

褐藻酸钠降解产物对 Q235 钢在 35%NaCl 溶液中的腐蚀行为 影响研究

摘 要

腐蚀是现代工业和生活中的重要破坏因素,我国的年腐蚀损失为 5 千亿元,2000 年,我国年腐蚀损失约占国民生产总值的 6%。因此研究金属的腐蚀过程具有重要意义。从环保和可持续发展的角度出发,现在有很多关于环境友好缓蚀剂的研究开发工作,而天然产物就是一种非常好的环境友好型试剂,研究这些物质对钢铁在海水中的腐蚀机理非常重要,并对缓蚀剂的开发工作具有重要的指导意义。

本文首先以褐藻酸钠为原料,采用氧化法进行降解得到低分子量的褐藻酸降解产物,之后在 35%的 NaCl 腐蚀介质中采用失重法,结合极化曲线法和椭圆偏振原位检测法对降解产物进行腐蚀性能评价。本研究还考察了褐藻酸钠降解产物与 NaCrO_4 、 Na_2MoO_4 、 Na_3PO_4 和 ZnSO_4 复配对 Q235 钢在 35%的 NaCl 腐蚀介质中腐蚀行为的影响,并用半经验量子力学对降解得到的褐藻酸钠寡糖分子结构进行基态优化,得到较稳定的空间构型,在此基础上结合优化后的分子模型探讨了分子在碳钢电极表面的吸附。

通过上述的实验得出如下结论: (1) 优化后甘露糖醛酸的空间尺寸与文献中的分子尺寸大小进行了比较,分子空间构型与文献中提供的晶胞的分子尺寸大小有较好的吻合。(2) 失重实验结果显示随着褐藻酸钠添加量的增加,碳钢在腐蚀介质中的腐蚀速率是逐渐下降的,但是腐蚀速率下降不明显。(3) Q235 钢的开路电位随褐藻酸浓度的增加向负方向移动,缓蚀剂由阳极型转变为阴极型。(4) 在 60℃时褐藻酸钠降解产物中加入铬酸钠、磷酸钠、钼酸钠和硫酸锌后,Q235 钢的腐蚀电位都有不同程度的负移,由 Tafel 曲线计算得到的腐蚀电流密度比单一的褐藻酸钠降解产物的腐蚀电流大,加速金属的腐蚀。(5) 室温条件下褐藻酸钠降解产物的浓度为 $400\text{mg}/\text{dm}^3$,电极表面增加的厚度为 60Å,由于褐藻

酸钠降解产物最大的分子尺寸不到 230nm，说明褐藻酸钠降解产物在 Q235 钢电极表面不是单分子层吸附。(6) 在室温条件下，铬酸钠和磷酸钠与褐藻酸钠降解产物具有协同效应，能够增大电极表面膜的厚度。

关键词：褐藻酸钠，腐蚀电流，电化学极化，椭圆偏振

The effect of the degradation products of sodium alginate on the Q235 steel corrosion behavior in 35%NaCl solution

Abstract

Corrosion is one of the most destructive factors in modern industry and daily life, corrosion loss is about 500 billion RMB in our country, and corrosion loss accounted for about 6 percent in the total GDP(General Domestic Products). So it is very important significance to study the corrosion process of mild carbon steel. From point view of environmental protection and sustain development, a lot of research and development of environmental friendly corrosion inhibitor was studied and natural material is one of them. So it is very significant to study the corrosion mechanism of natural materials to mild carbon steel in sea water, and it can provide guide significance to develop corrosion inhibitor.

Oxidative degradation method was selected to degrade sodium alginate for getting lower molecular weight sodium alginate, and then weight loss, combined with electrochemical polarization and elliptical polarization method in situ, was performed in 35%NaCl corrosive medium to examine the corrosion character of degradation products to mild carbon steel. The compounds, which consist of degradation products of sodium and Na_2CrO_4 、 Na_2MoO_4 、 Na_3PO_4 and ZnSO_4 respectively, were studied with electrochemical polarization and elliptical polarization method in situ in 35% NaCl corrosive medium at the same time. Semi-empirical quantum mechanical method was used to optimize the molecular structure of sodium alginate oligosaccharides in ground-state and the stable space structure was obtained. Adsorption state of sodium alginate oligosaccharides, on the mild carbon steel, was conducted combined with optimized molecular structure.

According to the experiment data we can draw the conclusion: (1) we use Semi-empirical quantum mechanical method to optimize the molecular structure of

sodium alginate oligosaccharides in ground-state and to get the stable space structure compared with the exiting data provided by the literatures, the molecular space structure is consistent with the unit cell in molecular size according to the data from literatures.(2) The weight loss data show that the corrosion velocity of mild carbon steel in sea water inclines with the degradation products of sodium alginate growing, but it is not evident.(3) The open circuit potential of Q235 steel head for negative direction with density of oligosaccharides growing, the corrosion inhibitor type turn into anodicinhibitor from cathodicingibitor.(4) At 60°C, the open circuit potential of Q235 steel change different extent negative move after adding Na_2CrO_4 、 Na_2MoO_4 、 Na_3PO_4 and ZnSO_4 , and the corrosion velocity increases at the same time.(5)When the concentration of degradation products of sodium alginate is at $400\text{mg}/\text{dm}^3$, the thickness of carbon steel surface increase by 60nm, and the biggest size, calculated by quantum mechanical method, is less than 230nm, that is to say it is not monomolecular layer adsorption on the steel surface.(6) There is synergic effect between degradation products of sodium alginate and Na_2CrO_4 and Na_3PO_4 , which can improve the thickness of Q235 steel surface at room temperature.

Keyword: sodium alginate, corrosion current, electrochemical polarization, elliptical polarization method

独 创 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，也不包含未获得_____（注：如没有其他需要特别声明的，本栏可空）或其他教育机构的学位或证书使用过的材料。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：王士明 签字日期：2006年6月7日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、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。本人授权学校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：王士明

导师签字：[Signature]

签字日期：2006年6月7日

签字日期：2006年6月7日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：青岛出入境检验检疫局

电话：13012531351

通讯地址：青岛市高科园仙霞岭路112号

邮编：266101

前言

腐蚀是现代工业和生活中的重要破坏因素,根据柯伟院士主持开展的中国腐蚀调查结果^[1],我国的年腐蚀损失为 5 千亿元人民币,相当于 600 多亿美元。以 2000 年为例,我国年腐蚀损失约占国民生产总值的 6%。

目前防腐蚀方法有表面涂装、表面处理、电化学保护等多种,而添加缓蚀剂是一种工艺简便、成本低廉、适用性强的方法,在保护资源、减少材料损失方面大有作为,被广泛用于多种领域中。缓蚀剂的出现始于金属酸洗及酸洗缓蚀剂的应用。世界上第一个缓蚀剂专利,公认是英国 1860 年 Baldwin 的专利 (B. P-23701860),这份专利提供的缓蚀剂组成是糖浆与植物油的混合物。20 世纪初,缓蚀剂的研究和应用开始活跃起来。20 世纪 30 年代中期,人工合成有机缓蚀剂获得成功,被认为是缓蚀剂技术的一次重大突破。近半个世纪以来,缓蚀剂的品种、质量得到了很大的提高。我国也非常重视缓蚀剂方面的研究,1953 年在天津试制了最早的国产缓蚀剂若丁。我国缓蚀剂的开发工作在 20 世纪 70 年代末到 80 年代中期进展较快,在注重开发和应用技术的同时,还注意加强缓蚀剂新产品的开发。从化工、医药副产物和植物中提取缓蚀剂,是我国缓蚀剂研究的又一个特点。因此,为了解决金属材料在海水中的腐蚀问题,大大拓宽海水的应用领域。我们研究开发在海水介质中适用的缓蚀剂解决海水的腐蚀性问题将是一种有效可行的途径。

目前,壳聚糖等天然产物及其降解产物作为缓蚀剂已有较深入的研究,并得到广泛的应用。褐藻酸具有羧基和羟基,氧原子上的孤对电子有可能和铁的空轨道形成配位键,从而对金属起到缓蚀保护的功能,因此本研究选择褐藻酸为原料,主要研究其降解产物以及与常用无机缓蚀剂复配对模拟海水介质中对 Q235 钢腐蚀行为的影响。由于褐藻酸是一种天然产物,对环境友好,因此将褐藻酸钠作为缓蚀剂研究有其理论和现实意义。

第一章 文献综述

1.1 海水缓蚀剂的发展历程

对于一定的金属/腐蚀介质体系,只要在腐蚀介质中加入少量的缓蚀剂,就能有效地降低该种金属的腐蚀速率。缓蚀剂的加入量甚微,因此介质环境基本不变。同时缓蚀剂的使用不需要特殊的附加设备,也不需要改变金属制品或设备构件的性质及外表。因此,使用缓蚀剂是一种经济效益较高且适应性较强的金属防护措施。缓蚀剂的应用已有 100 多年的历史,现在已有了很大的发展,已在许多工业部门得到了广泛地应用。

就整个缓蚀剂领域而言,其发展速度非常快,不论从缓蚀机理上,缓蚀剂品种上,应用范围及其科研投入上都在发生着日新月异的变化。这种发展速度是其它化学助剂、添加剂无与伦比的。缓蚀剂最早是于 1845 年应用于钢铁工业的硫酸酸洗工艺中,至今已有 160 年的发展历程。然而最早的海水介质中的缓蚀剂却是 1946 年英国的 J.A.Clay 提出的用甲醛做海水介质中碳钢的缓蚀剂^[2],到现在只有 60 年的历史。

相比之下,海水介质中碳钢缓蚀剂的起步较晚,进展较慢,而且早期的研究工作主要是海水中铜及铜合金缓蚀剂的开发和应用。海水介质中碳钢缓蚀剂的研究至今仍处于实验探索阶段。纵观海水介质中缓蚀剂的发展,其大体上走过了从无机到有机,从单一到复配,从铬酸盐系列到磷酸盐系列,从有毒有害到低毒环保,投入量从大到小的过程。

英国的 J.A.Clay 1946 年提出用甲醛做海水介质中碳钢的缓蚀剂后, Hoar^[3]则对海水中亚硝酸钠的缓蚀作用进行了研究。Wyllie 和 Cheesman^[4]提出亚硝酸钠和磷酸二氢钾的混合物能对海水中的碳钢起到保护作用,但效果并不理想。

在有机类缓蚀剂还没有兴起时,科学工作者又对铬酸盐系列缓蚀剂做了大量的研究工作。1960 年, Fuji 和 Aramaki^[5]研究了铬酸盐、亚硝酸盐和苯甲酸盐对海水中碳钢腐蚀的影响,结果表明,只有复配投加铬酸盐—亚硝酸盐或亚硝酸—苯甲酸盐,且总投加量为 $10000 \sim 15000 \text{ mg/dm}^3$ 时,才能使静止或流动海水中的碳钢获得 90% 的缓蚀率。单独投加 10000 mg/dm^3 重铬酸钾时,缓蚀率可以达到

75%。而单独投加 $1700\text{mg}/\text{dm}^3$ 亚硝酸钠,可使缓蚀率达到 90%,但钢的表面出现了局部腐蚀。Karsulin^[6]年发表的研究结果表明,投加 $10000\text{mg}/\text{dm}^3$ 重铬酸钾,可使海水中低碳钢的缓蚀率达到 80%以上。

1992 年, Metha^[7]发表的研究结果表明,在不同浓度的海水中,投加 $5000\text{mg}/\text{dm}^3$ 铬酸钾可使碳钢的缓蚀率达到 75%以上,投加 $2500\text{mg}/\text{dm}^3$ 切削油作缓蚀剂也可以达到同样的效果。在这之前,有些科学工作者也曾试图通过铬酸盐缓蚀剂与其它保护方法联合使用来降低铬酸盐的用量,例如 1982 年, Kuznetsov^[8]发表了钢在海水中用含铬酸盐的缓蚀剂和阴极极化进行联合保护的方法,其研究结果表明,用铬酸盐作海水缓蚀剂时,同时用外加电流法进行阴极极化可以大大降低所需铬酸盐浓度,但实际操作的应用价值并不高。

由此可见,铬酸盐缓蚀剂缓蚀效果一般,而且投加量较高,达到几千甚至上万 mg/dm^3 ,根据文献报道也可看出,这些缓蚀研究只考虑了缓蚀效率,没有考虑到这些盐类会给环境带来的污染问题。

从上述文献报道可知亚硝酸盐和铬酸盐缓蚀剂效果及应用前景并不乐观。在这一阶段的研究工作同时,科学家们逐渐发现磷酸盐类化合物可以作碳钢的优良缓蚀剂。1956 年, Dillon^[9]率先发表了用正磷酸 ($50\sim 150\text{mg}/\text{dm}^3$),作为海水中碳钢的缓蚀剂的报告。他的研究结果表明,即使是在最好的条件下使用,正磷酸及有机磷酸盐对海水中碳钢的缓蚀率最高也不超过 85%。Rogers^[10]于 1959 年发表了他用缓蚀剂对海水环境中船舱进行保护的研究报告。他所用的缓蚀剂是正磷酸、磷酸吡啶、磷酸苯胺,浓度范围 $20\sim 150\text{mg}/\text{dm}^3$ 。

可以看出,单独的磷酸盐缓蚀效果并不理想,于是科学家将磷酸盐与其它防腐蚀方法联合使用,或者将磷酸盐改性并与其它物质复配使用,从而得到了较为满意的结果。

八十年代,随着缓蚀技术的发展,前苏联科学家 Kuznetsov^[11, 12]进行了阴极保护和缓蚀剂联合使用对海水中碳钢进行保护的探索研究。其研究结果表明:没有对碳钢进行阴极保护时,加入少量缓蚀剂并不改变腐蚀过程动力学,即缓蚀剂所起到的作用很小,甚至有加剧碳钢腐蚀的可能。当缓蚀剂与阴极保护联合作用时,即使在缓蚀剂用量小的情况下,仍然能对碳钢 (16Mn) 起到良好的保护,同时也大大降低了阴极保护电流密度。

八十年代末九十年代初,国内外海水介质中的缓蚀剂研究逐渐活跃起来,该时期的缓蚀剂不论从品种选择上,还是缓蚀效果上都有了很大程度的提高。李海等^[13]进行钼酸盐系列缓蚀剂协同效应的研究时,选用的几种腐蚀介质中有天然海水。其实验结果表明由葡萄酸盐、有机多酸盐、钼酸盐、锌盐和磷酸盐组成的复合缓蚀剂,浓度为 $150\text{mg}/\text{dm}^3$ 以上时,对海水中碳钢的缓蚀率达到 90%。

1992 年, A Loto^[14]对二乙胺、三乙胺、苯甲酸钠、氧化锌在海水中对碳钢的缓蚀效果进行了研究,结果表明只有二乙胺和苯甲酸钠在海水中具有缓蚀效果。而且欧洲有专利^[15]提出使用胺的衍生物在淡水或盐水介质中作缓蚀剂,可以降低毒性,减轻污染,提高缓蚀效率。此后,缓蚀剂的研究迅速向环境友好化方向转变。

1996 年杨朝晖和王庆璋^[16]从锌盐、钼酸盐、磷酸盐、硼酸盐、丹宁酸、对氨基苯磺酰胺和十二烷基硫酸钠、葡萄糖酸盐等优良缓蚀剂组分中筛选出多聚磷酸钠、硫酸锌、葡萄糖酸钙进行复配,其复合配方具有优异的缓蚀效果。

