

$$R_p = R_t + R_d + R_a + R_l \quad (4-5)$$

其中， R_d 表示扩散层电阻， R_a 表示电极表面聚集物质的电阻， R_l 表示吸附膜电阻。因此，由极化曲线方法和电化学阻抗方法测试的缓蚀效率并不完全相同。

4.3.2.4 SEM 评价结果

通过对比 Q235 钢在含与不含 LOBI 的 1 M HCl 中浸泡 1 h 的 SEM 图片，可以发现，当 Q235 钢在不含 LOBI 的 1 M HCl 中浸泡 1 h 后，其表面已经被严重腐蚀，而在 1 M HCl 溶液中加入 80 mg/L 缓蚀剂 LOBI 后，Q235 钢基底表面仍然十分平整，并没有被盐酸腐蚀。可见，亚麻籽油咪唑啉缓蚀剂的缓蚀效果是比较明显的。

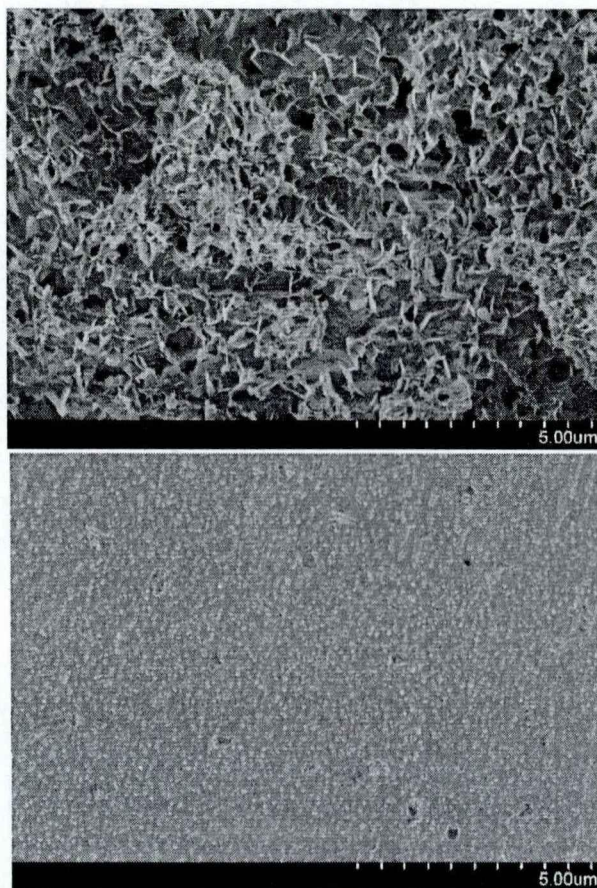


Figure 4.8 SEM images of Q235 mild steel samples after immersion in 1 M HCl for 1 h without (a) and with (b) 80 mg/L LOBI inhibitor.

4.3.2.5 XPS 测试结果

基于亚麻籽油的咪唑啉酸化缓蚀剂在 Q235 钢表面吸附后 XPS 测试结果如图 4.9 所示, 其中 (a) 和 (b) 分别为 N(1s) 和 S(2p) 去除背景后的光电子能谱图。从图中观察可知, N(1s) 峰位于 400.06 eV 附近, S(2p) 峰位于 162.44 eV 附近, 表明基于亚麻籽油的咪唑啉酸化缓蚀剂在 Q235 钢表面形成吸附膜层。400.06 eV 的 N(1s) 峰主要是由于在 Q235 钢表面吸附的基于亚麻籽油的咪唑啉酸化缓蚀剂的未质子化的胺基团产生的, 如 N-CH 键, 可以直接通过化学吸附作用吸附到 Q235 钢表面^[24]。

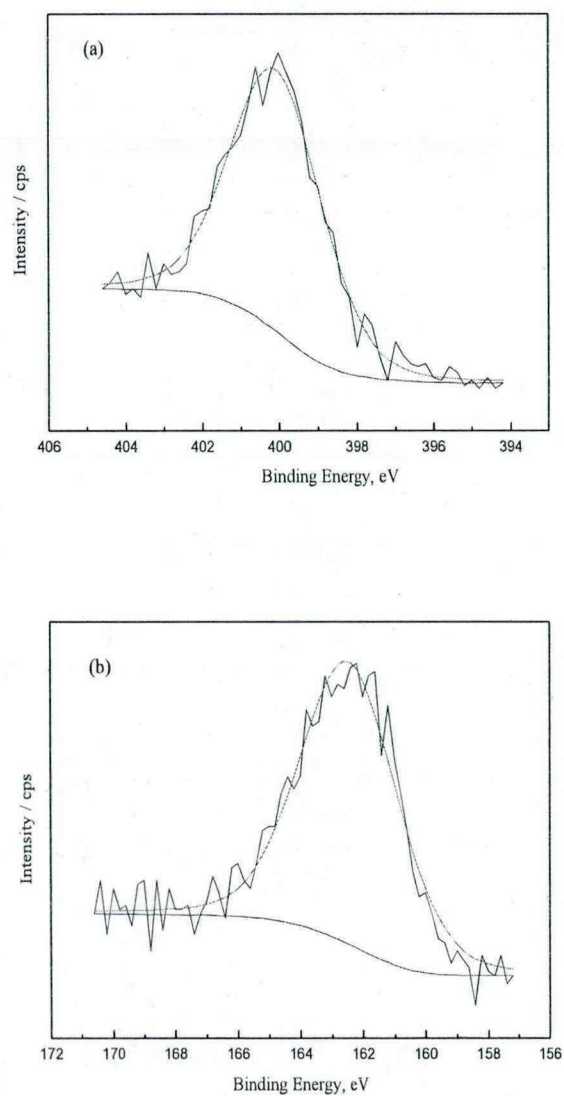


Fig4.9. (a) N(1s); (b) S(2p) photoelectron spectra of Q235 steel in 1.0 M HCl with 80 mg/L LOBI inhibitor.

4.3.3 亚麻籽油咪唑啉酸缓蚀剂吸附机理研究

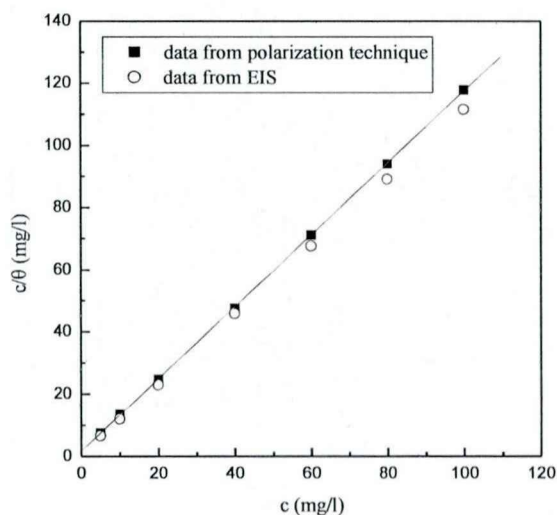


Figure 4.10 Langmuir adsorption isotherm for LOBI inhibitor onto Q235 mild steel in 1 M HCl solution.

通过极化曲线和电化学阻抗求得 LOBI 缓蚀剂在 Q235 钢表面吸附的覆盖率，以 c/θ 和 c 作图，发现 c/θ 和 c 满足线性关系，判断出 LOBI 在 Q235 钢表面吸附行为服从 Langmuir 吸附等温式^[25-30]：

$$c/\theta = 1/K_{ads} + c \quad (4-6)$$

其中， c 表示加入的 LOBI 的浓度； θ 表示 LOBI 在 Q235 钢表面吸附的覆盖率， K_{ads} 表示吸附平衡常数，其数值可以通过图 4.10 中的截距计算出来。

由图 4.10 可知，极化曲线和电化学阻抗谱两种方法得到的吸附方程基本一致（其微小差别在前面已经详细分析过）。由得到的吸附平衡常数可以根据下式计算得到吸附过程的吉布斯自由能 ΔG_{ads}^0 ^[31-35]：

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \times \exp(-\Delta G_{ads}^0 / RT) \quad (4-7)$$

经计算，LOBI 在 Q235 钢表面吸附的吉布斯自由能为 -43.4 kJ/mol，表明 LOBI 在 Q235 钢表面吸附行为是自发进行的。据文献报道，吸附吉布斯自由能负于 -40 kJ/mol 时，吸附过程以化学吸附为主；当吸附吉布斯自由能正于 -20 kJ/mol 时，吸附过程以物理吸附为主，即带有电荷的分子与异相电荷的金属表面的静电作

用，而当吸附吉布斯自由能介于-20 kJ/mol 与-40 kJ/mol 时，吸附过程既有物理吸附，也存在化学吸附。因此，LOBI 在 Q235 钢表面吸附行为以化学吸附为主 [36-39]。

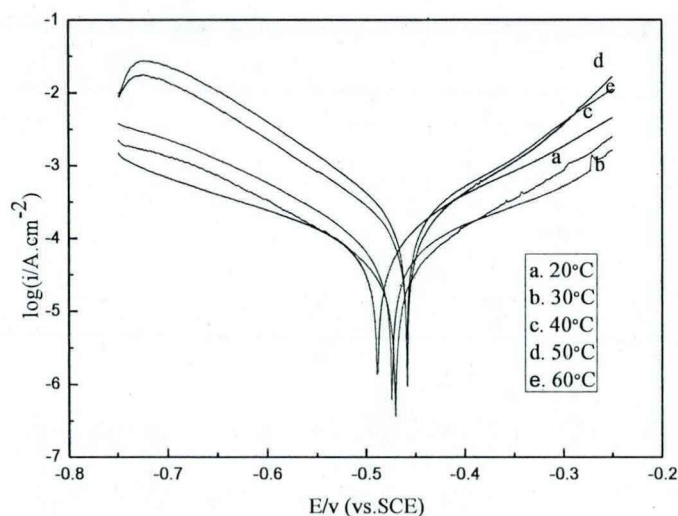


Figure 4.11 Polarization curves of Q235 mild steel in 1 M HCl solutions with 80 mg/L LOBI inhibitor at different temperature.