1998 年中国科学院福建物构所郭良生等人^[17]研制了海水中新型碳钢缓蚀剂 XM-303 和 XM-404,并于 1999 年申请了专利。该专利采用 45~55%钼酸钠, 25~35%磷酸三乙胺, 15~25%磷酸二氢锌进行复配,这种缓蚀剂的浓度为 $80\sim 230\text{mg}/\text{dm}^3$ 时,能够在海水中形成具有自修复能力的多重保护膜,其缓蚀率高达 99.73%。相同时期,海洋船舶重工集团 725 研究所于辉等人^[18]也以磷酸盐、磷酸酯为主要成分合成了海水介质中 907 碳钢的高效缓蚀剂。1999 年,沙特阿拉伯的 Ismaeel Andijani^[19]用交流阻抗法研究了缓蚀剂在除氧的盐水溶液和海水溶液中不同温度和不同 pH 条件下碳钢的缓蚀阻垢作用,其选用磷酸丁烷三羧酸进行了实验,结果表明长周期测量的缓蚀效率要优于短期的缓蚀效率。

2001 年土耳其的 Ekadigran^[20]利用电化学方法和 XPS 技术对低碳钢在 60°C 的中性盐水介质的缓蚀行为进行了研究,提出一种新的缓蚀剂 TG2000,该缓蚀剂能够在低碳钢表面形成含有 PO_4^{3-} , SiO_4^{2-} , Ca^{2+} 的保护膜,能有效阻碍电子转移,从而降低腐蚀速率。

磷酸盐缓蚀剂的效果虽然不错,但由于含磷化合物容易引起水源的富营养化和湖泊水质恶化,因此,世界上有很多国家已经禁止磷酸盐的大量使用和肆意排放。可见,如何在保护生态效应的前提下开发绿色高效缓蚀剂已是大势所趋,刻

不容缓。

上述时期不但涉及磷酸盐缓蚀剂的研究较多,其它有关有机类缓蚀剂和天然物质及与微生物相关的研究也一直有人在做。1872 年,英国的马兰哥尼和蒂凡里发表了用动物、植物胶等物的提取组分作为铁的缓蚀剂的使用报告^[21]。这篇报道被认为是有机缓蚀剂研究工作的开始。但是直到 20 世纪六七十年代有机类缓蚀剂才开始兴盛起来。1970 年, Mor, E.D 等人^[22]比较了某些有机酸钙盐作为海水中碳钢缓蚀剂的缓蚀效果, 结果发现葡萄糖酸酐的缓蚀效果最好。随后 Wrubl, C 等人^[23]又进行了其它葡萄糖酸盐(如 Mn、Co、Cd 等的盐)在海水中对碳钢缓蚀的研究, 他们的实验结果表明, 葡萄糖酸锌是一种阴极型缓蚀剂。在静止的海水中其浓度不小于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 时, 对碳钢有很好的保护作用, 缓蚀率接近 100%。其浓度在 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 时, 缓蚀效率大于 80%, 但会有局部腐蚀发生, 如果其浓度不大于 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 时, 则会有全面腐蚀发生。

1987 年, Khan^[24]发表了葡萄糖酸盐与锌盐复配作为海水中碳钢缓蚀剂的研究, 结果表明, 130 mg/dm^3 醋酸锌与 286 mg/dm^3 葡萄糖酸钙, 可使碳钢在 $30 \sim 45^\circ \text{C}$ 的海水介质中的缓蚀率达到 90% 以上。1989 年印度科学家 Ramakrishnaiah.K^[25]比较了铁、碳钢、铜及铜合金、锌和铝等金属在海水及稀释的海水中的腐蚀情况, 发现腐蚀速率的大小顺序是铁及低碳钢 > 铜及铜合金 > 锌 > 铝, 然后他利用罂粟碱、甘氨酸、碘马尿酸、十六烷基三甲基溴化胺和十六烷基氯化吡啶盐进行了缓蚀实验, 结果发现这些物质都有缓蚀效果。

1993 年, E.Mueller 等人^[26]利用多糖聚合酶对海水中的 AISI1018 低碳钢进行了缓蚀研究, 结果表明缓蚀率只有 60%。尽管 E.Mueller 利用该法取得的缓蚀效果不堪理想, 但它们积累了从天然动植物种提取有效组分来保护海水介质中碳钢的经验, 并且通过将提取组分进行化学改性提高其对碳钢的缓蚀效率, 然而其缓蚀机理尚需进一步探讨。与此同时, 科威特的专家们对海水介质的缓蚀剂作了较多的工作, 其成果在海上石油平台进行了应用, 并有相关报道^[27, 28]。Patnaik.S.R^[29]等人利用重量法和极化曲线法对钼酸盐-聚乙烯醇的混合物对人工海水介质中低碳钢的缓蚀机理进行了研究, 发现聚乙烯醇是阴极型缓蚀剂, 钼酸盐是阳极型缓蚀剂。在钼酸钠浓度低于 600 mg/dm^3 时, 它们之间存在协同效应,

当提高温度时协同效应更为明显,二者协同作用在金属表面形成一层肉眼可以看见的彩色吸附保护膜。但是钼酸钠浓度超过 $600\text{mg}/\text{dm}^3$ 时,它们则不存在协同效应。

1994 年, G.Hernandez 等人^[30]研究发现微生物 *Pseudomonas* sp 和 *Serratia marcescens* 在模拟海水中对低碳钢有缓蚀作用,但该缓蚀剂的作用只局限于模拟海水中,转移到天然海水两周后缓蚀作用消失。因为天然海水中菌种的纯度、海水流速、水温和其它外来干扰物等不稳定因素较难控制,所以在介质更换后,很难保持同样的缓蚀效果。同年, Hansen 和 Douglas Charles^[31]通过研究发现蓝色的紫贻贝产生的蛋白质对防腐蚀有积极较好的缓蚀效果。前苏联 Markin.A.N.^[32]等人也通过研究发现微生物存在与否对缓蚀剂的有效浓度有影响,有微生物存在时,需要缓蚀剂的有效浓度低,没有微生物存在时需要缓蚀剂的有效浓度则提高。

1996 年中国科学院海洋研究所马士德等人^[33]通过研究发现 A3 钢在有褐藻多酚存在的海水中发生强阴极极化,由此他们推测可以利用褐藻多酚作海水介质中 A3 钢的缓蚀剂。J.C.LIN 等人^[34]提出用硫脲作海水中碳钢的缓蚀剂,虽然在此之前,有科学家提出用硫脲作缓蚀剂,但是 J.C.LIN 等人较前人的突破之处在于他们利用阴极保护和缓蚀剂的联合作用。结果发现在 3.5%的氯化钠介质中,阴极电位高于 -1.100V 时,仅仅依靠电化学不能对金属进行很充分的保护,向氯化钠介质中分别添加 $50\text{mg}/\text{dm}^3 \text{Al}^{3+}$ 或 $75\text{mg}/\text{dm}^3$ 硫脲,缓蚀率可以提高 50%,而将二者结合使用,缓蚀效率可以提高到 90%。

2001 年大连理工大学马伟^[35]申请了“用天然高分子制备缓蚀剂的方法”的专利,该专利提出用天然高分子海带提取液与有关物质聚合所得缓蚀剂在酸性和中性介质中对碳钢和铜都有好的保护能力,当加入量为 $200\sim 400\text{mg}/\text{dm}^3$ 时,缓蚀率达到 99%以上。

2002 年中国海洋大学公平等人^[36]从葡萄糖酸钙、葡萄糖酸锌、硫酸锌、偏硅酸钠、柠檬酸钠、多聚磷酸钠、聚丙烯酸钠及 OCTA、OS-15 和蒜汁等中筛选出葡萄糖酸钙、硫酸锌和 OCTA 作为海水介质中碳钢的绿色缓蚀剂,其研究结果表明葡萄糖酸钙 $300\text{mg}/\text{dm}^3$ 、硫酸锌 $200\text{mg}/\text{dm}^3$ 和 OCTA 饱和溶液 $200\text{mg}/\text{dm}^3$ 对碳钢的缓蚀率可以达到 98%以上。

2004 年中国海洋大学穆振军等人^[37]通过正交实验确定了硫酸锌、葡萄糖酸

钙和 APG (C0810) 复配的三元缓蚀剂最佳复配比为 4 : 1 : 2。用失重法测得该三元缓蚀剂在 $350\text{mg}/\text{dm}^3$ 时对碳钢缓蚀率为 92.8%，但试样表面存在局部腐蚀。为了抑制试样局部腐蚀的发生，采用失重法从几种常用缓蚀组分中筛选出硅酸钠和钨酸钠作为 3 元缓蚀剂的添加剂组成五元缓蚀剂，通过正交实验确定了组分间的最佳复配比。用失重法确定了五元缓蚀剂的临界浓度为 $280\text{mg}/\text{dm}^3$ ，此时对碳钢缓蚀率为 93.8%，并有效抑制了局部腐蚀的发生。从而得到了天然海水中一种有效抑制碳钢局部腐蚀的低毒、高效复合缓蚀剂。据极化曲线分析确定了该五元缓蚀剂是一种抑制阳极过程为主的混合型缓蚀剂。

随着“绿色化学”的提出，缓蚀剂领域里也发生着巨大的变化。在前述阶段，科学工作者广泛地从各种有机化合物中寻找高效、绿色、投加量低、缓蚀效果好的物质来取代以前对环境有危害、投加量高成本高的缓蚀剂。其中表面活性剂受到了科学家的广泛关注。

1996 年，汉江石油学院陈尚冰等人^[38]合成了 N-月桂酰基 α -胺基丙酸 (LA) 和 N-月桂酰基肌氨酸 (LS) 两种酰胺基型缓蚀剂，并通过电化学测试法分别研究了它们在中性水体系中对 Q235 钢的缓蚀性能。结果表明：LA 和 LS 是高效的阳极型缓蚀剂，其缓蚀性能优于钼酸钠，且 LS 具有一定抗温度和浓度波动的能力。同年，华东冶金学院裴秀忠等人^[39]通过正交实验法优化了十二烷基葡萄糖苷 (APG) 的合成条件，测定了 APG 的表面化学性能，并探讨了 APG 在碱性介质中对铝的缓蚀作用。他推测如果进一步研究 APG 与其它缓蚀剂的复配问题，极有可能开发出新型强有力的缓蚀剂。Latha, G.Rajeswari^[40]等人通过极化曲线法研究了非离子表面活性剂对 316 不锈钢的缓蚀机理。1999 年，M.N.Shalahy 等人^[41]利用重量法研究了非离子表面活性剂聚氧乙烯棕榈酸盐 ($\text{Pa}(\text{EO})_{80}$)、阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化胺 (HTABr) 对海水中碳钢的缓蚀效果，其结果表明：上述三种物质对海水中的碳钢都有缓蚀作用，其中 $\text{Pa}(\text{EO})_{80}$ 和 SDS 不论在高浓度和低浓度时都有较高的缓蚀效率，这三种物质在碳钢表面的吸附都遵循 Langmuir 吸附定律，且都形成 FeOOH 膜层。同时发现加入非离子表面活性剂的海水体系中磨损腐蚀很少发生。

由此我们可以得到启发，在表面活性剂体系中应该能找到很多可以替代甚至能超过稀土元素铈以及钨、钼等系列无机盐缓蚀剂，从而能找到更经济地开发

缓蚀剂的方向。表面活性剂的种类很多,有阴离子、阳离子、非离子的和两性离子的,而且大多数有机表面活性剂都可以生物降解,对环境不会产生负面影响,这是我们进行缓蚀保护时一定要兼顾的原则。因为表面活性剂具有独特的分子结构,往往有多种优良性能,且从理论上分析具备较好的缓蚀能力,因此虽然有人已经做过该方面的研究工作,但在该领域仍可能有许多可以找到突破性发现的空白点。

1.2 缓蚀剂机理研究

对于缓蚀机理的研究,曹楚南院士等^[42]用稳态极化曲线、线性极化电流、电化学阻抗等方法研究了酸性介质中吸附型缓蚀剂的电化学参数,并进行了缓蚀机理分析,提出了覆盖效应、负催化效应等缓蚀理论模型及数据处理分析方法。杨文治教授^[43]用光电子能谱法、俄歇电子能谱法、激光椭圆光度法等研究了浓盐酸中缓蚀剂的缓蚀机理。宋诗哲、唐子龙^[44],王海龙^[45]等采用量子化学法研究缓蚀机理,通过计算找出一些有机化合物及其衍生物的量子参数与缓蚀效率之间的关联性。严川伟等^[46]用XPS、IR、STM对Cu在含有氯化钠的2-巯基苯并咪唑(MBO)溶液中处理后,其表面所形成的缓蚀膜进行了研究,给缓蚀剂缓蚀机理的研究注入了新的思想。1998年张胜涛等人^[47]应用现场反射式椭圆偏振技术和循环伏安法研究氯离子以及苯并三氮唑对铜电极腐蚀性能的影响,探索铜电极的腐蚀及缓蚀机理,为铜材料在含有氯离子的腐蚀介质(如一次锌锰干电池)中的使用和保护提供依据。与电化学研究方法比较,椭圆偏振测量技术对于检测表面层的微小变化有其独特的优点,在研究抑制铜腐蚀时能弥补电化学研究方法灵敏度不足的缺陷;文中还提出了苯并三氮唑和氯离子参与形成铜表面保护膜层的模型,并结合该模型对铜腐蚀性能和缓蚀机制进行了解释。同年北京大学的郝颜忠等人^[48]用原位腐蚀监测法研究了人工海水中铜的腐蚀机理,并用光电化学法研究了PTD对铜的缓蚀作用。中国海洋大学王庆璋等人则研究了海水中铜合金的缓蚀阻垢剂及其缓蚀机理^[49, 50]。高延民、陈家坚、雷良才等人^[51, 52]从配位化学的角度探讨了有机缓蚀剂分子在金属表面和氧化膜表面的配位模型,并用此模型解释了缓蚀剂间的协同作用以及环境中其它因素对缓蚀剂的影响,探讨了缓蚀剂的分子设计。该课题组还引入酸碱反应的概念,理解金属的腐蚀过程,认识缓蚀

剂与金属表面之间的相互作用。但是,以上所有对缓蚀剂机理的研究大多是针对酸性介质,而对于氯化钠溶液和海水介质的研究较少。

从缓蚀剂的发展可以看出,随着表面分析技术发展和分析方法的完善,一些先进的检测手段将会渗透到缓蚀剂的研究中,大大提高缓蚀剂机理研究的进展速度,目前有些机理研究领域还有待继续深入。

1.3 椭圆偏振技术

椭圆偏振仪是一种研究和测定薄膜、表面及材料光学性质的重要工具。其工作原理是^[53]以一束偏振光为探针,让其与待测样品发生相互作用(反射、透射和散射),这种相互作用将改变其偏振状态,测量该偏振光偏振状态的变化,并根据偏振光与待测样品的相互作用规律便可确定待测样品的光学参数。它是一种具有单分子层分辨率的快速非破坏测量技术,能够在高真空、空气、水气、有害的环境或在电场、磁场以及其它电子检测手段无法使用的环境下应用。椭圆偏振技术已用于晶体生长、薄膜沉积和其它材料工艺过程中的原位检测。尤其是结构简单的单波长椭圆偏振仪普遍用于半导体工艺中硅片上的氧化物、氮化物薄膜,沉积在光学器件表面的电介质薄膜和多层半导体结构等材料的厚度及光学参数的测定。椭圆偏振测量技术具有如下几个优点^[54, 55]:

(1)具有非破坏性。采用椭圆偏振技术对样品进行测量时均是非接触的,因而在各种粒子束分析测试技术中,椭圆偏振技术测量中光束引起的表面损伤以及导致的表面结构改变是最小的。

(2)具有非扰动性。测量结果与光束波长和强度之间的依赖性不强,因而很适合于现场测量,这使得椭圆偏振测量可以发展到如今应用非常广泛的实时测量,可以对薄膜的生长等进行动态的观测。

(3)对环境和样品的要求不高。椭圆偏振测量对被测对象所处的环境条件要求不苛刻,测试环境条件可以在空气、真空或特定条件下,对于那些在电场、磁场以及其他电子检测手段无法应用的场合,采用椭圆偏振法是很方便的。对测试样品的要求也不是很高,样品可以是固相、液相或气相:可以是块状样品或薄膜样品;适合于不均匀样品、各向异性样品、有复杂界面的样品;样品尺寸可以很小(最小

面积可以达到1平方毫米左右)。

(4)测量的灵敏度和精度高。在精确测定注入松散分布的准单层原子和分子形成过程这样的界面效应方面,它具有非常高的灵敏度,可以在实验中观察到薄至数埃的表面氧化层、表面不平整和清洁表面的再构。这是由于可见光投入样品的深度常常在100~1000nm的量级,采用偏振光入射时,在波长 λ 的深度内,偏振矢有360度的相移,也就是说偏振光每入射0.1nm,相应产生的相位移可达0.01度~0.1度,而这个角度在椭圆偏仪中是完全可以测出来的。

(5)可以同时测量到材料的光学参数和厚度 n 、 k 、 d 的值。椭圆偏振光在固体表面入射和反射后,光学参量 Δ 、 ψ 及其所表征的偏振状态,将因固体表面膜的厚度、性质不同而发生相应的变化。测定 Δ 、 ψ 及其变化规律,可为固体材料、表面膜厚度、表面或界面上发生的有关物理或化学变化等直接或间接地提供信息,其灵敏度可反映表面膜层0.1~0.01nm厚度的变化。因此,椭圆偏振光谱(下称椭圆法)在固体物理、表面化学、金属表面腐蚀、生物大分子表面等研究领域具有重要价值^[56]。该法能检测的表面膜厚相当于电极上的单分子层的尺寸,特别适用于从分子水平上研究电化学体系,是最灵敏的光谱电化学方法之一^[57]。

椭圆偏振谱学方法作为一种谱学电化学现场测试技术,在研究固/液或液/液界面上的化学反应时具有独特的优点,它对电极过程的研究已取得了一些成功^[58],展示了该方法在相界面研究上具有广阔的应用前景。已经获得的实验结果表明,新型掠射椭圆偏振技术能灵敏地反映电极表面附近扩散层中溶液性质的变化规律,可直接提供关于电化学反应的一些信息^[59, 60]。为了完善这项实验技术,需要建立与掠射椭圆偏振谱学方法对应的数理模型。

1.4 缓蚀剂的发展趋势

从可持续发展的战略出发,“绿色化学”是二十一世纪防腐蚀技术发展的重要趋势之一,“绿色化学”的概念正在重新塑造防腐蚀技术的发展方向。缓蚀剂的开发和利用也遵循“绿色”化的原则,向高效、无毒、无公害、可生物降解的环境友好方向发展。缓蚀剂的主要发展趋势如下:

(1)利用现代先进的分析测试仪器和计算机,深入了解金属腐蚀的基本原

理,从分子水平上研究缓蚀剂分子在金属表面上的行为及其作用机理、缓蚀剂之间的协同作用机理,指导缓蚀剂的研究和开发,合成高效缓蚀剂。

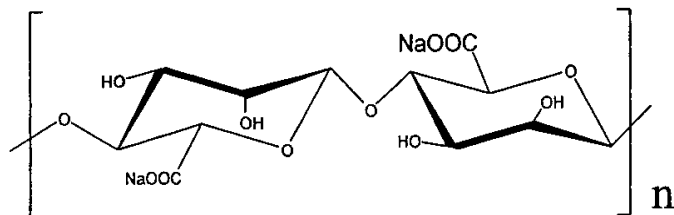
(2) 利用无毒无害的农副产品、天然产物及对其进行分离提纯,并通过改性处理和复配研制缓蚀剂,从而变废为宝,实现资源的优化利用。

(3) 进一步对钼酸盐、磷酸盐、硼酸盐及改性硅酸盐和铈盐等无机缓蚀剂进行研究,掌握其机理,从而合成出廉价高效的有机物来代替提高其缓蚀性能。同时要注意研究有机缓蚀剂与无机缓蚀剂的协同效应,开发出性能更好的复合缓蚀剂。

海水中碳钢的缓蚀剂种类很多,但是一些有毒有害的配方将被禁止使用,磷酸盐因其容易引起水体的富营养化也被限制使用。OCTA 的缓蚀效果虽然较好,但是其水溶性差且价格较高。从观念、理论和技术上进行发展和创新,解决腐蚀问题,设计“绿色”方案,研究和开发出低毒、高效和实用型缓蚀剂具有重大意义。

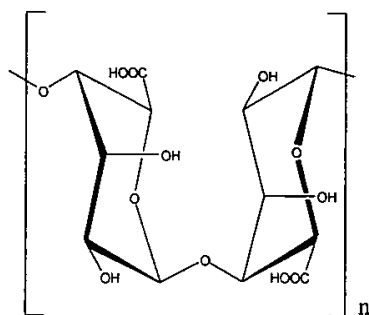
1.5 褐藻酸钠

世界海洋资源丰富,是人类食品、保健品、医药用品的宝库。褐藻胶是从海带、马尾藻、巨藻等褐藻中提取的多糖聚合物,主要有两种糖醛酸单体聚合而成,一种是 β -D-甘露糖醛酸(简称M),另一种是 α -L-古罗糖醛酸(简称G)。这两种糖醛酸的链式结构非常相似,仅区别于 C_5 上羟基的位置不同,但它们成环后的构象进一步聚合成链的空间结构,差别非常大。整个褐藻酸大分子是由多聚 α -L-古罗糖醛酸(G) $_n$,多聚 β -D-甘露糖醛酸(M) $_n$ 以及(MG) $_n$ 即 β -D-甘露糖醛酸和 α -L-古罗糖醛酸构成。褐藻胶的结构式如图 1.1、图 1.2 和图 1.3:



Poly(β -D-Mannuronate)

图 1.1 聚 β -D-甘露糖醛酸的结构式



Poly(α-L-Guluronate)

图 1.2 聚 α-L-古罗糖醛酸的结构式

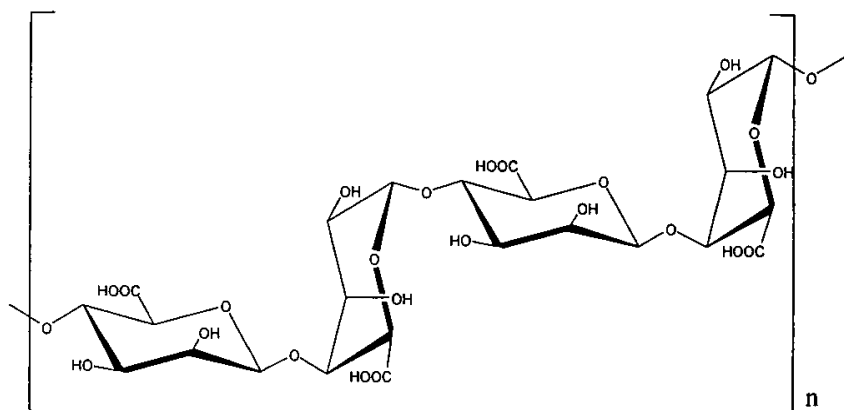


图 1.3 聚甘古糖醛酸结构式

褐藻酸的钠盐即通常所指的褐藻胶，褐藻酸及其衍生物也统称为褐藻胶。其天然聚合物亲水性极强，依据其溶解性的差异分为水溶性褐藻酸盐和水不溶性褐藻胶两大类：水溶性褐藻酸盐包括褐藻酸的一价盐 (Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+)、镁盐及其它一些衍生物；水不溶性褐藻胶包括褐藻酸及其除镁和汞之外的二价盐和三价盐。其中应用得最广的是褐藻酸钠、褐藻酸钙、褐藻酸丙二酯。

有机化合物中含有未配对电子元素，如 O、N、S 元素，或者含有极性基团，如氨基、醛基、羧基、羟基，这些含有孤对电子的元素或基团可直接与金属元素上的空轨道形成配位键，如 Fe 原子的空 d 轨道，使有机分子牢固吸附在金属表面，形成保护膜，防止金属腐蚀。

褐藻酸具有羧基和羟基，氧原子上的孤对电子有可能和铁的空轨道形成配位键，从而对金属起到缓蚀保护的功能，并且褐藻酸是一种天然产物，本身没有毒性，不会对环境造成危害，降解后对环境友好，因此将褐藻酸钠作为缓蚀剂研究有其理论和现实意义。

1.6 本论文主要研究内容

1996年中国科学院青岛海洋研究所马士德等人通过研究发现Q235钢在有褐藻多酚存在的海水中发生强阴极极化,但是作为缓蚀剂应用效果不理想。作者认为褐藻酸钠是高分子化合物,由于空间几何效应,不能在碳钢表面形成有效的保护膜,因此本论文希望通过氧化降解得到较低分子量的褐藻酸钠寡糖,以期其能够吸附在金属表面,形成较为致密的氧化膜,提高缓蚀效率。

由于海水的成分较为复杂,其他有机物质的存在有可能会对添加剂的作用产生影响,实验中选用3.5%的NaCl溶液模拟海水作为腐蚀介质,以减小其它杂质的影响。Q235钢是一种在海水环境应用比较广泛的钢材,所以本实验采用Q235钢作为研究对象。用过氧化氢降解褐藻酸钠得到的寡糖产物上带有羧酸基,酸性较强,不利于降解产物对碳钢缓蚀效率的提高,因此实验中将降解产物的pH值滴定中性。褐藻酸钠的结构单体与葡萄糖具有相似的结构单元,而已有研究表明葡萄糖酸钙对碳钢在海水中具有较好的缓蚀作用^[37],所以本实验用氢氧化钙滴定中和褐藻酸钠降解产物。

论文中应用基本的定量评定腐蚀的方法(失重实验方法和电化学极化曲线方法),在3.5%的NaCl溶液中考察了褐藻酸钠降解产物对Q235钢的缓蚀效率,并应用电化学极化和椭圆偏振技术相结合,对褐藻酸钠降解产物在碳钢表面的作用过程进行了原位检测。应用半经验量子力学Austin Model 1(AM1)方法对二糖-九糖进行基态几何构型优化,与椭圆偏振实验得到的实验数据相结合,从分子尺寸的水平探讨褐藻酸钠降解产物在进行电化学极化过程中在Q235钢表面的吸附状态。

第二章 实验方法

2.1 实验试剂

30%过氧化氢（分析纯）

盐酸氨基葡萄糖（分析纯）、铁氰化钾（分析纯）、无水碳酸钠（分析纯）

环氧树脂、聚酰胺固化剂、琼脂

丙酮（分析纯）、无水乙醇（分析纯）、盐酸（分析纯）、六次甲基四胺（分析纯）

氯化钠（分析纯）、氯化钾（分析纯）、钼酸铵（分析纯）、硫酸锌（分析纯）、铬酸钠（分析纯）

腐蚀介质是 35%的 NaCl 溶液

2.2 实验材料

实验试样材料为 Q235 碳钢（成分见表 2-2 示）。用于电化学实验的试样尺寸为：1.0cm×1.0cm×0.7cm，试样保留一个 1cm² 的表面，其余面均用环氧树脂封嵌制成工作电极，电解池采用经典的三电极体系。工作电极在实验前经各级砂纸逐级打磨，直到露出光亮均匀的金属面，用去离子水冲洗，滤纸吸干，丙酮擦拭除油后待用；用于失重法实验的试样大小为：5.0cm×2.5cm×0.5cm，试样在实验前经 150 目、320 目和 600 目水砂纸逐级打磨，且各试样钻有孔径约 0.3cm 的小孔以备挂片之用。

表 2-1 Q235 碳钢成分表（%）

元素	C	Mn	Si	S	P	Fe
含量	0.14-0.22	0.30-0.65	≤0.3	≤0.05	≤0.045	剩余

处理试片所用材料：水砂纸（240 目，500 目，800 目，1000 目等），定性滤纸，脱脂棉。

2.3 实验仪器

分析天平 BT25S 赛多利斯, 0.1mg

电热干燥箱 长沙仪器仪表厂制造

IM6ex 电化学工作站 德国 Zahner 公司生产

J.A.Woollam M-2000U 型椭圆偏振光谱仪 美国 J.A.Woollam 公司生产

CHI 760B 电化学工作站 上海辰华仪器有限公司生产

强力电动搅拌机 JB90-D 型 上海标准模型厂

电热恒温水浴锅 DK-98-1 型 天津市泰斯特仪器有限公司

旋转蒸发器 RE-52AA 型 上海亚荣生化仪器厂

真空干燥箱 DZF-6020 型 上海一恒科技有限公司

旋片真空泵 2XZ-1 型 浙江黄岩求精真空泵厂制造

85-1 恒温磁力搅拌器 国华电器有限公司

金相试样磨抛机 PA-2 型 上海日用电机厂

台钻 RDM-1600B 型 青岛地恩地机电科技股份有限公司

溶氧仪 MO128-2M 型 梅特勒 METTLER TOLEDO, 0.1mg/L

挂片腐蚀槽 (5000dm³12 个), 游标卡尺, 500dm³ 标准三口烧瓶, 恒压滴液漏斗、聚四氟搅拌棒、布氏漏斗, 500dm³ 抽滤瓶, 232 型饱和甘汞电极, 铂电极, 鲁金毛细管, 吹风机, 电烙铁及锡丝

2.4 实验方法和原理

2.4.1 失重法

由于腐蚀作用, 材料的重量会发生系统变化, 此即重量法测定材料抗蚀能力的理论基础。虽然近年来发展了许多新的腐蚀研究方法, 但重量法是最基本的定量评定腐蚀的方法, 并已被广泛应用。重量法简单而直观, 适用于实验室和现场实验。它被分为增重法和失重法两种, 失重法^[61]是重量法中的一种。

因为本文实验过程中, 碳钢在 3%NaCl 的腐蚀产物容易清除, 所以本文实验选用失重法, 并采用静态全浸悬挂法, 每组实验选用 3 个试样作平行测试, 实验

周期为 16d。

失重法是根据试样在腐蚀前后的重量变化来测定腐蚀速率的。为方便各次不同实验及不同试样的数据能够相互比较,通常采用单位时间内单位面积上的失重变化表征平均腐蚀速率,单位为 $\text{g/m}^2\text{d}$ 。计算公式如下:

$$v = (W_0 - W_1 - W_2) / At \quad 2.1$$

式中: v ——试样腐蚀速率 ($\text{g/m}^2\text{d}$)

A ——试样面积 (m^2);

t ——实验周期 (d);

W_0 ——试样原始重量 (g);

W_1 ——实验并除去腐蚀产物后试样的重量 (g);

W_2 ——清除腐蚀产物时同样尺寸同种材料空白试样的校正失重 (g)。

使用下式计算缓蚀剂的缓蚀率:

$$IE = (1 - v/v_0) \times 100\% \quad 2.2$$

式中: IE ——缓蚀剂的缓蚀率 (%);