Q235 钢在含 80 mg/L 缓蚀剂 LOBI 的 1 M HCl 溶液不同温度条件下测得的极化曲线如图 4.11 所示。随着温度的升高，缓蚀效率出现下降，可能是由高温条件下 LOBI 在 Q235 钢表面的脱附行为引起。通过分析得到不同温度下的自腐蚀电流 I_{corr} ，探讨 $\ln(I_{corr})$ 与 $1/T$ 的关系，结果如图 4.12 所示。图 4.12 表明， $\ln(I_{corr})$ 与 $1/T$ 之间存在着明显的线性关系。根据 Arrhenius 公式，Q235 钢在含 80 mg/L 亚麻籽油咪唑啉缓蚀剂的 1 M HCl 溶液中溶解过程的活化能可以通过下式计算得到^[40-42]：

$$I_{corr} = A \exp(-E_a / RT) \quad (4-8)$$

其中， E_a 为表观活化能， R 为气体常数， T 为试验温度。

计算得到 Q235 钢在含 80 mg/L 缓蚀剂 LOBI 的 1 M HCl 溶液中溶解过程的表观活化能为 29.6 kJ/mol。据文献报道^[43]，Q235 钢在 1 M HCl 溶液中溶解过程的表观活化能大约为 50 kJ/mol。因此，我们认为 LOBI 在 Q235 钢表面的吸附为化学吸附^[34]。这个结论与我们之前分析的相一致。

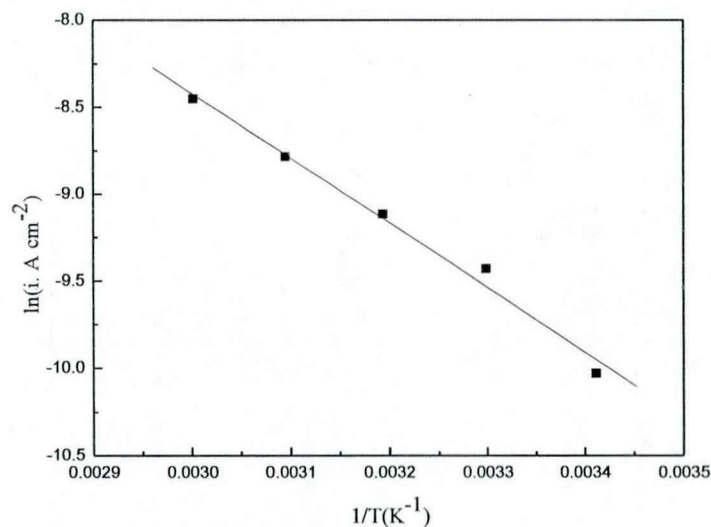


Figure 4.12 $\ln(i_{cor})$ vs. $1/T$ for Q235 mild steel dissolution in 1 M HCl solutions with 80 mg/L LOBI inhibitor at different temperature ranging from 20 °C to 60 °C.

4.4 本章小结

本章制备了基于亚麻籽油的 LOBI 缓蚀剂,通过红外光谱和 H 谱对其结构进行了表征,研究了 1 M HCl 电解质溶液中 LOBI 的缓蚀性能和吸附机理。结果如下:

- (1). 以亚麻籽油为原料合成了咪唑啉类酸化缓蚀剂,并通过红外光谱和 H 谱对其结构进行了表征。
- (2). LOBI 与市场上常用的缓蚀剂的缓蚀效率失重法对比测试表明,LOBI 加量少、但缓蚀效率仍达到 95% 以上。
- (3). LOBI 的缓蚀效率随着其浓度的增大而逐渐增大,当缓蚀剂浓度超过 80 mg/L 时,缓蚀效率不再增大。
- (4). LOBI 在 Q235 钢表面的吸附类型主要为化学吸附、遵从 Langmuir 吸附等温方程式,且电化学阻抗谱与极化曲线测试结果相吻合。

本章参考文献

- [1] D.X. Wang, S.Y. Li, Y.Ying, M.J. Wang, H.M. Xiao, Z.X. Chen, Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of imidazoline derivatives, *Corrosion Science*, 41(1999) 1911-1919
- [2] X.Y. Zhang, F.P. Wang, Y.F. He, Y.L. Du, Study of the inhibition mechanism of imidazoline amide on CO₂ corrosion of Armco iron, *Corrosion Science*, 43(2001) 1417-1431
- [3] J.M. Zhao, G.H. Chen, The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO₂-saturated brine solution, *Electrochimica Acta*, 69(2012) 247-255
- [4] J. Zhang, X.L. Gong, H.H. Yu, M. Du, The inhibition mechanism of imidazoline phosphate inhibitor for Q235 steel in hydrochloric acid medium, *Corrosion Science*, 53(2011) 3324-3330
- [5] M. Heydari, M. Javidi, Corrosion inhibition and adsorption behavior of an amido-imidazoline derivative on API 5L X52 steel in CO₂-saturated solution and synergistic effect of iodide ions, *Corrosion Science*, 61(2012) 148-155
- [6] B. Wang, M. Du, J. Zhang, C.J. Gao, Electrochemical and surface analysis studies on corrosion inhibition of Q235 steel by imidazoline derivative against CO₂ corrosion, *Corrosion Science*, 53(2011) 353-361
- [7] J. Zhang, G.M. Qiao, S.Q. Hu, Y.G. Yan, Z.J. Ren, L.J. Yu, Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazoline compounds with different hydrophilic groups, *Corrosion Science*, 53(2011) 147-152
- [8] J. Zhang, J.X. Liu, W.Z. Yu, Y.G. Yan, L. You, L.F. Liu, Molecular modeling of the inhibition mechanism of 1-(2-aminoethyl)-2-alkyl-imidazoline, *Corrosion Science*, 52(2010) 2059-2065
- [9] P.C. Okafor, Y.G. Zheng, Synergistic inhibition behavior of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H₂SO₄ solutions, *Corrosion Science*, 51(2009) 850-859
- [10] P.C. Okafor, X. Liu, Y.G. Zheng, Corrosion inhibition of mild steel by

ethylamino imidazoline derivative in CO₂-saturated solution, *Corrosion Science*, 51(2009) 761-768

[11] X.Y. Liu, S.H. Chen, H.Y. Ma, G.Z. Liu, L.X. Shen, Protection of iron corrosion by stearic acid and stearic imidazoline self-assembled monolayers, *Applied Surface Science*, 253(2006) 814-820

[12] A.S. Fouda, A.A. Al-Sarawy, F.Sh. Ahmed, H.M. El-Abbasy, Corrosion inhibition of aluminum 6063 using some pharmaceutical compounds, *Corrosion Science*, 51(2009) 485-492

[13] R. Slomaz, G. Kardas, B. Yazici, M. Erbil, Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312(2008) 7-17

[14] H. Ashassi-Sorkhabi, M. Eshaghi, Corrosion inhibition of mild steel in acidic media by [BMIm]Br ionic liquid, *Materials Chemistry and Physics*, 114(2009) 267-271

[15] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, Corrosion inhibition of Armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives, *Corrosion Science*, 42(2000) 929-940

[16] D.H. van der Weijde, E.P.M. van Westing, J.H.W.de Wit, Electrochemical techniques for delamination studies, *Corrosion Science*, 36(1994) 643-652

[17] P. Campestrini, E.P.M van Westing, J.H.W de Wit, Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on alclad 2024 aluminium alloy: EIS investigation, *Electrochimica Acta*, 46(2001) 2631-2647

[18] A.A. Mohammed, K.F. Khaled, Q. Mohsen, H.A. Arida, A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids, *Corrosion Science*, 52(2010) 1684-1695

[19] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, Corrosion inhibition of pure iron in 0.5 M H₂SO₄ solutions by ethanolamines, *Applied Surface Science*, 246(2005) 108-116

- [20] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acid, *Applied Surface Science*, 239(2005) 154-164
- [21] H. Amar, J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, A corrosion inhibition study of iron by phosphonic acids in sodium chloride solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 558(2003) 131-139
- [22] D. Gopi, K.M. Govindaraju, V. Collins Arun Prakash, D.M. Angeline Sakila, L. Kavitha, A study on new benzotriazole derivatives as inhibitors on copper corrosion in ground water, *Corrosion Science*, 51(2009) 2259-2265
- [23] I. Dehri, M. Özcan, The effect of temperature on the corrosion of mild steel in acidic media in the presence of some sulphur-containing organic compounds, *Materials Chemistry and Physics*, 98(2006) 316-323
- [24] P. Li, J.Y. Lin, K.L. Tan, J.Y. Lee, Electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopic studies of the inhibition of mild steel corrosion in acids by cyclohexylamine, *Electrochimica Acta*, 42(1997) 605-615
- [25] Zhihua Tao, Shengtao Zhang, Weihua Li, Baorong Hou, Corrosion inhibition of mild steel solution by some oxotriazole derivatives, *Corrosion Science*, 51(2009) 2588-2595
- [26] Ganasha Achary, Y. Arthoba Naik, S. Vijay Kumar, T.V. Venkatesha, B.S. Sherigara, An electroactive co-polymer as corrosion inhibitor for steel in sulphuric acid medium, *Applied Surface Science*, 254(2008) 5569-5573
- [27] R.J. Chin, K. Nobe, Electrochemical characteristics of Iron in H_2SO_4 containing benzotriazole, *Journal of Electrochemical Society*, 118(1971) 545-548
- [28] H. Amar, A. Tounsi, A. Makayssi, A. Derja, J. Benzakour, A. Outzourhit, Corrosion inhibition of Armco iron by 2-mercaptobenzimidazole in sodium chloride 3% media, *Corrosion Science*, 49(2007) 2936-2945
- [29] L. Larabi, O. Benali, S.M. Mekelleche, Y. Harek, 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid, *Applied Surface Science*, 253(2006) 1371-1378

- [30] M.A. Quraishi, Hariom K. Sharma, 4-Amino-3-butyl-5-mercapto-1,2,4-triazole: a new corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid, *Materials Chemistry and Physics*, 78(2002) 18-21
- [31] P.C. Okafor, X. Liu, Y.G. Zheng, Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO₂-saturated solution, *Corrosion Science*, 51(2009)761-768
- [32] N.K. Allam. Thermodynamic and quantum chemistry characterization of the adsorption of triazole derivatives during Muntz corrosion in acidic and neutral solution, *Applied Surface Science*, 253(2007) 4570-4577
- [33] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, H. Hannache, A novel azo dye, 8-quinolinol-5-azoantipyrine as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, *Desalination*, 237(2009) 175-189
- [34] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, N.W. Odozi, Acenaphtho [1,2-b] quinoxaline as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄, *Corrosion Science*, 52(2010) 923-926
- [35] V. Branzoi, Florentina Golgovici, Florina Branzoi, Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors, *Materials Chemistry and Physics*, 78(2002) 122-131
- [36] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, S.A. Umoren, Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl, *Corrosion Science*, 51(2009) 1868-1875
- [37] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, 2,3-Diphenylbenzoquinoxaline: A new corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid, *Corrosion Science*, 52(2010) 282-285
- [38] S.A. Umoren, I.B. Obot, E.E. Ebenso, N.O. Obi-Egbedi, Studies on the inhibitive effect of exudates gum from *dacroydes edulis* on the acid corrosion of aluminium, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 26(2008) 199-209
- [39] S.A. Umoren, I.B. Obot, E.E. Ebenso, P.C. Okafor, Eco-friendly inhibitors from naturally occurring exudates gums for aluminium corrosion inhibition in acidic medium, *Port. Electrochimica Acta*, 26(2008) 267-282
- [40] M. El Achouri, S. Kertit, H.M. Gouttaya, B. Nciri, Y. Bensouda, L. Perez, M.R.