V ——加入缓蚀剂后试样的腐蚀速率 ($\text{g/m}^2\text{d}$);

V_0 ——空白海水中试样的腐蚀速率 ($\text{g/m}^2\text{d}$)。

2.4.2 极化曲线法 (塔菲尔直线外推法)

对于表面有钝化膜或保护膜金属,其主要的腐蚀形态一般以点蚀为主,但点蚀的发生还需要在某一临界点以上,在钝态表面上能引起点蚀的最低电极电位值称为点蚀电位或击穿电位。点蚀电位越高说明金属表面的钝化膜越不容易被破坏,新的点蚀越不容易产生,则金属的抗腐蚀能力越强。

自腐蚀电位是没有净电流从研究金属表面流入或流出时的腐蚀电位。当金属的电极电位高于自腐蚀电位时,腐蚀可自发进行,因此自腐蚀电位表征了金属发生腐蚀的难易程度,自腐蚀电位越高,腐蚀越难以发生。

但腐蚀越容易发生并不代表其对金属的破坏越剧烈,因为腐蚀对金属的破坏程度还与腐蚀速率有关。所谓腐蚀速率是指单位时间内金属腐蚀的程度,是表示

金属发生腐蚀快慢的物理量, 对于了解金属腐蚀状况, 评价腐蚀防护方法有重要意义^[62]。腐蚀速率有许多不同的表示方法, 其最直观的方法是失重法, 即称量待测金属样品在腐蚀介质中, 被腐蚀前、后的重量(质量)差别。对电化学腐蚀而言, 常用电流密度来表示。所谓电流密度是指单位面积上通过的电流强度。

本实验采用动电位扫描法测得极化曲线(扫描范围是-1.0V~-0.3V, 扫描速度是 2mV/s)。当极化电位偏离自然腐蚀电位足够远时, E~lgi 坐标上的强极化区(Tafel 区)极化曲线呈线性关系, 可以根据极化曲线直线部分延长线的交点, 或直线部分延伸到自腐蚀电位 E_{corr} 处的交点求出该体系的腐蚀电流密度 i_{corr} ^[63]。然后根据公式

$$IE = (1 - i/i_0) \times 100\%$$

式中 i ——加入缓蚀剂后工作电极的腐蚀电流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$);

i_0 ——空白海水中工作电极的腐蚀电流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)。

计算出缓蚀率, 可以定量判断缓蚀剂的优劣。

根据极化曲线的斜率还可以定性判断电极反应的难易程度。对于 lgi (纵坐标)~E (横坐标) 的极化曲线, 其斜率的绝对值越小, 则表明电极反应过程的阻力越大, 反应越难发生, 腐蚀速率就越小; 反之, 极化曲线斜率的绝对值越大, 则电极反应阻力越小, 腐蚀速率就越大。

利用极化曲线也可以分析缓蚀剂的缓蚀机理^[64]。所谓强极化区是指极化值已足够大, 以至腐蚀金属电极上只进行腐蚀过程中的一个电极反应。阳极极化时, 去极化剂的阴极还原反应可以忽略, 而阴极极化时, 金属的阳极溶解反应可以忽略。又因为添加剂会阻滞或加快电极的腐蚀过程, 降低腐蚀速率, 从而改变极化曲线的形状, 因此可以通过添加缓蚀剂后阳极极化曲线和阴极极化曲线被改变的状况来判断缓蚀剂的类型。

另外, 根据添加缓蚀剂后阳极极化曲线的形状可以判断缓蚀剂的脱附电位和阳极吸、脱附行为。

2.4.3 分子结构优化方法

本实验采用半经验量子力学 Austin Model 1 (AM1) 方法对二糖到九糖进行基态几何构型优化。基于 AM1 优化后的构型, 利用 Gauss View 程序构建晶胞, 取

三维点阵结构, 晶胞属于正交晶系, 三个晶轴间夹角 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。构建的晶体结构仅以其最小重复单位来表示, 构建的晶胞三维长度 a, b, c 值同时列出, 单位为 Å。

AM1(Austin Model 1)方法是在 MNDO^[64]方法基础上改进的。MNDO 方法的特点是, 采用半经验模型处理双电子排斥积分。该方法所用的方程为:

$$F_{\mu\nu}^{AA} = H_{\mu\nu}^{AA} + \sum_B \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}^B \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}^A \langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle \quad (2.3)$$

$$F_{\mu\nu}^{AB} = H_{\mu\nu}^{AB} - \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} P_{\lambda\sigma}^B \langle \mu\sigma | \phi\lambda \rangle \quad (2.4)$$

其中核实 Hamilton 量的矩阵元选为

$$H_{\mu\nu}^{AA} = U_{\mu\nu}^{AA} - \sum_{B \neq A} \langle \mu_A | \hat{V}_B | \nu_A \rangle \quad (2.5)$$

$$H_{\mu\nu}^{AB} = \beta_{\mu\nu}^0 (I_\mu + I_\nu) S_{\mu\nu}^{AB} \quad (2.6)$$

该方法对于所需的单中心量 $U_{\mu\mu}, g_{\mu\nu} = \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle$ 和 $h_{\mu\nu} = \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle$ 的处理是仿照 MNDO/3 方法。MNDO 方法把双原子的电荷分布 $\phi_\mu^A \phi_\nu^A$ 和 $\phi_\lambda^B \phi_\sigma^B$ 间相互作用看成是两堆电荷分布的多极矩相互作用之和。

$$\langle \mu_A \nu_A | \lambda_B \sigma_B \rangle = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m [M_{l_1 m_1}^A, M_{l_2 m_2}^B] \quad (2.7)$$

其中 l, m 分别为多极矩 M_{lm} 的级数和取向。这种近似展开必须保证多极矩相互作用应有好的渐近行为: 当 $R_{AB} \rightarrow \infty$ 时, 它们应收敛到经典相互作用; 当 $R_{AB} = 0$ 时, 它们应当重现相应的单中心积数值。Dewar 等人将多极矩—多极矩相互作用选为

$$[M_{l_1 m_1}^A, M_{l_2 m_2}^B] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^{l_1}} \sum_{j=1}^{2^{l_2}} f_i(R_{ij}) \quad (2.8)$$

其中 $f_i(R_{ij})$ 是当 $R_{AB} \rightarrow \infty$ 时和当 $R_{AB} \rightarrow 0$ 时有好的渐近行为的半经验表达式。数值为 $e^2/2^l$ 的点电荷相距 D_l 时多极矩记为 $[M_{lm}]$ 。对于第二周期原子(sp 价壳层), 它们得到

$$D_1 = \frac{5}{3^{1/2}} \frac{(4\xi_{2s}\xi_{2p})^{5/2}}{(\xi_{2s} + \xi_{2p})^6} \quad (2.9)$$

$$D_2 = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \xi_{2p}^{-1} \quad (2.10)$$

其中 ξ_{2s} 和 ξ_{2p} 是 2s 和 2p 轨道的指数, 对于方程(2.6)中半经验函数 f_i , 它们近似为

$$f_1(R_{ij}) = [R_{ij}^2 + (\rho_i^A + \rho_j^B)^2]^{-1/2} \quad (2.11)$$

对于 sp 基组来说, 只用三个相加项 ρ_l , 同时 $l = 0, 1, 2$ 分别表示单极、偶极和四极的性质。选择 ρ_l 使得(2.9)式可以给出正确的单中心半经验极限, 即对于两个单极相互作用给出极限 g_{ss} , 两个偶极相互作用给出 h_{sp} 。从而对于 Dewar-Sabelli-Kloman 近似, $\rho_0 = e^2/2g_{ss}$, ρ_1 和 ρ_2 分别由数值计算给出。于是, 根据公式(2.10)-(2.11), 使用确定的电荷距离 D_l 和相加项 ρ_l 表示出 MNDO 方法中的电子排斥积分。对于核实-电子吸引能和核实-核实排斥能以及共振积分 $\beta_{\mu\lambda}$, 他们分别选成

$$V_{\mu\nu}^B = \langle \mu_A \hat{V}_B | \nu_A \rangle = -C_B \langle \mu_A \nu_A | S_B S_B \rangle + f_2(R_{AB}) \quad (2.12)$$

$$V_{AB}^{\text{实}} = C_A C_B \langle S_A S_A | S_B S_B \rangle + f_3(R_{AB}) \quad (2.13)$$

$$\beta_{\mu\lambda} = f_4(R_{AB}) S_{\mu\lambda} \quad (2.14)$$

经过细致地参数化处理后他们得到了用于 MNDO 方法中的最优化参数函数形式为:

$$f_2(R_{AB}) = 0 \quad (2.15)$$

$$f_3(R_{AB}) = C_A C_B \langle S_A S_A | S_B S_B \rangle (e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}) \quad (2.16)$$

$$f_3(R_{AB}) = C_H C_X \langle S_H S_H | S_X S_X \rangle (R_{HX} e^{-\alpha_A R_{HX}} + e^{-\alpha_B R_{HX}}) \quad (2.17)$$

$$f_4(R_{AB}) = \frac{(\beta_\mu^A + \beta_\lambda^B)}{2} \quad (2.18)$$

从这些公式可以看出, MNDO 方法只含原子型参数 $U_{\mu\mu}$, ξ , β_μ^A , α_A 。当在大约为范德华距离时, 原子间核-核的排斥被过高估计。这种倾向成为人们期望改进 MNDO 的主要原因。AM1 在理论框架上相似 MNDO, 不同的是 AM1 修正了核-核排斥。

$$E_{AB} = E_{MNDO} + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \left\{ \sum_i K_{A_i} \exp[-L_{A_i} (R_{AB} - M_{A_i})^2] + \sum_j K_{B_j} \exp[-L_{B_j} (R_{AB} - M_{B_j})^2] \right\} \quad (2.19)$$

2.4.4 椭圆偏振测量技术

2.4.4.1 椭圆偏振光谱的基本原理

椭圆偏振光谱是研究两媒质间界面或薄膜中发生的现象及其特性的一种光学方法, 其原理是利用偏振光束在界面或薄膜上的反射或透射时出现的偏振变

换。通过反射光束或透射光束振幅衰减和相位改变的同时测量,可以经由光谱测量,而不必借助K-K变换直接求得被测样品的折射率 $n(\omega)$ 和消光系数 $K(\omega)$,从而获得被研究固体的全部光学常数。以反射光谱为例,用椭圆偏振光谱方法测量和直接获取光学常数的原理可简述如下:只要不是在正入射情况下测量反射光谱,垂直于入射面偏振的电矢量 E_s 和在入射面内偏振的电矢量 E_p 有不同的复振幅反射系数。因此,一束原来线偏振或椭圆偏振的非正入射光,经由半导体表面反射后,其电矢量振幅和偏振状态(相位)都会改变。椭圆偏振光谱测量的基本公式是:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_{1p} + r_{2p} e^{-i2\delta}}{1 + r_{1p} r_{2p} e^{-i2\delta}} \frac{1 + r_{1s} r_{2s} e^{-i2\delta}}{r_{1s} + r_{2s} e^{-i2\delta}} \quad (2-20)$$

其中 r_p 和 r_s 分别是P偏振光(平行于入射面)和S偏振光(垂直于入射面)的复振幅反射系数。 $\tan \Psi$ 给出了 E_p 矢量反射波和 E_s 矢量反射波的相对振幅衰减, Δ 给出了反射引起的两个电矢量间的相位移之差。椭圆偏振光谱测量得到的两个参数 Ψ 和 Δ 是光波长(或光子能量)和入射角度的函数。如果知道了复振幅反射系数,通过测量不同波长下的 Ψ 和 Δ ,就可以得到相应波段被测样品的光学常数谱,而不必引用K-K变换。

2.4.4.2 各向同性介质界面上的反射

如图 2.1 所示,光波入射到固体表面被反射。 K_0 和 K_1 ,分别是入射光、反射光的波矢。 θ 为入射角和反射角。电场矢量在垂直于光传播方向的平面里可以分解为相互垂直两个分量,分别平行(E_p)和垂直于入射面(E_s)。则P偏振光和s偏振光的复振幅反射系数如下式表示

$$r_s = \frac{\cos \theta - [(n + iK)^2 - \sin^2 \theta]^{1/2}}{\cos \theta + [(n + iK)^2 - \sin^2 \theta]^{1/2}} \quad (2-21)$$

$$r_p = \frac{(n + iK)^2 \cos \theta - [(n + iK)^2 - \sin^2 \theta]^{1/2}}{(n + iK)^2 \cos \theta + [(n + iK)^2 - \sin^2 \theta]^{1/2}} \quad (2-22)$$

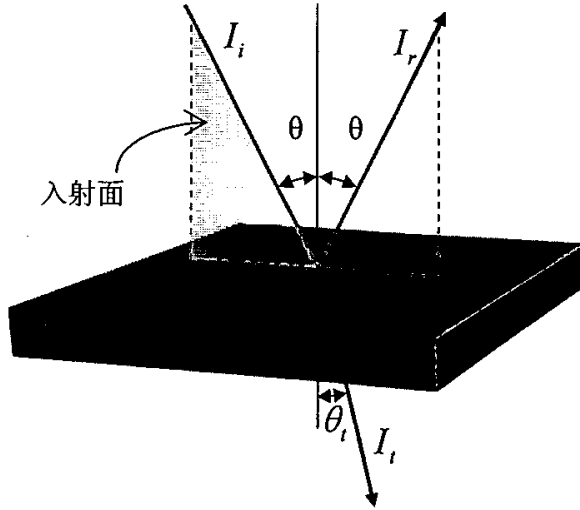


图 2.1 椭圆偏振光在界面反射和折射示意图

由以上两式，经过冗长的推导运算，可以求得

$$n_2^2 = K_2^2 + \sin^2 \theta \left[1 + \tan^2 \theta \frac{\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 2\Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right] \quad (2-23)$$

$$K = \frac{\sin^2 \theta \tan^2 \theta \sin 4\psi \sin \Delta}{2n(1 \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \quad (2-24)$$

Δ 的物理意义为 P 波、S 波相位差在反射前后的变化值。

公式(2-32)和(2-33)表明，如果实验上测量了某一入射光频率处的 ψ 、 Δ 和入射角 θ ，就可以由以上两式求得该频率处材料的 n 和 K ，而不必引用 K—K 变换。 n 、 K 、 ψ 和 Δ 都是波长的函数，测量不同波长下的 ψ 和 Δ ，即可求得相应波段被测样品的光学常数谱，于是光学常数谱的测量就归结为椭圆偏振参数 ψ 和 Δ 的测量。除不必引用 K—K 变换外，椭圆偏振光谱方法的另一个优点是，它还能方便的测量固体表面的异质薄膜或多层膜的光学常数谱。半无限大各向同性界面上的椭圆偏振光谱研究是最简单的一种情形。

2.4.4.3 环境媒质—薄膜—基片系统的反射

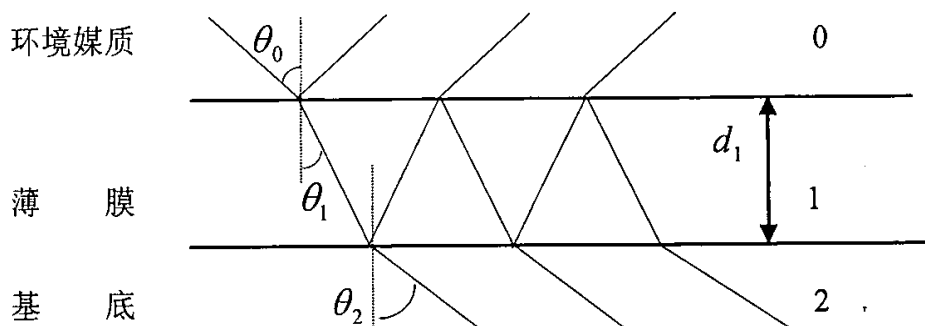


图 2.2 最简单的物理模型

如图 2.2，具有平行平面界面的环境媒质（0）—薄膜（1）—基片（2）系统对平面波的倾斜反射和投射， d_1 是薄膜厚度， θ_0 是环境媒质中的入射角， θ_1 ， θ_2 分别是在薄膜和基片中的折射角。

椭圆测量光谱方法中一种比较常用的模型是偏振光从镀有单层膜基片上的反射或透射。如图 2.2 所示，假设具有平面平行界面、厚度为 d_1 的薄膜，夹在半无限大环境媒质和基片之间。环境媒质(媒质 0)、薄膜(媒质 1)和基片(媒质 2)都是均匀和光学上各项同性的，它们的折射率分别为 n_0 、 n_1 和 n_2 。

媒质 0 中的入射平面波(入射角为 θ_0)会在同一媒质中产生一合成反射波和在媒质 2（基片）中产生一合成透射波（折射角 θ_2 ）。由于我们的实验中采用的是反射式椭圆测量，所以这里只考虑合成反射波的复振幅与入射波振幅之间的关系。入射波接触到 0-1 界面时，一部分在媒质 0 中产生反射波，一部分折射进薄膜中（折射角 θ_1 ），然后薄膜内的折射波在薄膜上下界面（1-0 和 1-2）处发生多次内反射，薄膜中的这些反射波遇到上下界面时，都有一部分波分别折射至半无限大的环境媒质或基片中。所以最后在媒质 0 中的反射波是各个分波的叠加。薄膜内的反射波从它的一个界面行进到另一个界面时会发生相位变化，则相位角（相位厚度） β 可表示为

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d_1}{\lambda}\right) n_1 \cos \theta_1 \quad (2-25)$$

其中 λ 是自由空间的光波长。合成反射波的复振幅反射系数可表达为

$$r = \frac{r_{01} + r_{12} e^{-12\beta}}{1 + r_{01} r_{12} e^{-12\beta}} \quad (2-26)$$

式中 r_{01} 和 r_{12} 分别是 0-1 和 1-2 界面处的费涅耳反射系数。如果考虑到偏振情况, 则要加上角标 p、s 重新表示为

$$r_p = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{-12\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{-12\beta}} \quad (2-27)$$

$$r_s = \frac{r_{01s} + r_{12s} e^{-12\beta}}{1 + r_{01s} r_{12s} e^{-12\beta}} \quad (2-28)$$

$$r_{01p} = \frac{n_1 \cos \phi_0 - n_0 \cos \phi_1}{n_1 \cos \phi_0 + n_0 \cos \phi_1} \quad (2-29)$$

$$r_{12p} = \frac{n_2 \cos \phi_1 - n_0 \cos \phi_2}{n_2 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_2} \quad (2-30)$$

$$r_{01s} = \frac{n_0 \cos \phi_0 - n_1 \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} \quad (2-31)$$

$$r_{12s} = \frac{n_1 \cos \phi_1 - n_2 \cos \phi_2}{n_1 \cos \phi_1 + n_2 \cos \phi_2} \quad (2-32)$$

三个角度 θ_0 、 θ_1 和 θ_2 之间的关系由 Snell 定律给出

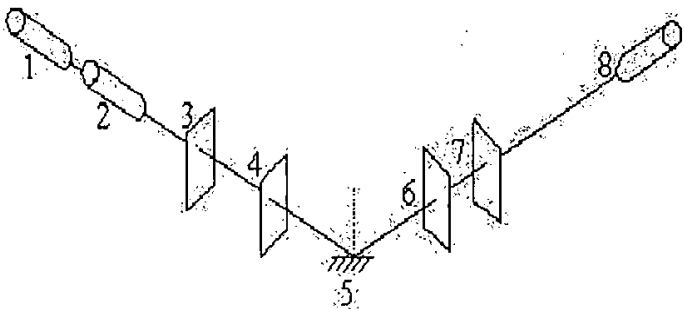
$$n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2-33)$$

本实验主要用德国产的 IM6ex 电化学工作站和美国 J.A.Woollam 公司的 M-2000U 型椭圆偏振光谱仪, 同时对腐蚀体系的碳钢表面进行电化学极化曲线测量和椭圆偏振原位测量, 测量在碳钢表面进行极化扫描时, 由于电极表面状态的变化, 而引起的椭圆偏振仪偏振态的改变, 即 Δ 、 Ψ 的变化值。最后同时做出

Logi-E 图和 Δ -E 图, i-E 和 Δ -E 图, 考察电极表面的状态, 估算电极表面厚度的变化, 推测褐藻酸钠降解产物在腐蚀介质中碳钢表面的作用过程, 研究其作用机理。

由于电极表面物理化学参数的变化而引起椭圆偏振光各参数的变化, 通过所得到的椭圆偏振光的参数的变化推测褐藻酸钠降解产物对电极表面腐蚀的影响。

2. 4. 4. 4 椭圆仪的结构



1. 光源 2. 准直器 3. 起偏器 4. 补偿器 5. 待研究体系 6. 检偏器 7. 单色器和步进电机 8. 光信号检测器

图 2. 4 反射式椭圆偏振方法实验装置布局

第三章 实验结果与讨论

3.1 褐藻酸钠降解

褐藻胶(algin)是褐藻细胞壁的填充物质,是由甘露糖醛酸(Mannuronic acid, M) 和古罗糖醛酸(Guluronic acid, G)结合而成的直链线性嵌段型高聚物。其分子质量较大,在104~106u之间^[65]。如此高的分子质量,使其应用受到限制。褐藻胶可以用很多方法进行降解,包括酶降解法、物理降解法和化学降解法。酸水解、酶水解都被用来制备褐藻胶寡糖,但是酸水解将褐藻胶降解到一定程度后,难以继续降解,其产物收率低,并且反应后酸的除去比较困难。酶法降解得到的产物可能对其活性保持具有重要意义,但是目前还难以大量生产。与酶降解法相比,过氧化氢降解法工艺简单,可直接醇沉制备寡糖,无须去除裂解酶,且制备的寡糖分子中没有双键,结构和理化性质稳定。与酸降解法相比,氧化降解法制备的寡糖色泽洁白,产率高(60%),并且降解反应快,“三废”污染少,易于大规模工业化生产。过氧化氢降解多糖的机理目前还不清楚。比较公认的降解机理是:过氧化氢在反应体系中会产生羟自由基($\cdot\text{OH}$),导致PM的降解。羟自由基随机地进攻任意长度的糖链上的任意一个糖残基的C-1位的氢,发生分子内的重排,断裂1 $\rightarrow$ 4糖苷键,产生分子质量较小的糖。因此产生的寡糖混合物包括分子质量大小不一的系列寡糖。

用过氧化氢降解法降解褐藻酸钠时,羟自由基随机地进攻糖链上任意一个糖残基的C-1或/和C-4位,使糖链降解。获得的降解产物的寡糖组成接近正态分布。随降解时间的延长,降解产物的寡糖组成将向低分子量区移动。因此用过氧化氢法制备的寡糖混合物包括分子量呈正态分布的系列寡糖,其平均分子量与降解的条件有关。

本研究采用文献^[66]中的褐藻酸降解方法,褐藻酸降解产物制备流程图(图3.1)。

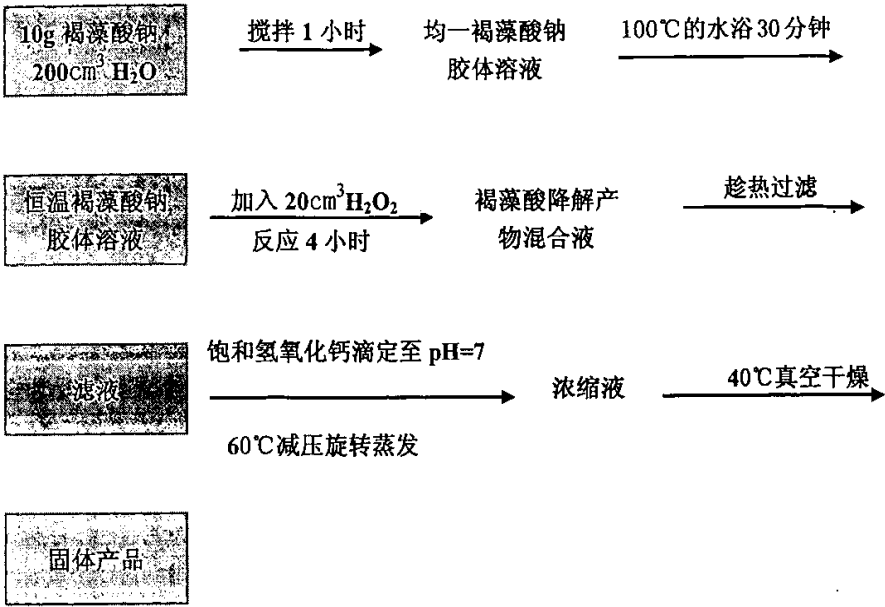


图 3.1 褐藻酸降解产物制备流程图

在含有 10 克褐藻酸钠的三口圆底烧瓶中加入 200cm³ 水，机械搅拌 1h 至均匀，然后置于 100℃的水浴槽中加热 30 分钟，加入 20cm³H₂O₂ 反应 4h。待反应结束后趁热过滤，用饱和氢氧化钙滴定滤液至 pH 为 7，将滴定后的滤液倒入 250dm³ 圆底蒸馏烧瓶中，在 60℃下减压旋转蒸发得浓缩液，最后将浓缩液放在 40℃的真空干燥箱中得固体产品。研磨，用塑料袋封存备用。

3.2 褐藻酸钠降解产物缓蚀性能测试

分别用失重法和极化曲线法来评价褐藻酸钠降解产物的缓蚀性能。失重法是最基本的定量评定腐蚀的方法，简单而直观，实验数据可靠。极化曲线法快速有效，并且从极化曲线图谱能部分地反映出缓蚀剂分子在基体表面的缓蚀作用机理。

3.2.1 失重实验

该组实验采用失重法，试样尺寸为 50mm×25mm×5mm，且各试样钻有孔径约 3mm 的小孔以备挂片之用。试样在实验前经 150 目、240 目和 600 目砂纸逐级打

磨,直到试样表面光洁均匀,先用去蒸馏水冲洗,再用丙酮擦拭除油自然晾干后放置于干燥器中备用。将试样编号,测量并记录表面积,用分析天平准确称重后浸泡于相应编号的腐蚀溶液中。

失重法采用静态全浸悬挂法,腐蚀介质为模拟海水加缓蚀组分,每组实验选用三个试样平行测试,实验时间为 360h。室温下的实验是在敞开体系中进行,实验过程中定期补充蒸馏水,以保证腐蚀介质的盐度和缓蚀剂浓度保持不变。实验结束后,将试样浸于 50℃除锈液(GB5776-86 500cm³ 盐酸+20g 六次甲基四胺+500cm³ 蒸馏水)中至锈除尽,取出后用大量自来水冲洗,再用蒸馏水冲洗,滤纸擦干,丙酮除油,自然晾干后用分析天平准确称重。

为了考察褐藻酸钠降解产物对腐蚀介质的影响,实验中在进行挂片的同时考察了腐蚀介质中溶解氧随时间的变化情况。在添加褐藻酸钠降解产物前后进行记录,并在一个小时候左右再记录一次,其后记录时间的周期为一天,直到挂片试验结束为止。

3.2.1.1 失重实验测得的金属的腐蚀速率

实验中为了尽量准确的反映褐藻酸钠降解产物对 Q235 钢在 35%NaCl 溶液中腐蚀的影响,分别选 11 个不同的添加量: 100mg/dm³、200mg/dm³、300mg/dm³、400mg/dm³、500mg/dm³、600mg/dm³、700mg/dm³、800mg/dm³、900mg/dm³、1000mg/dm³和 1200mg/dm³,分别测定对应试样的腐蚀失重速率,计算褐藻酸钠降解产物对 Q235 钢的缓蚀效率,实验数据如表 3.1。并据试验数据绘制褐藻酸钠降解产物对 Q235 钢的缓蚀效率趋势图如图 3.2。

由图 3.2 可知,添加褐藻酸钠降解产物在一定程度上能降低 Q235 钢在 35%NaCl 溶液中的腐蚀速率,随着褐藻酸钠降解产物浓度的增加褐藻酸钠降解产物对碳钢的缓蚀效率是升高的。但是,总体上随褐藻酸钠降解产物添加 Q235 钢的缓蚀效果并不理想,缓蚀效率在 8.9%至 20.4%之间,距通常对于缓蚀剂的缓蚀效率 85%以上,相差较远。因此有必要探讨褐藻酸钠降解产物与其它无机物复配后对 Q235 钢的缓释效果。

表 3.1 失重实验测得褐藻酸钠降解产物对 Q235 钢的缓蚀效率

褐藻酸钠降解产物浓度 (mg/dm ³)	腐蚀速度 (v) (g/m ² * d)	缓蚀率 (IE) (%)
空白	1.8628	—
100	1.6833	9.636
200	1.6956	8.9876
300	1.609	13.6247
400	1.6308	10.5862
500	1.5673	15.8632
600	1.686	9.4911
700	1.5833	15.0043
800	1.5981	14.2098
900	1.561	16.2014
1000	1.641	11.9068
1200	1.4827	20.4048

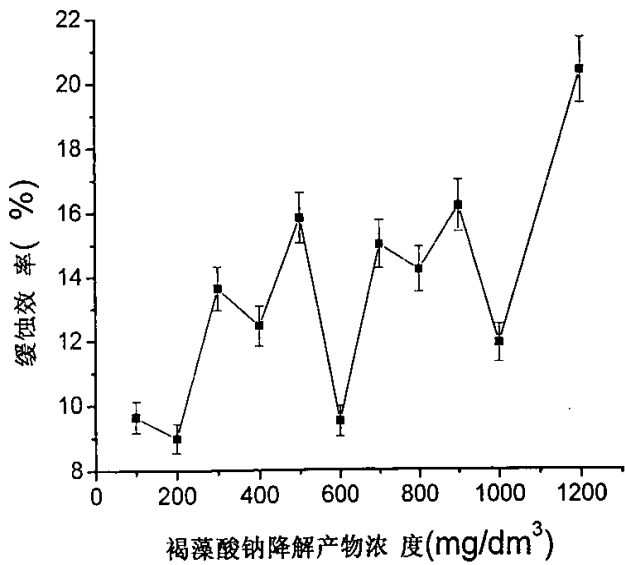


图 3.2 褐藻酸在不同浓度下的缓蚀效率

3.2.2 极化曲线实验（塔菲尔直线外推法）

实验方法是极化曲线法（控制电位扫描）。实验采用经典的三电极体系（工作电极是 Q235 碳钢，铂电极作辅助电极，饱和甘汞电极作参比电极，下同）。

工作电极是自制的，将碳钢加工成尺寸为：10mm×10mm×7mm 的试样，

试样保留一个 100mm^2 的表面,在保留面的对面焊接一较硬的导线以便连接电路。然后将其余表面用环氧树脂封嵌,在室温下晾干制成工作电极。工作电极在实验前经各级砂纸(320 目, 600 目, 800 目, 1000 目)逐级打磨,直到露出光亮均匀的金属面,自来水冲洗后用去蒸馏水冲洗,滤纸吸干,无水乙醇、丙酮擦拭除油后浸入待测体系,并记录时间。电极在体系中均稳定 0.5h 后,然后开始极化测量,极化曲线扫描方式是从阴极向阳极的全程扫描 ($-1.0\text{V}\sim-0.2\text{V}$),扫描速率为 2mV/s 。每做完一条曲线,都要将电极取出并重新处理,然后浸入新的待测体系中进行测试。