Infante, K. Elkacemi, Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl by some Gemini surfactants in the series of alkanediyl-a,w-bis-(dimethyl tetradecyl ammonium bromide), *Progress in Organic Coatings*, 43(2001) 267-273

[41] H.L. Wang, H.B. Fan, J.S. Zheng, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by a mercapto-triazole compound, *Materials Chemistry and Physics*, 77(2002) 655-661

[42] M.A. Quraishi, A. Singh, V.K. Singh, D.K. Yadav, A.K. Singh, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves, *Materials Chemistry and Physics*, 122(2010) 114-122

[43] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, Corrosion inhibition of Armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives, *Corrosion Science*, 42(2000) 929-940

[44] L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, S. Ghalem, Hydrazide derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl, *Progress in Organic Coatings*, 54(2005) 256-262

第五章 铜基苯并三氮唑缓蚀剂的表征及其缓蚀行为研究

5.1 引言

苯并三氮唑 (BTAH) 缓蚀剂对铜基底的缓蚀行为已经研究得比较多^[1-4]。但是, 迄今为止, BTAH 缓蚀剂在铜基底表面的缓蚀机理尚无统一的认识。现有部分文献认为其缓蚀机理是通过 BTAH 在铜表面的吸附^[5-6], 但另有文献指出 BTAH 与铜形成络合物才是其缓蚀的主要原因^[7-8]。同时, 关于 BTAH 的吸附动力学也有探讨^[9-12], Matjaž Finšgar^[13]等通过石英晶体微平衡可以测定 BTAH 在铜表面的吸附动力学, 但是, 由于铜氧化物的存在, 使得测试结果并不能单一的表征 BTAH 的吸附行为。

本章主要目的是采用电化学测试方法结合紫外吸收光谱的方法研究 BTAH 在铜表面的吸附行为及成膜动力学。

5.2 实验部分

实验中所使用的 0.1M NaCl 溶液采用分析纯试剂和二次蒸馏水配制, 其中 BTAH 缓蚀剂的浓度分别为 0、2、5、10、20 和 40 mg/l, 配制后的实验溶液 pH 值约 6.30 ± 0.04 。每次试验前, 溶液都预先通入 N_2 1 h 以除氧气。

电化学测试时采用三电极体系, 使用圆形铜电极为工作电极、工作面的几何面积约为 0.50cm^2 , 大面积光亮 Pt 片作为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 饱和 KCl 琼脂盐桥沟通参比电极和工作电极浸泡的电解质溶液。实验过程中采用恒温水浴槽控制测试温度。如未特别说明, 本章测试中所有的电位均相对于 SCE。

电化学测试前, 工作电极表面依次经 $3\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 的碳化硅砂纸打磨, 然后用 $0.5\mu\text{m}$ 的金刚石研磨剂抛光, 再用二次蒸馏水冲洗, 最后用丙酮擦洗, 置于干燥器中备用。电化学测试之前, 电极在溶液中稳定 2 h, 每次试验至少重复三次, 保证重现性。

5.2.1 电化学阻抗测试

使用 PARSTAT 2273 电化学系统进行电化学阻抗测试。测试频率范围是 100KHz-0.01Hz, 扫描方向由高频至低频, 扰动信号是幅值为 5mV 的正弦交流电位。

5.2.2 原子力显微镜测试

苯并三氮唑在铜电极表面吸附 6 h 后, 取出通过原子力显微镜(SPA400, Japan)采用轻敲模式测定铜电极表面相图。

5.2.3 红外测试

采用美国尼高力仪器公司的傅立叶变换红外光谱仪(Nexus670, NICOLET)对铜电极表面进行红外表征, 扫描波长范围为 400 cm^{-1} 到 4000 cm^{-1} 。

铜电极在含苯并三氮唑(BTAH)的电解质溶液中浸泡不同时间后取出进行红外掠角反射测试。

5.2.4 紫外吸收光谱测试

使用上海欣茂仪器有限公司的紫外吸收光谱(UV-7502 PC)对 BTAH 进行紫外吸收测试。

首先测定不同浓度条件下 BTAH 的紫外吸收值, 建立浓度与紫外吸收值间的函数关系。将铜电极浸泡入含 BTAH 的电解质溶液中, 间隔一定时间测定溶液中 BTAH 的紫外吸收光谱, 通过紫外吸收值与浓度的关系判断铜电极表面 BTAH 的吸附量, 从而研究其吸附动力学。

5.3 结果与讨论

5.3.1 电化学阻抗测试结果

开路电位条件下测试的电化学阻抗结果如图 5.1 所示。通过电化学阻抗谱图的分析可知, 电化学阻抗谱由两个时间常数和—个 Warburg 阻抗组成^[14-15]。两

个时间常数分别对应于铜电极表面 BTAH 吸附形成的吸附膜层与铜电极界面电化学反应行为。采用如图 5.2 所示的等效电路对图 5.1 所示电化学阻抗谱进行拟合，拟合结果见表 5.1。

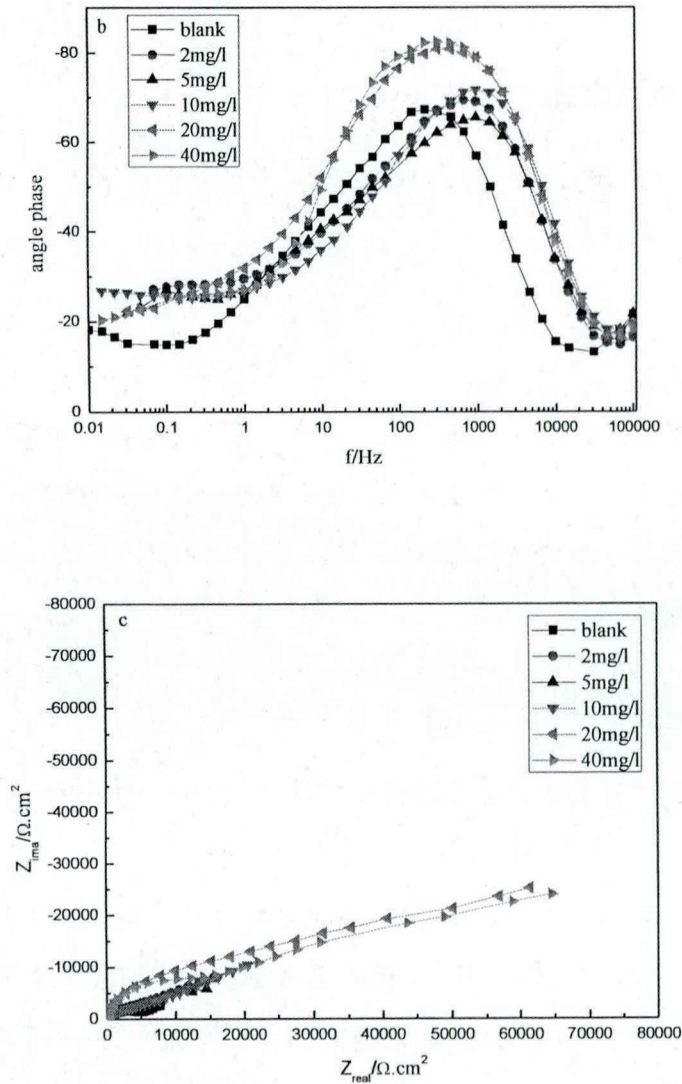


Figure 5.1 EIS plots of copper in 0.1 M NaCl with different concentration of BTAH.

BTAH 在铜电极表面的缓蚀效率 η 及表面覆盖度通过下式^[16-20]计算得到，结果也列于表 5.1 中。

$$\eta = \left(1 - \frac{R_{ct}^{free}}{R_{ct}^{inhi}}\right) \times 100\% \quad (5-1)$$

$$\theta = 1 - \frac{R_{ct}^{free}}{R_{ct}^{inhi}} \tag{5-2}$$

其中， R_{ct}^{free} 和 R_{ct}^{inhi} 分别表示未加入苯并三氮唑和加入 BTAH 的电荷转移电阻值。

由图 5.1 上可以看出，随着 BTAH 浓度的增大，容抗弧半径随着增大，表明 BTAH 能够起到抑制铜电极表面腐蚀的作用。

随着 BTAH 加入的浓度从 2 mg/l 增大到 40 mg/l, 电荷转移电阻由 3848 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 到 23098 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (表 5.1), 表明 BTAH 在铜电极表面吸附形成了一层致密膜, 阻止电解质溶液中的离子与铜电极接触, 从而提高了缓蚀效率。

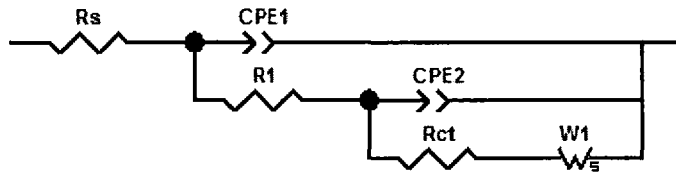


Figure 5.2 EEC used for simulating the impedance spectra.