3.2.2.1 空白实验的腐蚀电流

在评价金属在溶液中的腐蚀速率中,对于 Tafel 曲线通常选择平衡电位条件下的腐蚀电流密度作为评价金属腐蚀速度快慢的指标。实验结束后,用 CHI760 电化学软件处理实验测得的 Tafel 曲线,计算各个电化学参数。

为了进行对比实验,首先考察了 60°C 时 Q235 钢在 35%氯化钠溶液中的腐蚀电流密度。

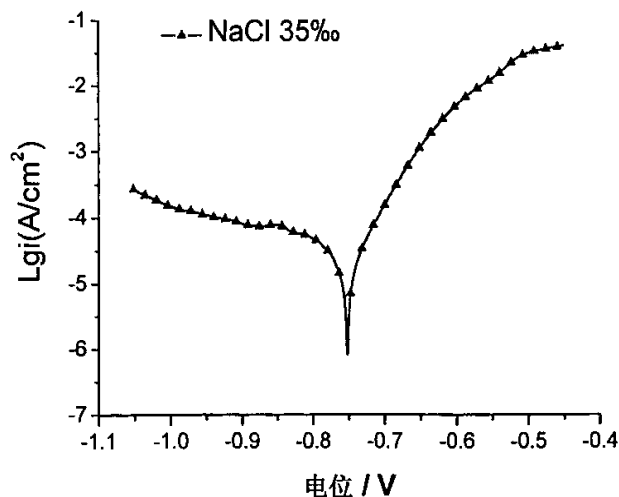


图 3.5 NaCl (35%) 溶液中 Q235 钢的极化曲线

Q235 钢电极在 60°C 条件下的 Tafel 曲线,平衡电位在 -0.752V 附近,阴极 Tafel 斜率电位范围为 $-0.912\text{V}\sim-0.812\text{V}$,阳极 Tafel 斜率电位范围为 $-0.692\text{V}\sim-0.592\text{V}$,

线性极化电阻 $R_p=690.9\Omega$ ，在平衡电位的腐蚀电流密度为 $3.39\times 10^{-5}\text{A}$ （本论文中 Tafel 斜率取值范围均指在平衡电位 $\pm 60\text{mV}$ — $\pm 100\text{mV}$ ）。

3.2.2.2 不同浓度的褐藻酸钠降解产物对 Q235 钢的缓释效果研究

本实验所用缓蚀剂是以褐藻酸钠作为原料、以过氧化氢作为氧化剂所得到的降解产物。在模拟海水中分别加入 100、200 和 400 mg/dm^3 的褐藻酸钠降解产物，研究其 60℃ 时对 Q235 钢在 35% 氯化钠溶液中的腐蚀电流密度与不含褐藻酸钠降解产物的空白实验进行对比。表 3.2 是实验结果。

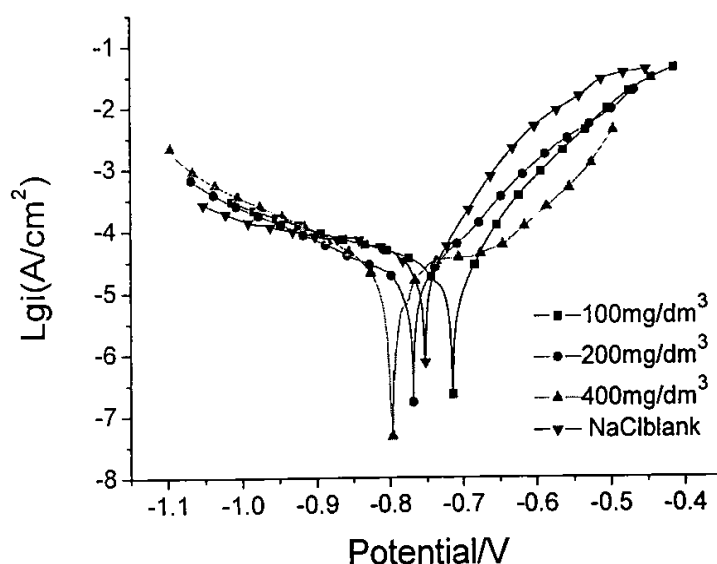


图 3.6 Q235 钢在不同浓度褐藻酸盐降解产物中的极化曲线

其中 E_{corr} 是每个体系的开路电位， b_a ， b_c 是阳、阴极极化曲线的塔菲尔斜率(选取 Tafel 区是从开路电位分别向阳阴极延伸 60-100mV，因为此区间内属于强极化区，且阳极区尚未发生缓蚀剂脱附)， R_p 是极化电阻， i_{corr} 是体系的腐蚀电流密度。

腐蚀电位在研究缓蚀剂作用机理时是一个重要的参数，如图 3.6，当褐藻酸钠降解产物在低浓度时，Q235 钢在溶液中的 Tafel 曲线显示平衡电位与没有添加缓蚀剂相比，平衡腐蚀电位右移，表明此时缓蚀剂属于阳极型缓蚀剂。而随着缓

蚀剂浓度的增大，腐蚀电位逐渐向负电位方向偏移转变为阴极型缓蚀剂。

表 3.2 Q235 钢在不同浓度褐藻酸钠降解产物中的极化曲线参数

缓蚀剂浓度 (C/mg·dm ⁻³)	0	100	200	400
E _{corr} (V)	-0.752	-0.714	-0.768	-0.796
b _a m (V/dec)	14.480	12.910	12.840	3.068
b _c m (V/dec)	-1.655	-3.259	-5.467	-6.400
R _p (Ω)	6.909×10 ²	1.356×10 ³	1.404×10 ³	3.643×10 ³
i _{corr} (A/cm ²)	3.899×10 ⁻⁵	1.983×10 ⁻⁵	1.691×10 ⁻⁵	1.261×10 ⁻⁵
缓蚀率 (%)	0	49.141	56.630	67.658

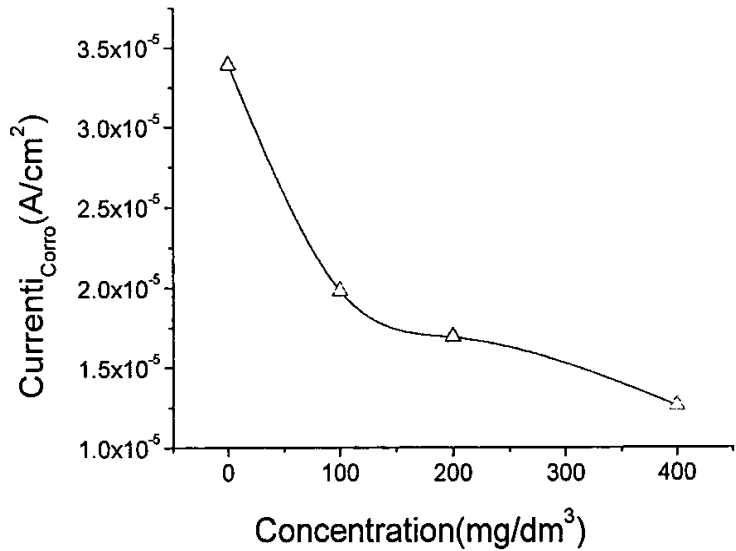


图 3.7 Q235 钢在不同浓度的褐藻酸钠降解产物溶液中的腐蚀电流密度

3.2.2.3 褐藻酸钠降解产物与磷酸钠、硫酸锌和铬酸钠复配对 Q235 钢的缓释效果的研究

以 400mg/dm³ 的褐藻酸盐降解产物分别与浓度为 50mg/dm³ 磷酸钠、硫酸锌和铬酸钠复配后，试验其对 Q235 钢的腐蚀电流密度的影响。

从表 3.3 可以看出，褐藻酸钠降解产物中加入铬酸钠、磷酸钠和硫酸锌后，

Q235 钢的腐蚀电位都不同程度向负方向移动, 其中加入铬酸钠后电位漂移的最大, 而加入磷酸钠和硫酸锌后, Q235 钢的腐蚀电位几乎一致。由 Tafel 曲线计算得到的腐蚀电流密度比单一的褐藻酸钠降解产物的腐蚀电流大。如表 3.3, 加入三种无机添加剂后碳钢在 35%NaCl 溶液中的腐蚀电流密度增大, 加速了碳钢在腐蚀介质中的腐蚀速度。

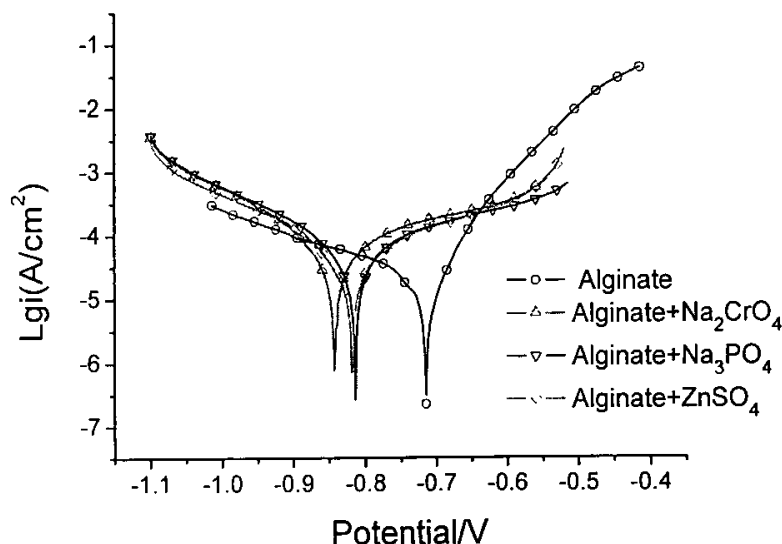


图 3.8 添加剂与缓蚀剂对 Q235 钢的共同作用所得到的极化曲线

表 3.3 Q235 钢在 100mg/dm³ 褐藻酸钠降解产物和不同添加剂中的极化曲线参数

缓蚀剂类型	100mg/dm ³ 降解产物	100mg/dm ³ 降解产物 +50mg/dm ³ Na ₂ CrO ₄	100mg/dm ³ 降解产物 +50mg/dm ³ Na ₃ PO ₄	100mg/dm ³ 降解产物 +50mg/dm ³ ZnSO ₄
E_{corr} (V)	-0.714	-0.843	-0.814	-0.819
b_{am} (V/dec)	12.910	3.420	3.481	3.981
b_{cm} (V/dec)	-3.259	-6.308	-5.791	-5.188
R_p (Ω)	1.356×10^3	6.060×10^2	6.731×10^2	7.388×10^2
i_{corr} (A/cm ²)	1.983×10^{-5}	7.376×10^{-5}	6.966×10^{-5}	6.419×10^{-5}
缓蚀率 (%)	49.141	-89.177	-78.661	-64.632

由以上实验和讨论可见：

(1) Q235 钢的开路电位随褐藻酸浓度的变化向负方向移动，按照缓蚀剂的类型分类则随着褐藻酸钠浓度的变化，缓蚀剂由阳极型转变为阴极型。

(2) 褐藻酸钠降解产物中加入铬酸钠、磷酸钠和硫酸锌后，Q235 钢的腐蚀电位都有不同程度的负移，由 Tafel 曲线计算得到的腐蚀电流密度比单一的褐藻酸钠降解产物的腐蚀电流大，加速了碳钢在腐蚀介质中的腐蚀速度。

3.3 褐藻酸钠降解产物在碳钢表面吸附状态的研究

应用半经验量子力学 Austin Model 1 (AM1) 方法对二糖到九糖进行基态几何构型优化，得到稳定的空间构型，从而获取较为可靠的空间结构数据，为缓蚀机理研究提供必要的理论依据，结合椭圆偏振技术所测得的数据可以判断褐藻酸钠降解产物的在所研究电极的表面属于何种吸附。

3.3.1 褐藻酸钠物化结构

Atkins 等^[67]分别从墨胶藻和极北海带制备的多聚 β -D-甘露糖醛酸和多糖 α -L-古罗糖醛酸用 X 射线衍射法研究了其晶体结构。

Atkinsd 等研究者甘露糖醛酸 (M) 的折射图可指标化为斜方晶胞，其中 $a=76 \pm 1\text{nm}$ ， $b=104 \pm 1\text{nm}$ (纤维轴)， $c=86 \pm 1\text{nm}$ ，其结构相当于空间群 $P_{212_12_1}$ 。甘露糖醛酸是以 $1e \rightarrow 4e$ 两个平伏键的糖苷键相连接成多糖链。其构象接近晶体结构中的双折叠螺丝 (螺旋体) 状。两个糖醛酸单体以 104nm 重复，连接成片状结构 (图 3.9)。两甘露糖醛酸的 $O(5)$ 和 $O(3)-H$ 之间存在有链内氢键 (图 3.10)。因 $O(5)$ 是一个环内氧，故此氢键较弱，使得多聚甘露糖醛酸的韧性较大，易弯曲。此外，还有 $O(2)-H \cdots O(5)$ 和 $O(6)S-H \cdots O(3)$ 的内氢键 (图 3.11)。多聚甘露糖醛酸 $(M)_n$ 重复单位的分子量为 $176 (C_6H_8O_6)$ ，单糖的密度计算值为 $0.435\text{g}/\text{cm}^3$ 。多聚甘露糖醛酸的测定密度为 $1.61\text{g}/\text{cm}^3$ ，表明晶胞含有 4 个单糖单位 (2 个链段节)，相当于计算密度 $1.74\text{g}/\text{cm}^3$ 。

古罗糖醛酸 (G) 的 X 射线纤维衍射图 (Atkins 等, 1973b) ^[68] 也被指标化为斜方晶胞, 其中 $a=86\pm 1\text{nm}$, $b=87\pm 1\text{nm}$ (纤维轴), $c=107\pm 1\text{nm}$, 其结构相当于空间群 P_{212121} 。

古罗糖醛酸的分子链为双折叠式螺旋构象。糖醛酸之间是以 1a—4a 两直立键相连接, 并在 O(2)和 O(6)D 之间以内氢键相结合 (图 3.12)。古罗糖醛酸和甘露糖醛酸的分子都被分子内氢键所稳定, 但因前者的 O(6)D 是一个羧基的 (羧基氧), 其分负电荷 (partial negative charge) 比甘露糖醛酸的环氧要大, 因此, 其分子链比后者 (1e→4e) 平带状结构扣得更紧, 其刚性较大, 不易弯曲。