图 5.2 中 R_s 为溶液电阻，CPE1 代表膜电容， R_1 表示膜电阻，CPE2 代表双电层电容， R_{ct} 表示电荷转移电阻， W_1 为 Warburg 阻抗。

Table 5.1. EIS analyzed results for copper in 0.1 M NaCl with different concentration of BTAH.

c, mg/L	CPE1-T $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	CPE1-P	R_1 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE2-T $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	CPE2-P	R_{ct} $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	W $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	θ
0	6.80	0.915	1.06	49.2	0.642	3.85	7.45	
2	1.89	0.927	1.23	18.9	0.589	4.53	32.8	0.15
5	2.76	0.934	0.95	25.6	0.616	5.74	13.4	0.33
10	1.27	0.953	0.92	34.1	0.573	7.59	52.1	0.49
20	1.07	0.970	5.56	11.6	0.569	11.4	134	0.66
40	1.24	0.970	10.23	30.1	0.624	23.1	96	0.83

在此采用分形维数来探讨 BTAH 在铜电极表面的吸附行为, 分形维数定义如下^[21]:

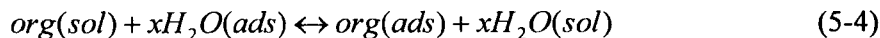
$$D = n + \frac{1}{n} \tag{5-3}$$

其中 D 表示分形维数，n 表示膜电容的频率因子。

通过计算可以得到，D 接近于 2，这表明 BTAH 在铜电极表面吸附形成的膜是比较均匀平整的，并且吸附膜的维数是二维的，吸附规律遵从 Langmuir 吸附

等温方程式^[22]。

根据研究报告^[23-24], 有机物分子在金属表面的吸附主要是取代金属表面的水分子:



基于上述模型, 在假如 BTAH 的吸附量很小、几乎不改变溶液中 BTAH 的浓度的前提下, 可以认为 BTAH 的浓度恒定为其起始浓度。于是可以建立 BTAH 在铜电极表面吸附的如下动力学方程:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1c_0(1-\theta) - k_{-1}\theta \quad (5-5)$$

$$\ln[k_1c_0 - (k_1c_0 + k_{-1})\theta] = -(k_1c_0 + k_{-1})t + \ln k_1c_0 \quad (5-6)$$

$$\theta = k_1c_0 [1 - \exp - (k_1c_0 + k_{-1})t] / (k_1c_0 + k_{-1}) \quad (5-7)$$

其中 θ 为表面覆盖度, c_0 为 BTAH 的起始浓度。当达到吸附平衡态时:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1c_0(1-\theta) - k_{-1}\theta = 0 \quad (5-8)$$

$$K_{ads} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (5-9)$$

$$\theta = \frac{K_{ads}c_0}{1 + K_{ads}c_0} \quad (5-10)$$

c/θ 和 c 之间的线性关系如图 5-3 所示, 表明 BTAH 在铜电极表面的吸附行为确实符合 Langmuir 吸附等温方程式^[25-28]:

$$\frac{c}{\theta} = c + \frac{1}{K_{ads}} \quad (5-11)$$

式(5-11)中, c_0 为 BTAH 的起始浓度, θ 为 BTAH 在铜电极表面覆盖度, K_{ads} 为吸附平衡常数, 吸附平衡常数可以通过图 5.3 中的截距计算得到。

Langmuir 吸附等温方程式存在如下假定, 吸附的有机物分子与表面活性点存在 1:1 的关系, 并且吸附的分子间不存在相互作用^[29]。吸附平衡常数经计算得到为 1.07×10^4 l/mol。

同时, 由于吸附平衡常数与吸附自由能之间存在如下关系式^[30]:

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (5-12)$$

其中, 55.5 为溶液中水的摩尔浓度, R 为气体常数, T 为绝对温度值。

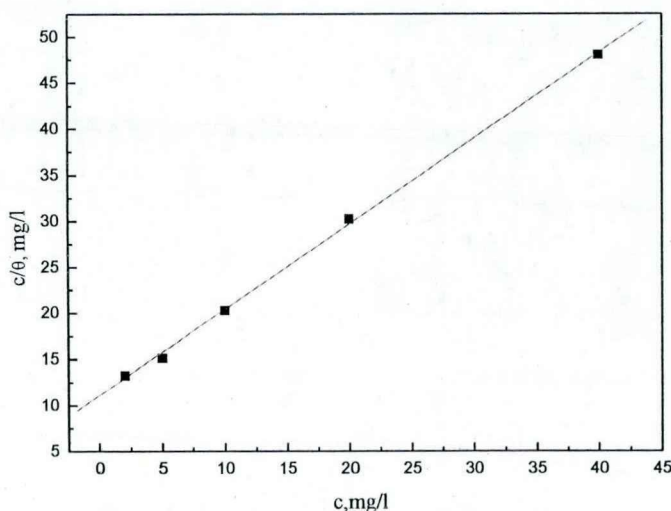


Figure 5.3 Langmuir adsorption isotherm for BTAH onto copper in 0.1 M NaCl solution.

一般而言^[31], 吸附自由能正于-20 kJ/mol 时, 有机物分子的吸附主要以物理吸附为主, 即通过静电作用; 而当吸附自由能负于-40 kJ/mol 时, 有机物分子的吸附主要以化学吸附为主, 即有机物分子通过电子共有或者电子转移与金属基底表面形成化学键^[31]。通过式(5-12)计算得到苯并三氮唑在铜电极表面的吸附自由能为-33.5 kJ/mol, 表明 BTAH 在铜电极表面的吸附以化学吸附为主, 并存在物理吸附, 化学吸附可能是通过 N 原子上的孤对电子与铜形成配位作用产生的。

5.3.2 原子力显微镜测试结果

为了进一步研究 BTAH 在铜电极表面的吸附行为, 我们采用原子力显微镜测定吸附膜的相位图^[32]。图 5.4 中分别给出了浸泡 1h 和 6h 时铜电极表面相位图。由图中可以看出, 当浸泡时间为 1h 时, 铜电极表面十分不均匀, 表明 BTAH 所形成的吸附膜并不完整; 随着浸泡时间的延长, 铜电极表面越来越均匀, BTAH 形成的吸附膜非常紧密, 说明 BTAH 在铜电极表面的吸附是一个缓慢的过程, 需要一定的时间才能形成完整的吸附膜层。

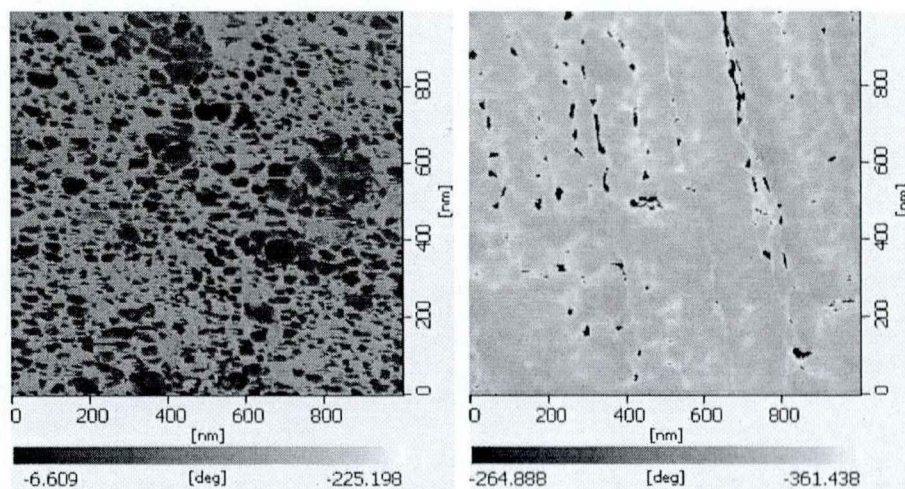


Figure 5.4 ex situ tapping mode AFM phase images obtained after BTAH adsorption in the solution with 40 mg/l BTAH (a) 1h; (b) 6h

5.3.3 红外掠角反射测试结果

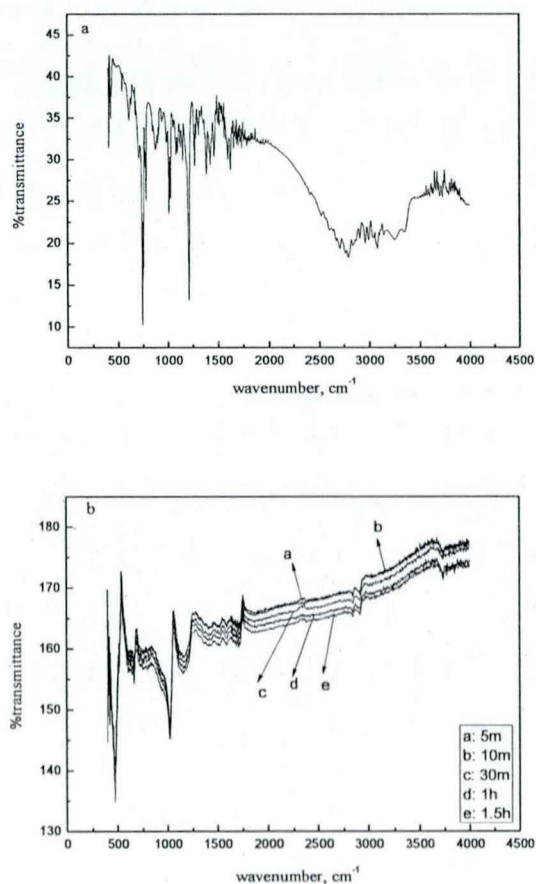


Figure 5.5 (a) FT-IR transmission spectra of solid BTAH; (b) Infrared reflection spectrum of the

film formed on copper surface in 40 mg/l BTAH solution with different absorption time.

关于 BTAH 与铜的成键研究也比较多^[33-34]。这些研究得到的结论均为 BTAH 通过环上 N 原子与铜金属表面成键。在此我们采用非原位红外掠角反射探讨 BTAH 在铜电极表面的成键行为。

图 5.5 中分别列出了 BTAH 固体粉末的红外光谱图和经过 BTAH 吸附后的铜电极的掠角反射光谱图。由 BTAH 固体粉末的红外光谱图可知, 1421 cm^{-1} 和 1624 cm^{-1} 的红外特征峰对应于苯环的骨架振动。1210 cm^{-1} 处的强吸收峰为 N-H 的面内弯曲振动特征峰, 另一个特征峰位于 742 cm^{-1} 为苯环的取代红外峰。

对比 BTAH 吸附在铜电极表面的红外掠角反射, 可以发现对应于 N-H 的面内弯曲振动特征峰由 1210 cm^{-1} 缓慢转移至 1160 cm^{-1} , 表明 N 原子与铜基底表面存在相互作用, 即通过未成对电子与铜成键, 这与电化学阻抗测试得到的 BTAH 在铜电极表面以化学吸附为主的结论相一致。

Bratescu^[35]等也采用过红外掠角反射来研究 BTAH 在铜电极表面的吸附行为, 其研究发现, BTAH 的吸附动力学可以用以下公式表示:

$$A(t) = A_{eq}[1 - \exp(-t/\tau)] \quad (5-13)$$

其中, $A(t)$ 为某个时间点的吸附值, A_{eq} 为平衡状态时的吸附值, τ 为吸附过程的时间常数。

上述吸附动力学公式与我们建立的动力学方程是一致的, 对比两个动力学方程(5-7)和(5-13):

$$A(t) = \theta \quad (5-14)$$

$$A_{eq} = k_1 c_0 / (k_1 c_0 + k_{-1}) \quad (5-15)$$

$$\tau = 1 / (k_1 c_0 + k_{-1}) \quad (5-16)$$

可知, 当 BTAH 的起始浓度增大时, 吸附平衡状态下的表面覆盖度也随之增加。吸附过程的时间常数不仅与 BTAH 的起始浓度有关, 还与吸附平衡常数相关。当增大 BTAH 浓度时, 达到平衡状态所需要的时间相应减小, 反之则会增大。

5.3.4 紫外吸收测试结果

不同浓度下 BTAH 的紫外吸收光谱如图 5.6 所示。由图可知, 位于 260 nm 和

275 nm 的紫外特征吸收峰分别对应于 BTAH 上的苯环与醌结构, 这与之前的报道相一致^[36]。对比发现, 260 nm 处有最大紫外吸收值, 因此, 我们选定 260 nm 为 BTAH 的紫外特征吸收波长, 并以此波长的吸收值建立浓度与紫外吸收间的函数关系。

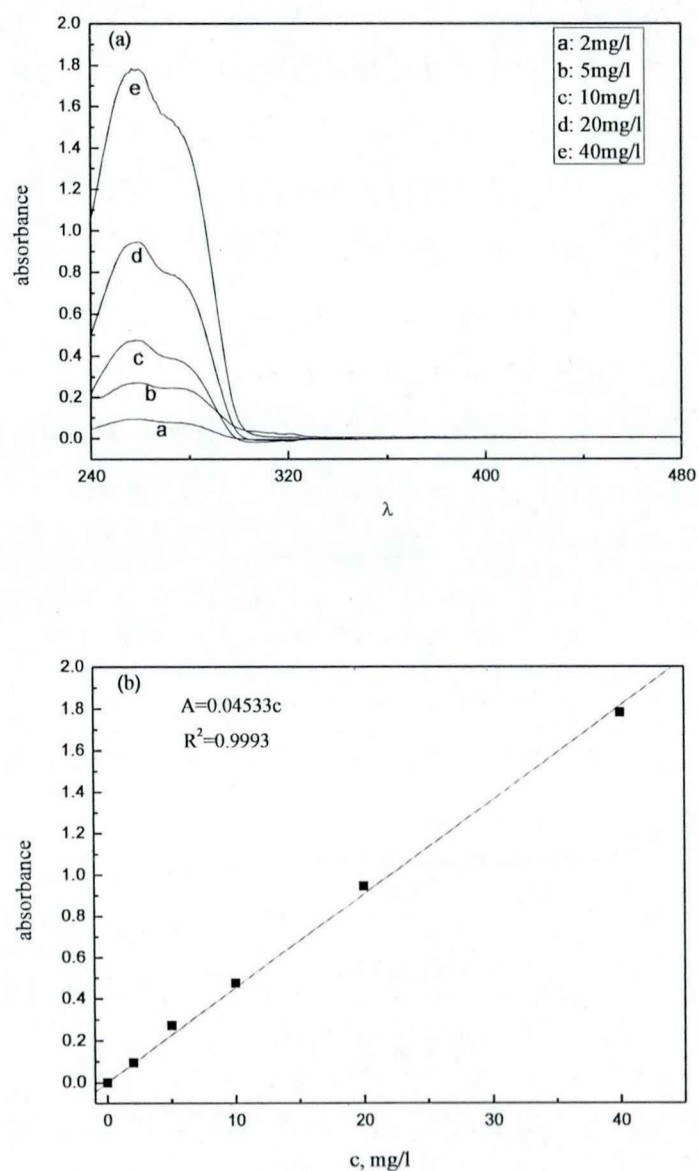


Figure 5.6 (a) UV absorbance of BTAH at different concentration; (b) Linear relationship between absorbance and concentration.

BTAH 的浓度与紫外吸收值间的线性关系见于图 5.6 中, 得到如下线性方程式:

$$A = 0.04533c \quad (5-17)$$

$$\Delta A = A_0 - A_t, \Delta c = c_0 - c_t \quad (5-18)$$

上式中, A_0 和 A_t 分别为 $t=0$ 和 t 时间的紫外吸收值, c_0 和 c_t 分别对应于 $t=0$ 和 t 时间的 BTAH 的浓度。

于是, 可以得到:

$$\Delta A = 0.04533\Delta c \quad (5-19)$$

$$m_s = \Delta c \times V \quad (5-20)$$

其中, m_s 为 BTAH 在铜电极表面的吸附量, V 为紫外吸收测试时 BTAH 溶液的体积。

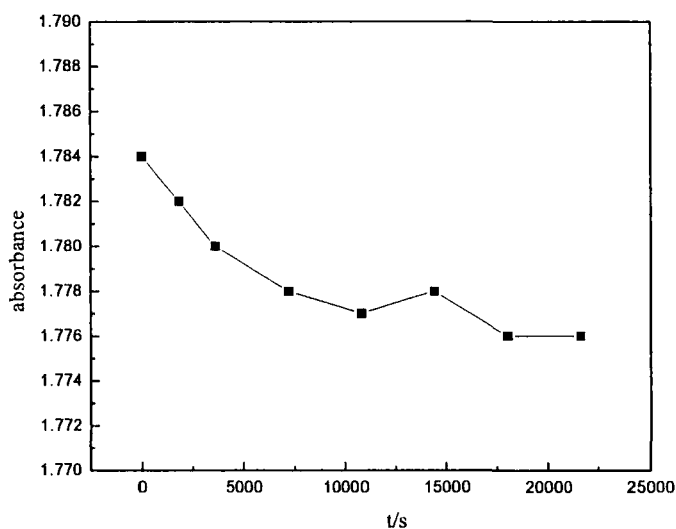


Figure 5.7 Absorbance vs t of the BTAH solution without copper electrode during UV adsorption measurement

为了测定 BTAH 在所测的电解质溶液体系中的稳定性, 我们测定了不加入铜工作电极时含 BTAH 的溶液的紫外吸收值, 结果如图 5.7 所示。实验发现, 在所测定的 6 h 时间内, BTAH 的吸收值变化非常小、为 0.5%, 可知 BTAH 在此体系内是十分稳定的, 同时, 由于实验中所测量的紫外吸收值均是对应于 260nm 处的紫外吸收峰, 而此峰与 BTAH 的苯环结构相关, 依据苯环结构的稳定性, 我们认定实验所测得的紫外吸收值的变化与体系无关。

实验测定了 BTAH 在铜电极表面吸附时，溶液中 BTAH 的紫外吸收值随时间变化，并依据方程式(5-19)和(5-20)计算出此段时间内 BTAH 在铜电极表面的吸附量，结果如图 5.8 所示。由曲线斜率可以计算得到：在初始的 2h 时间内，BTAH 在铜电极表面吸附速率较快，随后，吸附速率逐渐变小。可能的原因是：吸附在铜电极表面的 BTAH 分子会与将要吸附的 BTAH 分子之间产生排斥力，从而阻止溶液中的 BTAH 分子在铜电极表面的进一步吸附。

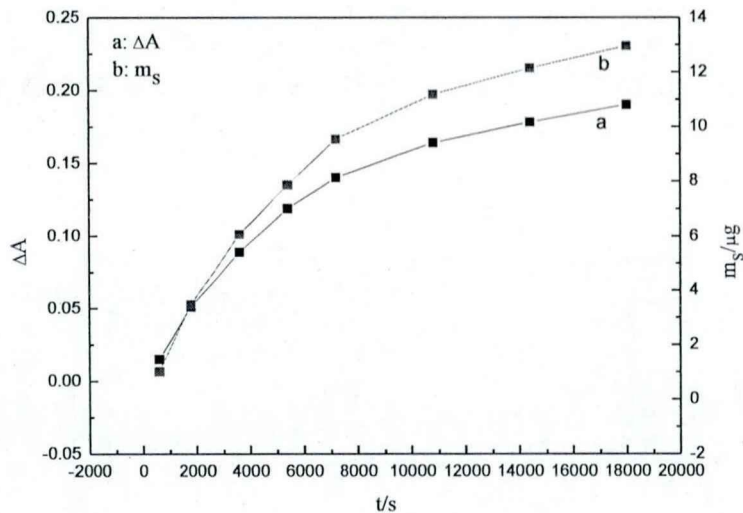


Figure 5.8 variation of BTAH absorbance in bulk solution and quality of BTAH adsorbed onto copper surface.

首先，我们使用动力学方程式(5-7)来研究 BTAH 在铜电极表面吸附的动力学行为。通过非线性 Levenberg-Marquardt algorithm 拟合，我们可以分别得到吸附和脱附速率常数，结果列于表 5.2 中。经计算可得到平衡常数为 3.75×10^4 l/mol，此值比电化学阻抗测试得到的结果 (1.07×10^4 l/mol) 稍大，脱附速率常数非常小，因此在初始吸附阶段，BTAH 的吸附速率是比较大的。

动力学方程式(5-7)是在假设溶液中 BTAH 的浓度是恒定不变的前提下得到的，而在实际情况中，由于吸附时间的延长，BTAH 在铜电极表面吸附量逐渐增大，溶液中 BTAH 的浓度肯定是变化的。基于上述考虑，根据方程(5-18)和(5-20)可以得到：

$$c_t = c_0 - \frac{m_s}{V} \tag{5-21}$$

$$m_s = m_e \times \theta \tag{5-22}$$

其中， m_e 为一常数，表示 BTAH 在铜电极表面的饱和吸附量。

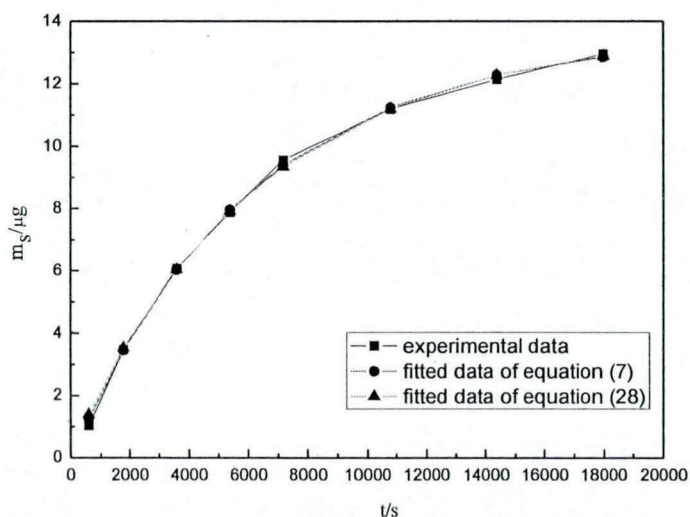


Figure 5.9 BTAH adsorption dynamics was fitted with equation (7) and equation (28).

Table 5.2. Parameters k_1 and k_{-1} obtained from fitting the experimental UV data by equation (7) and equation (28).