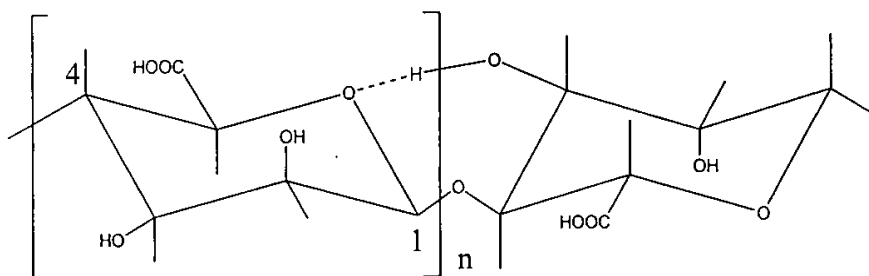


图 3.9 呈片状多聚甘露糖醛酸重复单位及 O(5)···O(3)—H 链内氢键

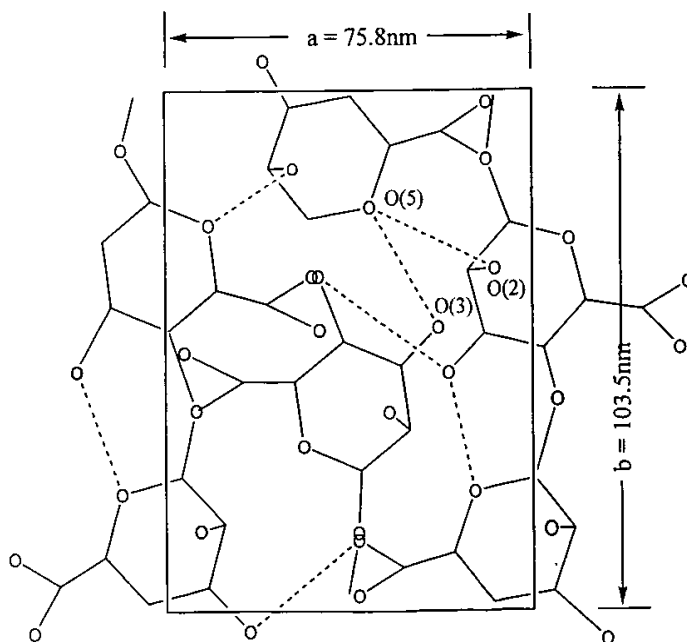


图 3.10 甘露糖醛酸晶胞的 ab 面投影 (点线为氢键)

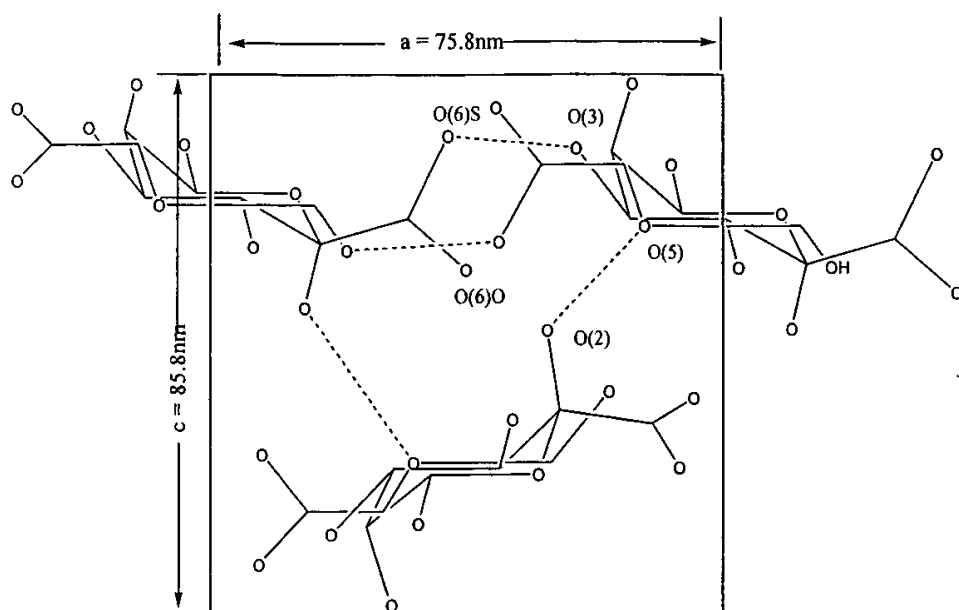
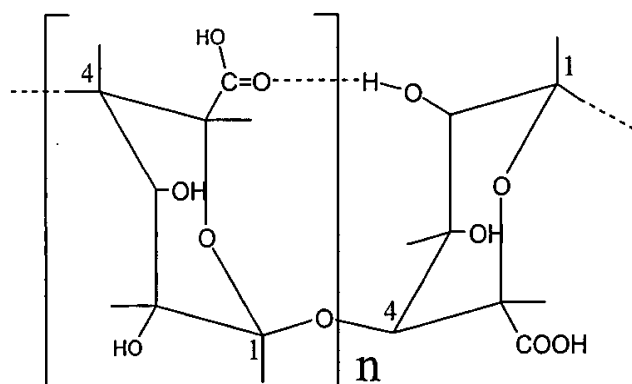


图 3.11 甘露糖醛酸晶胞的 ac 面投影（点线为氢键）


 图 3.12 呈压紧状多聚古罗糖醛酸重复单位及 O (2) $\cdots$ O (6) D 的链内氢键

Fischer 等 (1955 年) ^[69] 分析了褐藻胶水解溶液中甘露糖醛酸对古罗糖醛酸的摩尔比值。从摩尔比值看, 大致为 2:1 至 1:2。D-甘露糖醛酸和 L-古罗糖醛酸在不同种类褐藻中的含量也不一样。有的海藻褐藻胶 M/G 较高, 有的较低。高者甘露糖醛酸 (M) 含量相对高, 低者则古罗糖醛酸 (G) 含量较高。

3.3.2 褐藻酸钠降解产物优化后的空间构型

基于 AM1 优化后的构型，利用 Gauss View 程序构建晶胞，取三维点阵结构，晶胞属于正交晶系，三个晶轴间夹角 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。构建的晶体结构仅以其最小重复单位来表示，构建的晶胞三维长度 a, b, c 值同时列出，单位为 nm。

(1) 甘露糖醛酸单体空间构型一

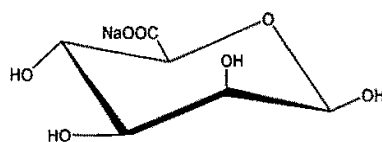


图 3.13 甘露糖醛酸单糖的椅式立体构型（一）

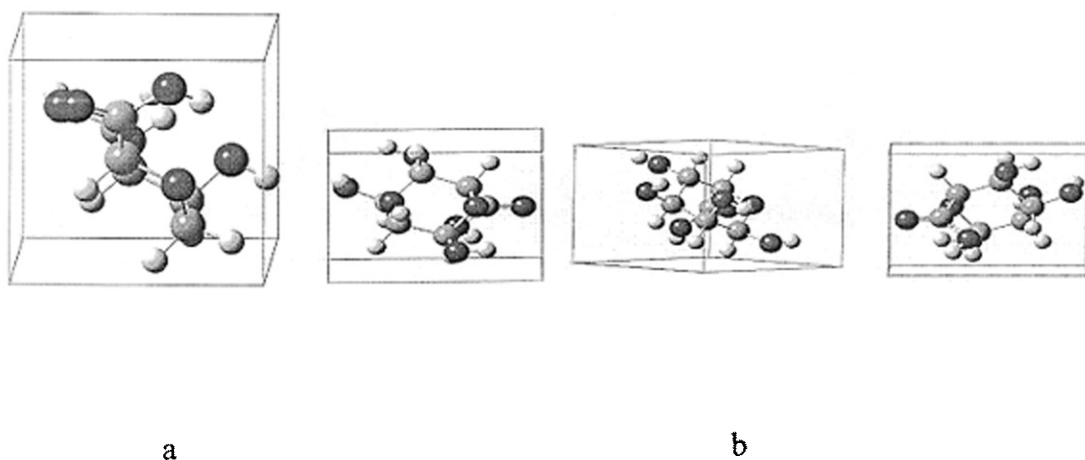


图 3.14 (a) 经过基态几何构型优化后的甘露糖醛酸单糖空间构型（一），三维长度 $a=65.76\text{ nm}$, $b=54.29\text{ nm}$, $c=58.77\text{ nm}$; (b) 优化后不同侧面的空间立体构型

(2) 甘露糖醛酸单体空间构型二

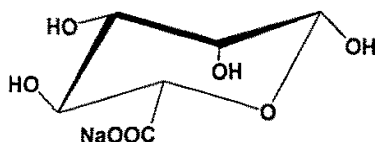


图 3.15 甘露糖醛酸单糖的椅式立体构型（二）

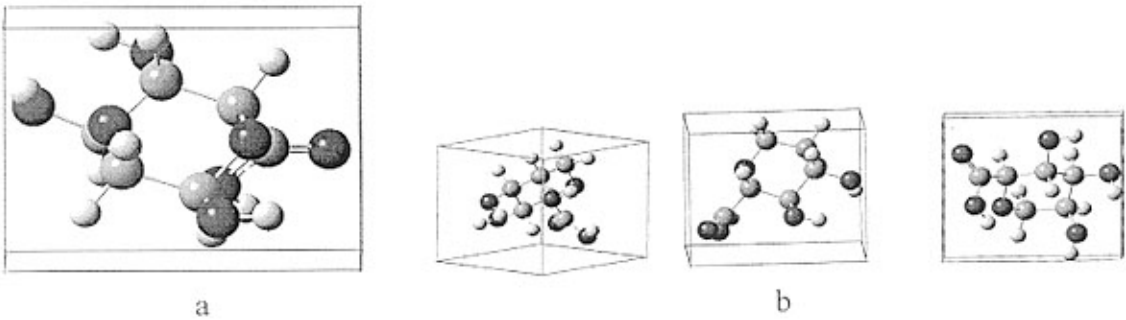


图 3.16 (a) 经过基态几何构型优化后的甘露糖醛酸单糖空间构型(二), 三维长度 $a=66.33\text{nm}$, $b=48.82\text{nm}$, $c=66.92\text{nm}$; (b) 不同侧面的空间立体构型

(3) 寡糖端基构型

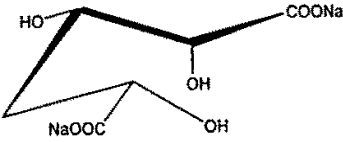


图 3.17 寡糖端基空间立体构型

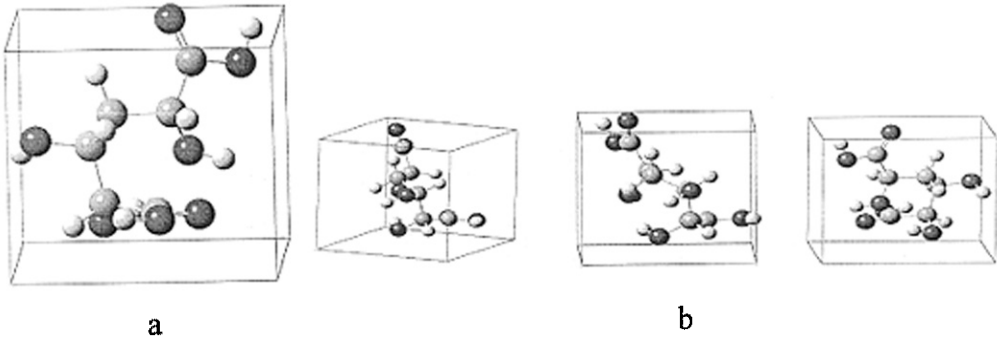


图 3.18(a) 经过基态几何构型优化后的寡糖端基空间立体构型, 三维长度 $a=68.58\text{nm}$, $b=61.97\text{nm}$, $c=65.74\text{nm}$; (b) 不同侧面的空间立体构型

(4) 甘露糖醛酸二糖的空间立体构型

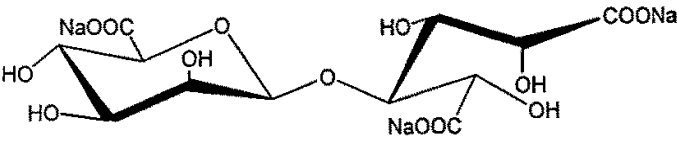


图 3.19 甘露糖醛酸二糖的空间立体构型

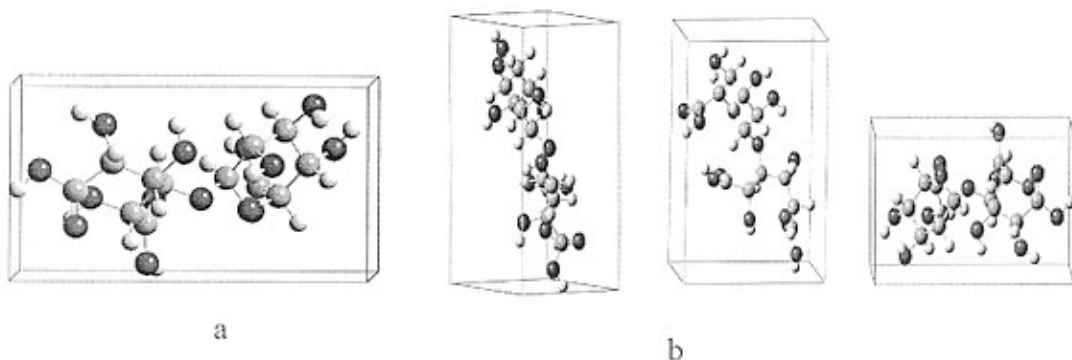


图 3.20 (a) 经过基态几何构型优化后的二糖空间立体构型, 三维长度 $a=6.458 \text{ \AA}$, $b=116.65 \text{ nm}$, $c=91.39 \text{ nm}$; (b) 不同侧面的空间立体构型

(5) 甘露糖醛酸三糖的空间立体构型

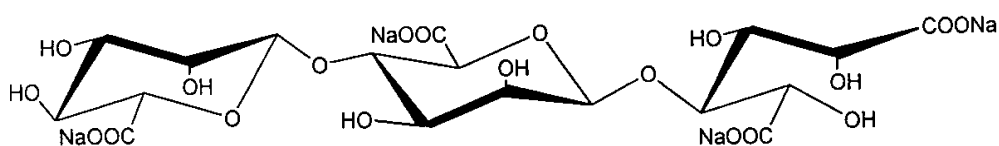


图 3.21 甘露糖醛酸三糖的空间立体构型

由图 3.22 可以看出, 经过基态优化后的三糖的空间结构基本上是直线型的, 并且具有较好的平面结构, 碳环之间没有较大的扭动。

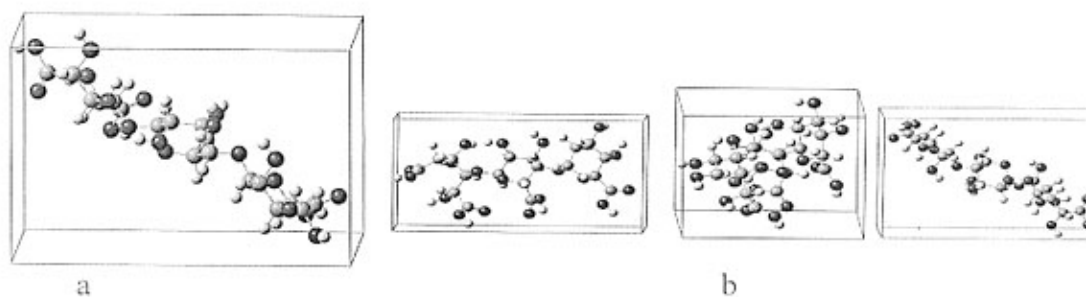


图 3.22 (a) 经过基态几何构型优化后的三糖空间立体构型, 三维长度 $a=86.64 \text{ nm}$, $b=160.54 \text{ nm}$, $c=105.66 \text{ nm}$; (b) 不同侧面的空间立体构型