Kinetics	k_1	$k_{-1} \times 10^{-5}$	K(l/mol)
Equation(7)	0.45	1.19	3.75E4
Equation(28)	0.33	4.57	0.71E4

因此，动力学方程式(5-5)可写为：

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1(c_0 - \frac{m_e\theta}{V})(1-\theta) - k_{-1}\theta \tag{5-23}$$

$$\frac{dm}{dt} = k_1(c_0 - \frac{m}{V})(m_e - m) - k_{-1}m \tag{5-24}$$

$$a = \frac{k_1}{V} \tag{5-25}$$

$$b = \frac{k_1 m_e}{V} + k_{-1} + k_1 c_0 \quad (5-26)$$

$$c = k_1 c_0 m_e \quad (5-27)$$

$$\ln \frac{2am + b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2am + b + \sqrt{b^2 - 4ac}} = \sqrt{b^2 - 4ac} \times t + \ln \frac{b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{b + \sqrt{b^2 - 4ac}} \quad (5-28)$$

使用动力学方程式(5-28)来研究 BTAH 在铜电极表面吸附的动力学行为。同样采用非线性 Levenberg-Marquardt algorithm 拟合, 我们可以分别得到吸附和脱附速率常数, 结果列于表 5.2 中。经计算可得到平衡常数为 0.71×10^4 l/mol, 此值比电化学阻抗测试得到的结果(1.07×10^4 l/mol)稍小。其原因是采用不同的动力学方程式得到的动力学参数的值是不同的。

5.4 本章小结

- (1). BTAH 对铜基体的缓蚀效率随着其浓度的增大而提高。
- (2). BTAH 在铜电极表面吸附成膜后, 薄膜的分形维数约为 2, 表明膜层平整、均匀、致密。
- (3). 研究了 BTAH 在铜电极表面吸附成膜动力学行为, 发现 BTAH 在铜电极表面达到吸附平衡状态时, 吸附过程遵循 Langmuir 吸附方程; 当 BTAH 的浓度在吸附过程中保持不变时, 建立了类似于指数衰减的吸附成膜动力学模型; 当考虑到 BTAH 浓度变化时, 建立了具有较高级数的吸附成膜动力学方程。

本章参考文献

- [1] R. Ravichandran, N. Rajendran, Electrochemical behavior of brass in artificial seawater: effect of organic inhibitors, *Applied Surface Science*, 241(2005) 449-458
- [2] M.M. Antonijevic, M. Petrovic, Copper corrosion inhibitors: A review, *International Journal of Electrochemical Science*, 3(2008) 1-28
- [3] N.K. Allam, H.S. Hegazy, E.A. Ashou, Corrosion and inhibition of Cu-Zn alloys in NaCl solution by using permanganate and phosphate anions, *International Journal of Electrochemical Science* 2 (2007) 549-562
- [4] Y.N. Prasad, S. Ramanathan, Chemical mechanical planarization of copper in alkaline slurry with uric acid as inhibitor, *Electrochimica Acta*, 52(2007) 6353-6358
- [5] D. Thierry, C. Leygraf, Simultaneous Raman Spectroscopy and electrochemical studies of corrosion inhibiting molecules on copper, *Journal of the Electrochemical Society*, 132(1985) 1009-1014
- [6] M.R. Vogt, R.J. Nichols, O.M. Magnussen, R.J. Behm, Benzotriazole adsorption and inhibition of Cu (100) corrosion in HCl: A combined in Situ STM and in Situ FTIR spectroscopy study, *Journal of Physical Chemistry B*, 102(1998) 5859-5865
- [7] C. Jin-Hua, L. Zhi-Cheng, C. Shu, N. Li-Hua, Y. Shou-Zhuo, An XPS and BAW sensor study of the structure and real-time growth behavior of a complex surface film on copper in sodium chloride solutions (pH=9), containing a low concentration of benzotriazole, *Electrochimica Acta*, 43(1998) 265-274
- [8] R. Youda, H. Nishihara, K. Aramaki, Sens and impedance study of the equilibrium between complex formation and adsorption of benzotriazole and 4-hydroxybenzotriazole on a copper electrode in sulphate solutions, *Electrochimica Acta*, 35(1990) 1011-1017
- [9] G. Lewis, The corrosion inhibition of copper by benzimidazole, *Corrosion Science*, 22(1982) 579-584
- [10] G. Xue, J.F. Ding, Chemisorption of a compact polymeric coating on copper surfaces from a benzotriazole solution, *Applied Surface Science*, 40(1990) 327-332

- [11] T.Y.B. Leung, M. Kang, B.F. Corry, A.A. Gewirth, Benzotriazole as an additive for copper electrodeposition influence of triazole ring substitution, *Journal of the Electrochemical Society*, 147(2000) 3326-3337
- [12] M. Levin, P. Wiklund, H. Arwin, Adsorption and film growth of N-methylamino substituted triazoles on copper surfaces in hydrocarbon media, *Applied Surface Science*, 254(2007) 1528-1533
- [13] Matjaž Finšgar, Antonija Lesar, Anton Kokalj, Ingrid Milošev, A comparative electrochemical and quantum chemical calculation study of BTAH and BTAOH as copper corrosion inhibitors in near neutral chloride solution, *Electrochimica Acta*, 53(2008) 8287-8297
- [14] D.H. van der Weijde, E.P.M. van Westing, J.H.W.de Wit, Electrochemical techniques for delamination studies, *Corrosion Science*, 36(1994) 643-652
- [15] P. Campestrini, E.P.M van Westing, J.H.W de Wit, Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy: EIS investigation, *Electrochimica Acta*, 46(2001) 2631-2647
- [16] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, Corrosion inhibition of Armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives, *Corrosion Science*, 42(2000) 929-940
- [17] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, Corrosion inhibition of pure iron in 0.5 M H₂SO₄ solutions by ethanolamines, *Applied Surface Science*, 246(2005) 108-116
- [18] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acid, *Applied Surface Science*, 239(2005) 154-164
- [19] H. Amar, J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, A corrosion inhibition study of iron by phosphonic acids in sodium chloride solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 558(2003) 131-139
- [20] D. Gopi, K.M. Govindaraju, V. Collins Arun Prakash, D.M. Angelina Sakila, L. Kavitha, A study on new benzotriazole derivatives as inhibitors on copper corrosion

in ground water, *Corrosion Science*, 51(2009) 2259-2265

[21] L. Nyikos, T. Pajkossy, Fractal dimension and fractional power frequency dependent impedance of blocking electrodes, *Electrochimica Acta*, 30 (1985) 1533-1540.

[22] J.B. Bates, Y.T. Chu, Electrode-electrolyte interface impedance: experiments and model, *Annals of Biomedical Engineering*, 20(1992) 349-362

[23] G. Moretti, F. Guidi, G. Grion, Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid, *Corrosion Science*, 46(2004) 387-403

[24] F.M. Bayoumi, W.A. Ghanem, Corrosion inhibition of mild steel using naphthalene disulfonic acid, *Materials Letters*, 59(2005) 3806-3809

[25] S.S. El-Egamy, Corrosion and corrosion inhibition of Cu-20% Fe alloy in sodium chloride solution, *Corrosion Science*, 50(2008) 928-937

[26] R.J. Chin, K. Nobe, Electrochemical characteristics of iron in H₂SO₄ containing benzotriazole, *Journal of Electrochemical Society*, 118(1971) 545-548

[27] H. Amar, A. Tounsi, A. Makayssi, A. Derja, J. Benzakour, A. Outzourhit, Corrosion inhibition of Armco iron by 2-mercaptobenzimidazole in sodium chloride 3% media, *Corrosion Science*, 49(2007) 2936-2945

[28] L. Larabi, O. Benali, S.M. Mekelleche, Y. Harek, 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor of copper in hydrochloric acid, *Applied Surface Science*, 253(2006) 1371-1378

[29] Z.H. Tao, S.T. Zhang, W.H. Li, B.R. Hou, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives, *Corrosion Science*, 51(2009) 2588-2595

[30] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation, *Corrosion Science*, 52(2010) 198-204

[31] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, Ac impedance, X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for

carbon steel surface in hydrochloric acid solution, *Electrochimica Acta*, 55(2010) 1670-1681

[32] 黄先球, 柳长福, 举元强, 郭玉华, 材料保护, 酸蚀表面的原子力显微镜分析, 41(2008) 271-274

[33] B.S. Fang, C.G. Olson, D.W. Lynch, A photoemission study of benzotriazole on clean copper and cuprous oxide, *Surface Science*. 176(1986) 476-490

[34] J.O. Nilsson, C. Törnkvist, B. Liedberg, Photoelectron and infrared reflection absorption spectroscopy of benzotriazole adsorbed on copper and cuprous oxide surfaces, *Applied Surface Science*, 37(1989) 306-326

[35] M.A. Bratescu, D.B. Allred, N. Saito, M. Sarikaya, O. Takai, Attenuated total reflectance spectroscopy of simultaneous processes: corrosion inhibition of cuprous oxide by benzotriazole, *Applied Surface Science*, 254(2008) 2960-2966

[36] H. Shizuka, H. Hiratsuka, M. Jinguji, H. Hiraoka, Photolysis of benzotriazole in alcoholic glass at 77K, *Journal of Physical Chemistry*, 91(1987) 1793-1797

第六章 沉积过电势与 CoNiFe 薄膜生长速率的关系模型研究

6.1 引言

电沉积法可以很好地控制镀层的结构和性能并形成具有高比表面积的薄膜,电沉积法制备 CoNiFe 三元合金已被引起了广泛关注^[1-4],而且前期我们实验室的李劲风等对其成核机理进行过初步的研究^[5]。合金镀层的物理化学性能受其组成和微观结构的影响^[1,6],而组成和结构又主要决定于金属在基底上的初始“成核/生长”机制^[7-8]。一般来说,在不同基体上的电结晶具有同样的成核过程^[9-10],而比较复杂的电沉积体系则包括两个或几个该过程并在它们之间伴随着细微的转变^[11]。

电化学阻抗谱经常被用来研究电极反应及溶液中的粒子迁移过程^[12],因为它可以提供一个动力学模型(如有效电路),让我们很容易对其中的各个参数给予合理的物理意义^[13]。因此,电化学阻抗谱是检测金属电沉积机理的有效方法。

本章内容主要是在本人参与的、课题组成员王秋萍前期对 CoNiFe 软磁薄膜沉积过程的 EIS 实验研究^[14,15]基础上,通过数学方法,建立 CoNiFe 软磁薄膜的沉积过电势对薄膜生长速率影响的理论方程。

6.2 模型的建立

根据热力学第二定律,对于单电极反应过程:



此过程的电化学活化能可计算为

$$\Delta H^* = \Delta G^* + \Delta H = -nF\eta + \Delta H \quad (6-2)$$

其中, O 和 R 分别表示电化学活性物质的氧化态和还原态。 ΔH 和 ΔG^* 分别为纯化学过程的活化能以及单电极反应的自由能。 F 为法拉第常数, η 为施加的电极过电势。

$$\eta = E - E_{eq} \quad (6-3)$$

其中 E 所施加的阴极沉积电位, E_{eq} 为电极平衡电位。因此,对于阴极过电势取

负值，对于阳极过电势取正值。

因此，根据 Arrhenius 方程，电化学反应速率常数 k 能够由下式得到：

$$\kappa = A \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) = A \exp\left(\frac{nF\eta - \Delta H}{RT}\right) \quad (6-4)$$

其中， A 为指前因子， T 为测试时的绝对温度， R 为气体常数。

在恒定的电化学反应温度条件下，以及常压环境中， ΔH 也是一个常数量。因此，电化学反应速率常数 k 会随着所施加的沉积电位发生指数式的增长。由于电化学反应速率 v 正比于反应速率常数 k ，而电化学过程的电荷转移电阻 R_t 反比于电化学反应速率 v ，因此，

$$\begin{aligned} R_t &= \frac{B}{v} = \frac{C_1}{\kappa} = \frac{C_1}{A \exp\left(\frac{nF\eta - \Delta H}{RT}\right)} = \frac{C_1}{A} \exp\left(\frac{-nF\eta + \Delta H}{RT}\right) \\ &= \frac{C_1}{A} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \exp(-nF\eta) = C \cdot \exp(-nF\eta) \end{aligned} \quad (6-5)$$

式(6-5)表明，对应于电化学过程的电荷转移电阻 R_t 随着沉积过电势 η 的增加而呈指数衰减。

6.3 模型的验证

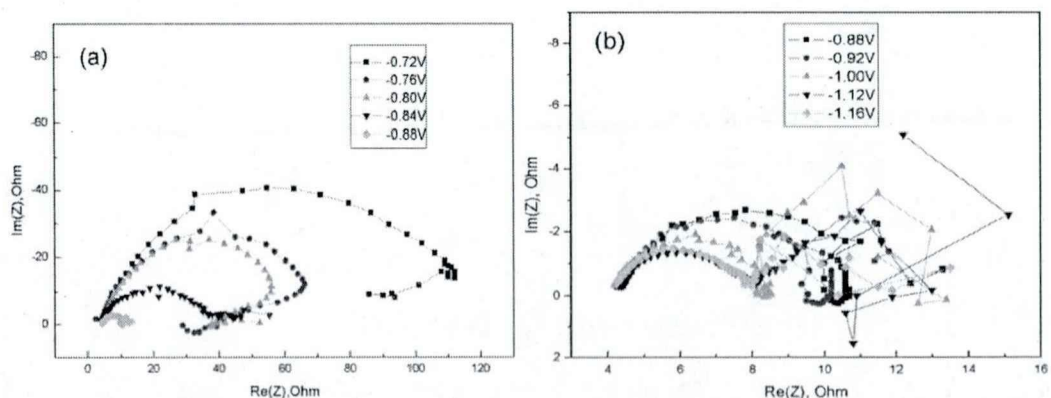


Figure 6.1 Nyquist plots of EIS for CoNiFe film electrodeposited at different potential bias^[14].

为了验证沉积过电势与薄膜生长速率之间的函数关系规律模型，将课题组前期获得的 CoNiFe 合金在黄铜基底上电沉积过程的电化学阻抗谱随不同阴极偏压（相对于开路电位）的变化规律及其拟合结果^[14,15]分别示于图 6.1 和表 6.1。在表 6.1 中， R_s 表示溶液电阻；CPE 与整个阴极的双电层电容有关； R_t 为电荷转

移电阻（也叫法拉第电阻）； L 表示反应中驰豫现象引起的电感； R_L 为电感所引起的电阻。一般而言，我们所使用的 CPE 元件是由在固-液微界面上出现的非均质性所造成的驰豫时间引起的^[16]。

Table.6.1 The analyzed EIS parameters for CoNiFe electrodeposition

η/V	$R_s/\Omega\text{cm}^2$	$CPE-T/F\text{cm}^{-2}$	$CPE-n$	$R_t/\Omega\text{cm}^2$
-0.72	8.14	7.0735E-5	0.8244	217.4
-0.76	8.24	5.6085E-5	0.8541	135.0
-0.80	8.23	7.8665E-5	0.8080	130.4
-0.84	7.68	2.2747E-4	0.7353	66.86
-0.88	8.73	1.9433E-4	0.8522	13.02
-0.92	8.30	2.3391E-4	0.8145	12.46
-1.00	8.20	1.2021E-4	0.8660	8.672
-1.12	8.19	2.2652E-4	0.7708	7.700
-1.16	8.13	1.3136E-4	0.8176	7.520

从表 6.1 可以看出，溶液电阻 R_s 的值基本保持不变。由于 CoNiFe 合金薄膜在黄铜基底上的电沉积以及可能存在的析氢现象，都将引起电极表面粗糙度的变化，因此，拟合的 n 值是处在一个波动的范围内，并不是固定不变的；另一方面， R_t 的值主要是反应电荷转移的难易程度，这是因为随着外加负偏压的增大，随着外加负偏压的增大， R_t 的值越来越小，电极表面上的反应活性点增多，所以反应加快。

一般认为，当采用较高的沉积过电位时，金属的电沉积过程主要为瞬时成核过程，而当沉积过电位较低时，金属的电沉积过程主要是连续成核^[5]。 R_t 的值由 $217.4 \Omega\text{cm}^2$ 减小至 $7.52 \Omega\text{cm}^2$ ，而沉积电位则对应的从 -0.72 V 增大至 -1.16 V ，这说明，CoNiFe 合金在同异 CoNiFe 膜上的电沉积比其在黄铜基底上的电沉积更加容易。

图 6.2 中列出了 CoNiFe 合金薄膜在黄铜基体上电沉积时的电荷转移电阻 R_t

与施加的阴极沉积过电势 η 之间的函数关系。从图 6.2 可以看出, 电沉积过程的 R_t 与 η 之间具有如下指数衰减关系:

$$R_t = 636935 \exp(11.09\eta) \quad (6-6)$$

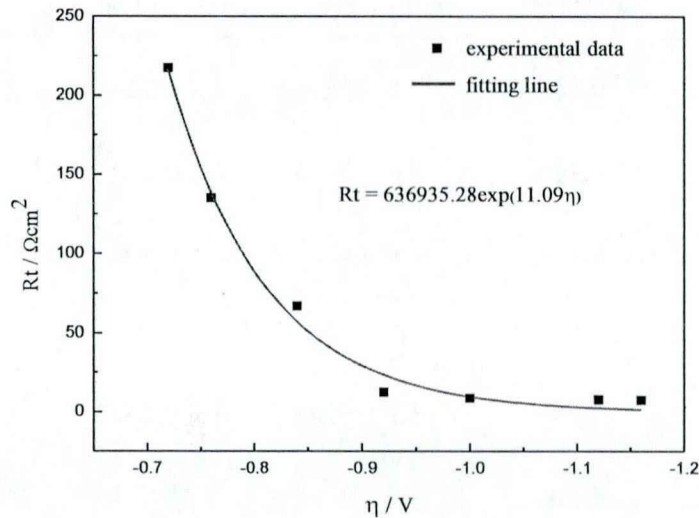


Figure 6.2 Variation of R_t with the applied cathodic potential bias η

对比式(6-6)与式(6-5)可以发现, 二者具有同样的函数关系, 从而证明了电极反应过程中关系式(6-5)的普适性。

6.4 本章小结

(1). 从电极过程动力学导出了沉积过电势与薄膜生长速率之间关系的理论方程:

$$R_t = C \cdot \exp(-nF\eta)$$

(2). 在课题组前期获得不同阴极偏压下 CoNiFe 合金薄膜在黄铜基底上的电沉积电化学阻抗谱的基础上, 从理论上首次获得了阴极沉积过电势与 CoNiFe 合金薄膜电沉积生长速率之间的函数关系, 发现电沉积过程的电荷转移电阻出现指数式的衰减, 即:

$$R_t = 636935 \exp(11.09\eta)$$

本章参考文献

- [1] B.Y. Yoo, S.C. Hernandez, D.Y. Park, N.V. Myung, Electrodeposition of FeCoNi thin films for magnetic-MEMS devices, *Electrochim Acta*, 51(2006) 6346-6352
- [2] T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, K. Ohashi, M. Saito, K. Yamada, A soft magnetic CoNiFe film with high saturation magnetic flux density and low coercivity, *Nature*, 392(1998) 796-798
- [3] T. Osaka, T. Sawaguchi, F. Mizutani, T. Yokoshima, M. Takai, Y. Okinaka, Effects of saccharin and thiourea on sulfur inclusion and coercivity of electroplated soft magnetic CoNiFe film, *Journal of Electrochemical Society*, 146 (1999) 3295-3299
- [4] Allen Bai, Chi-Chang Hu, Cyclic voltammetric deposition of nanostructured iron-group alloys in high-aspect ratios without using templates, *Electrochemistry Communications*, 5(2003) 619-624
- [5] J.F. Li, Z. Zhang, J.Y. Yin, G.H. Yu, C. Cai, J.Q. Zhang, Electrodeposition behavior of nanocrystalline CoNiFe soft magnetic thin film, *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16(2006) 659-665
- [6] T. Nakanishi, M. Ozaki, H.S. Nam, T. Yokoshima, T. Osaka, Pulsed Electrodeposition of Nanocrystalline CoNiFe Soft Magnetic Thin Films, *Journal of The Electrochemical Society*, 148(2001) C627-C631
- [7] M.H. Margarita, P.P. Manuel, B. Nikola, Identification of different silver nucleation processes on vitreous carbon surfaces from an ammonia electrolytic bath, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 443(1998) 81-93
- [8] P.P. Manuel, M.H. Margarita, G. Ignacio, B. Nikola, Detailed characterization of potentiostatic current transients with 2D-2D and 2D-3D nucleation transitions, *Surface Science*, 399(1998) 80-95
- [9] B. Enrique, P.P. Manuel, B. Nikola, Formation mechanisms and characterization of black and white cobalt electrodeposition onto stainless steel, *Journal of Electrochemical Society*, 147(2000) 1787-1796
- [10] P.P. Manuel, T.R. Ma, G. Ignacio, Silver electrocrystallization on vitreous carbon

from ammonium hydroxide solutions, *Journal of Electrochemical Society*, 143(1996) 1551-1546

[11] M.H. Holzle, U. Retter, D.M. Kolb, The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au(111), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 371(1994) 101-109

[12] D.D. Macdonald, S. Real, S.I. Smedley, M. Urquidi-Macdonald, Evaluation of alloy anodes for aluminum-air batteries.4. Electrochemical impedance analysis of pure aluminum in 4M-KOH at 25-DEGREES-C, *Journal of Electrochemical Society*, 135(1988) 2410-2414

[13] Chi-Chang Hu, Allen Bai, The Inhibition of Anomalous Codeposition of Iron-Group Alloy Using Cyclic Voltammetry, *Journal of Electrochemical Society*, 149(2002) C616-C622

[14] 王秋萍. 纳米晶 CoNiFe 软磁薄膜的电化学制备及其结构、性能的研究. 浙江大学硕士学位论文, 2010.

[15] Y. Chen, Q.P. Wang, C. Cai, Y.N.Yuan, F.H. Cao, Z. Zhang, J.Q. Zhang. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline CoNiFe films. *Thin Solid Films* 520 (2012) 3553-3557

[16] Z. Grubac, M. Metikos-Hukovic, Kinetics and mechanism of electrocrystallization of bismuth in oxide matrix, *Electrochimica Acta*, 44(1999) 4559-4571

第七章 结论与展望

7.1 总结

金属材料的腐蚀是广泛存在的,它给人类和社会环境会带来巨大的经济损失,并对人们的生活产生不可避免的破坏。目前,防止金属腐蚀的主要方法包括正确选用耐腐蚀材料、腐蚀环境的控制、电化学保护、表面涂覆层保护以及合理的防腐蚀设计等。其中,涂料涂层保护被认为是最有效、最经济、应用也最普遍的方法之一。

在石油和天然气的开采中,酸化和酸压是油田常用的增产增注措施。但酸液注入地层的过程中会对地面管汇及井筒管壁产生严重的腐蚀,因此酸液中必须加入缓蚀剂。若缓蚀剂使用不当,可能会造成施工设备、油气井管材和井下金属工具的表面坑蚀、氢脆及失重腐蚀,有时还可能导致井下管材突发性破裂事故发生,造成严重经济损失;同时,被酸溶蚀的金属铁离子有可能造成对地层的伤害。因此,研究和开发与高温酸化处理液配套的酸化缓蚀剂是解决腐蚀问题、保证深井酸化顺利进行的关键。

目前,制备软磁薄膜的方法有许多种,其中,电化学方法由于在工业生产中可以很好地调控镀层的组成、结构及性能并形成高比表面积的薄膜,而成为最具发展前景的技术之一。CoNiFe软磁薄膜具有较高饱和磁感强度 B_s 和较低的矫顽力 H_c ,必将在微电子机械系统的应用中成为其它软磁材料的最有力的竞争者。

本论文的研究内容主要包括:油气田涂料覆盖层防蚀效果评价、基于亚麻籽油的咪唑啉酸化缓蚀剂的制备,表征及其缓蚀行为研究、铜基苯并三氮唑缓蚀剂的表征及其缓蚀行为研究和CoNiFe软磁薄膜的电沉积机理研究。

论文首先对油气田常用的几种涂料覆盖层进行了防蚀效果的评价及其防护原因分析,建立了一套筛选耐蚀涂层的方法体系。(a) 提出在评价涂层耐蚀性能时,首先应该将单位面积单位厚度涂层电阻与单位面积单位厚度涂层电容作为涂层耐蚀性能评价的指标,并且优先考虑单位面积单位厚度涂层电阻的大小;然后主要采用保护效率、孔隙率等其余参数来判断涂层在服役期的防护性能。(b) 论文对油气田常用的几种涂料覆盖层进行了防蚀效果的评价,采用电化学方法研究

了它们的防腐性能,使用热重法评价了涂层的热稳定性,并分别对比了这几种涂层的附着力,耐磨性和硬度,实验发现“PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料底漆 + PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料面漆”的防护效果最好;经济型“H06-4环氧富锌底漆 + H52-1环氧云铁中间漆 + BS52-2聚氨酯面漆”涂料可用。论文对“PH52-2弹性网络导静电重防腐涂料”的结构也进行了分析:经过聚氨酯改性的环氧涂料,生成了新的C-N键,由于其较高的键能而具有更优的耐化学药品性,并且成膜以后,两种不同的网状结构互相贯穿,同时由于氢键的作用,链间相互连接,形成宏观上均匀一致,微观上可能分相的共混体系。这种共混体系兼具了聚氨酯树脂、环氧树脂的优势,大大提高了涂层的柔韧性、强度、附着力、抗渗透性的化学惰性。

其次,论文通过亚麻籽油合成了新型的咪唑啉酸化缓蚀剂,采用失重法测试了亚麻籽油咪唑啉酸化缓蚀剂的缓蚀效率,并与油田常用的缓蚀剂进行了比较,表明合成的亚麻籽油咪唑啉酸化缓蚀剂加量少,缓蚀效率高。采用极化曲线法、电化学阻抗方法研究了亚麻籽油咪唑啉酸化缓蚀剂的缓蚀行为,极化曲线测试与电化学阻抗测试结果一致,缓蚀效率随着缓蚀剂浓度的增大而增大,亚麻籽油咪唑啉酸化缓蚀剂在Q235钢表面的吸附行为遵从Langmuir吸附等温式,且为化学吸附。

再次,论文详细研究了苯并三氮唑(BTAH)在铜电极表面的吸附动力学行为,建立了两个吸附动力学数学模型。当BTAH在铜电极表面吸附达到平衡状态时,吸附行为遵从Langmuir吸附等温式;在假定溶液中BTAH浓度恒定不变(高BTAH浓度)的情况下,建立了其在铜电极表面的指数衰减吸附模型;在考虑溶液中BTAH浓度的变化,建立了其在铜电极表面的高阶吸附动力学模型。

最后,首先从电极过程动力学导出了沉积过电势与薄膜生长速率之间关系的理论方程,即 $R_t = C \cdot \exp(-nF\eta)$;然后,在课题组前期获得不同阴极偏压下CoNiFe合金薄膜在黄铜基底上的电沉积电化学阻抗谱的基础上,从理论上首次获得了阴极沉积过电势与CoNiFe合金薄膜电沉积生长速率之间的函数关系,发现电沉积过程的电荷转移电阻出现指数式的衰减,即 $R_t = 636935 \exp(11.09\eta)$ 。

7.2 展望

本论文在防护性膜层和软磁膜层的制备及机理等方面进行了一系列的探索，由于时间仓促以及本人水平有限，论文也存在着一些不足和遗憾，有待于今后进一步发展和完善。现在根据前期研究结果对今后的进一步研究提出以下建议：

- (1) 在涂料评价过程中，应结合现场失重评价，建立实验室评价结果与现场评价结果的统一性。
- (2) 环氧化亚麻籽油用于涂料中环氧的改性。
- (3) 基于亚麻籽油合成二醇，与异氰酸酯反应生成预聚物，进一步制备基于亚麻籽油的聚脲涂料。
- (4) 其于亚麻籽油制备的酸化缓蚀剂可进一步与其它耐高温的缓蚀剂复配，以得到应用范围更广、缓蚀效果更优的复配缓蚀剂。
- (5) 食用级亚麻籽油酸化缓蚀剂合成工艺的优化。

附录 攻读博士学位期间发表和待刊的论文

- 1) **Y. Chen**, Q.P. Wang, C. Cai, Y.N. Yuan, F.H. Cao, Z. Zhang, J.Q. Zhang, Electrodeposition and characterization of nanocrystalline CoNiFe films, *Thin Solid Films*, 520(2012) 3553-3557.
- 2) **Y. Chen**, Y.Y. Jiang, Z.Y. Ye, H. Chen, Z. Zhang, Adsorption dynamics of benzotriazole on copper in chloride solution, *Corrosion* (Accepted).
- 3) **Y. Chen**, Y.Y. Jiang, Z.Y. Ye, H. Chen, Z. Zhang, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by linseed oil based imidazoline, *Journal of the American Oil Chemists' Society* (Accepted, DOI : 10.1007 /s 11746 - 013 - 2283 - 3).
- 4) Y.Y. Jiang, **Y. Chen**, H. Chen, Z. Zhang, J.Q. Zhang, C.N. Cao, A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by N-[2-[(2-aminoethyl)amino]ethyl]- 9 -octadecenamamide, *Corrosion* (Accepted).
- 5) 江依义, 陈宇, 叶正扬, 张昭, 张鉴清. 十七烯基咪唑啉的制备及其缓蚀性能评价. *中国腐蚀与防护学报*, 接收待刊.
- 6) Xianqiu Huang, Yu Chen*, Zhao Zhang*, Jianqing Zhang, Study of tin electroplating process using electrochemical impedance and noise techniques, *Electrochimica Acta* (Submitted)
- 7) Xianqiu Huang, Yu Chen*, Zhao Zhang*, Jianqing Zhang, Electrochemical nucleation and growth of Sn onto double reduction steel substrate from a stannous fluoborate acid bath, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (Submitted)

致 谢

值此博士毕业论文完成之际，谨向所有关心、帮助与支持我的良师益友和亲人们表示最诚挚的谢意与最美好的祝愿。

首先要感谢我的导师张昭教授，张老师渊博的知识、活跃的学术思想、敏锐的科学思维、从严治学的态度以及平易近人的作风、严谨求是的态度对我今后的为人处事、生活、学习和工作产生了深远的影响，并将终生受益！本论文的所有工作都是在张老师的悉心指导下完成的。在这五年时间里，从论文的选题、文献的整理、实验的开展，到论文的完稿与校正，张老师付出了大量的心血，经常帮我开拓研究思路，精心点拨、热忱鼓励，并在生活上给予无私的关怀和帮助，恩师的关心与付出，我将没齿难忘！在此谨向张老师表示最诚挚最衷心的感谢和崇高的敬意！

还要感谢电化所其他老师这几年来对我的启发与帮助，他们对学术孜孜不倦的探求和对学生的关爱让我永远充满敬意！感谢赵明坚副教授和蔡超师兄在我初进实验室时，无微不至的关怀，教会了我许多电化学的基础知识，培养了我从事科研的基本能力，给我留下了宝贵的财富。

在此，也要感谢在实验室的黄先球师兄、张钱献师兄、刘妍师姐、宋利晓师姐、王秋萍师姐、徐天凤、鹿文姗、杨洋、江依义、杜小青、樊金鹏、朱娟、王慧萍、齐东梅！感谢你们的支持和热心帮助，这份友谊将与我相伴终生！

最后，感谢我的父母和爱人，给我的精神和经济上给予了强有力的支持，他们的关心与支持是我不断前进的强大动力！我将永远铭记于心！

陈宇

2013年4月于浙江大学玉泉校区