(6) 甘露糖醛酸四糖的空间立体构型

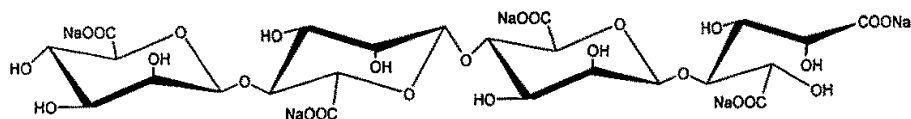


图 3.23 甘露糖醛酸四糖的空间立体构型

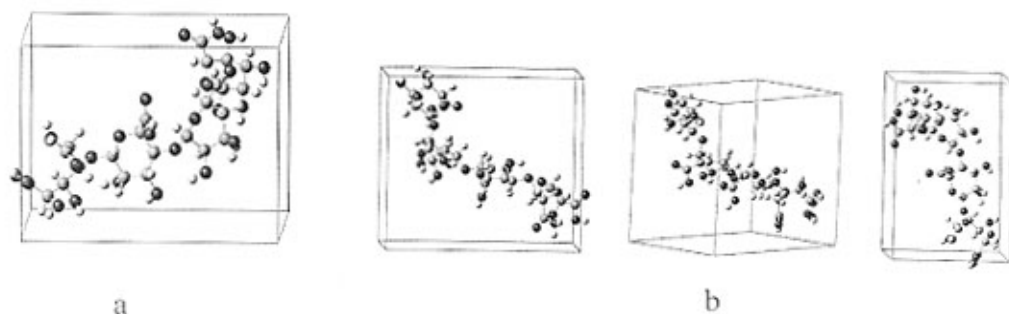


图 3.24 (a) 经过基态几何构型优化后的四糖空间立体构型, 三维长度 $a=166.78\text{nm}$,

$b=142.66\text{nm}$, $c=115.72\text{nm}$; (b) 不同侧面的空间立体构型

由图 3.24 可以看出, 经过基态优化后的四糖的空间结构已经不能保持直线构型, 第三个碳环和第四个碳环之间出现了明显的弯曲现象。两甘露糖醛酸的 $O(5)$ 和 $O(3)-H$ 之间存在有链内氢键 (图 3.10)。因 $O(5)$ 是一个环内氧, 故此氢键较弱, 使得多聚甘露糖醛酸的韧性较大, 易弯曲。

(7) 甘露糖醛酸五糖的空间立体构型

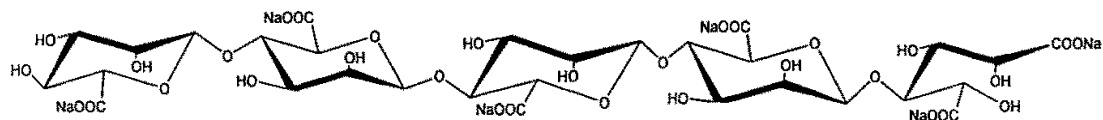


图 3.25 甘露糖醛酸五糖的空间立体构型

由图 3.26 看出甘露糖醛酸的形状逐渐出现扭曲, 这与前面介绍的甘露糖醛酸是以 $1e \rightarrow 4e$ 两个平伏键的糖苷键相连接成多糖链其构象接近晶体结构中的双折叠螺丝 (螺旋体) 状是一致的。

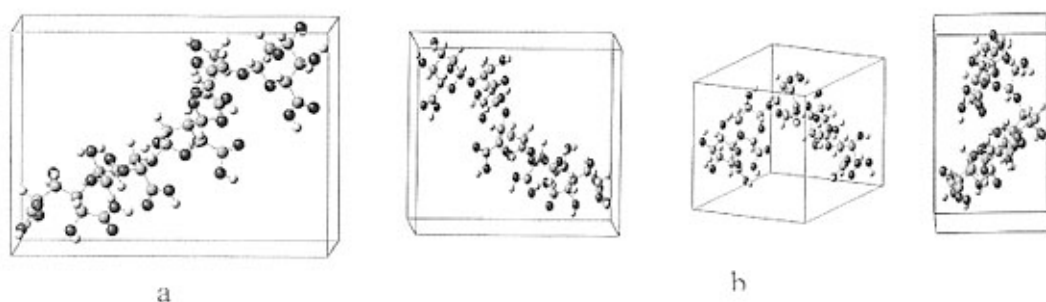


图 3.26 (a) 经过基态几何构型优化后的五糖空间立体构型, 三维长度 $a=141.90\text{nm}$, $b=207.52\text{nm}$, $c=110.04\text{nm}$; (b) 不同侧面的空间立体构型

(8) 甘露糖醛酸六糖的空间立体构型

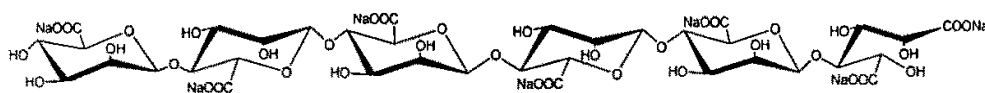


图 3.27 甘露糖醛酸六糖的空间立体构型

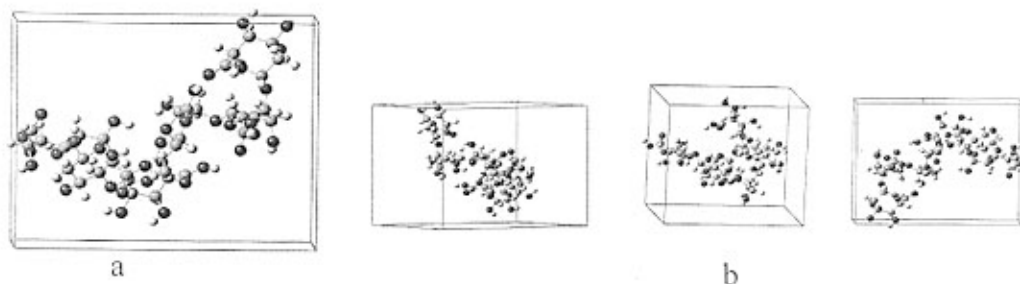


图 3.28 (a) 经过基态几何构型优化后的六糖空间立体构型, 三维长度 $a=186.84\text{nm}$, $b=150.30\text{nm}$, $c=158.70\text{nm}$; (b) 不同侧面的空间立体构型

(9) 甘露糖醛酸七糖的空间立体构型

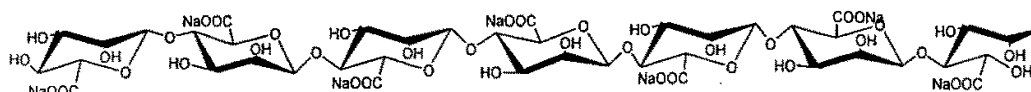


图 3.29 甘露糖醛酸七糖的空间立体构型

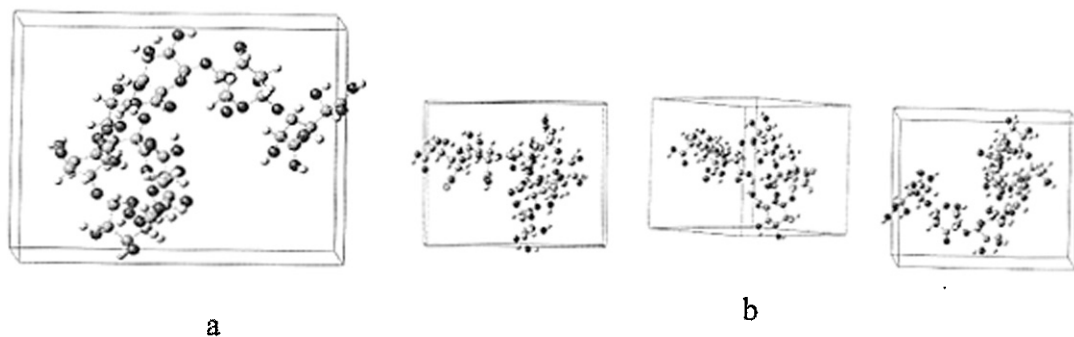


图 3.30 (a) 经过基态几何构型优化后的七糖空间立体构型, 三维长度 $a=156.28\text{nm}$, $b=151.44\text{nm}$, $c=204.08\text{nm}$; (b) 不同侧面的空间立体构型

(10) 甘露糖醛酸八糖的空间立体构型

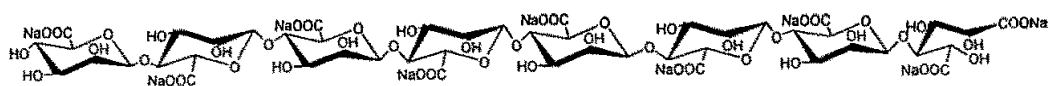


图 3.31 甘露糖醛酸八糖的空间立体构型

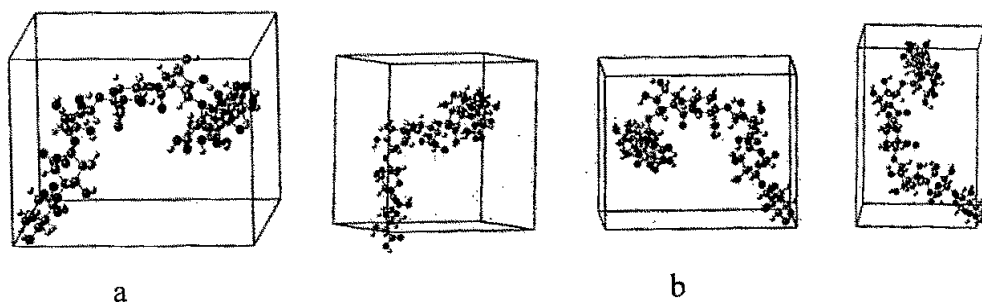


图 3.32 (a) 经过基态几何构型优化后的八糖空间立体构型, 三维长度 $a=208.20\text{nm}$, $b=222.44\text{nm}$, $c=163.74\text{nm}$; (b) 不同侧面的空间立体构型

(11) 甘露糖醛酸九糖的空间立体构型

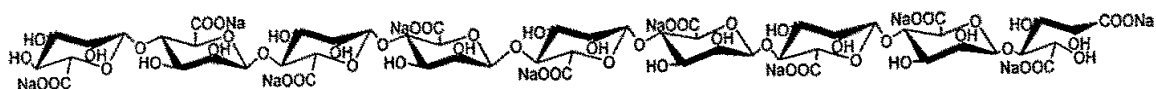


图 3.33 甘露糖醛酸九糖的空间立体构型

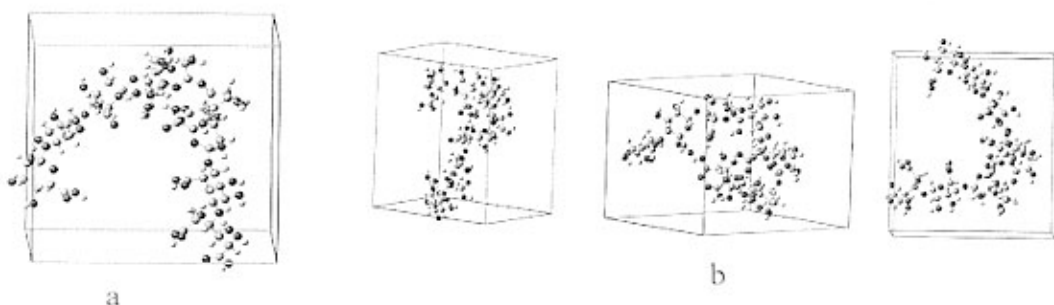


图 3.34 (a) 经过基态几何构型优化后的九糖空间立体构型, 三维长度 $a=159.29\text{nm}$, $b=217.40\text{nm}$, $c=202.64\text{nm}$; (b) 不同侧面的空间立体构型

从图 3.36 可以看出随着褐藻酸钠降解产物中碳环的增加, 分子尺寸的三个参量 a 、 b 和 c 都相应的有所增加, 但是增加的幅度都逐渐趋缓而不是随着碳环数目的增长成正比增长。随着分子内部氢键数目的增加, 氢键的作用力也逐渐增强, 从而导致褐藻酸钠降解产物不是随着碳原子数目的增加直线的增长。在所有降解产物的三个参量当中, 当碳环数目为 2 时, a 的最小值为 64.58nm , 当碳环数目为 8 的时候, c 的最大值为 222.44nm 。结合椭圆偏振技术所测得的数据可以判断褐藻酸钠降解产物的在所研究电极的表面属于何种吸附。当碳环的数目为 2 的时候通过半经验量子力学 Austin Model 1 (AM1) 方法计算的晶胞三个参量 a 、 b 和 c 分别为 64.58nm , 116.65nm , 91.39nm , 这与 Atkins 等 (1973 年) 得到的三个参量 $a=76\pm 1\text{nm}$, $b=104\pm 1\text{nm}$ (纤维轴), $c=86\pm 1\text{nm}$ 基本上是吻合的, 误差在 10 个纳米左右, 在我们研究的误差范围之内。同时也说明了通过半经验量子力学所得到的参数是比较可靠的, 可以对分子的大小进行定量分析。

由图 3.35 还可以看出九糖的分子尺寸的三个参量都小于八糖的分子尺寸三个参量, 这种现象很可能是随着碳环的增加, 分子内部形成了内氢键的作用力已经达到了较强的作用力, 使分子两端的距离进一步拉近, 从而导致九糖的分子尺寸比八糖的尺寸还要小。

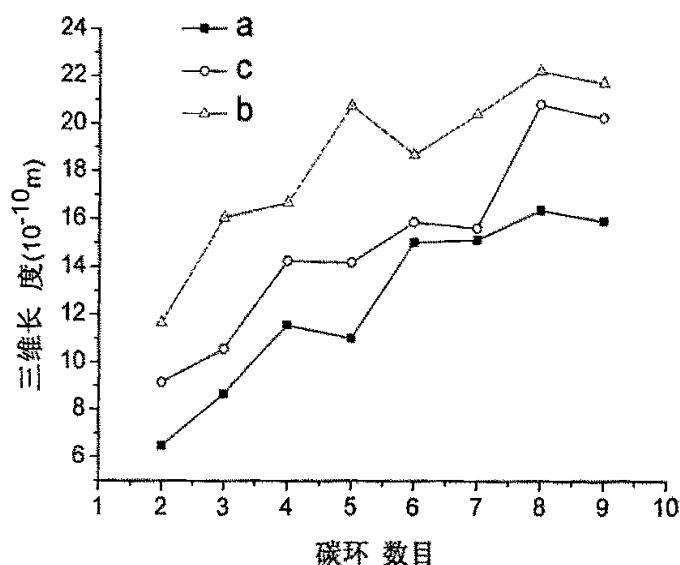


图 3.35 分子 a、b 和 c 三个参量随着碳环数增大的变化趋势

3.3.3 椭圆偏振测量技术考察电极表面状态

将碳钢试样保留一个 100mm^2 的表面, 其余表面均用环氧树脂封嵌, 保留面对面焊接一较硬的导线, 将碳钢表面在实验前经各级砂纸 (320 目, 600 目, 800 目, 1000 目, 1500 目, 4000 目) 逐级打磨, 最后用绒布抛光, 直到露出光亮均匀的金属面, 自来水冲洗后用去蒸馏水冲洗, 滤纸吸干, 无水乙醇、丙酮擦拭除油后浸入缓蚀体系, 稳定 10 分钟, 用德国 IM6ex 电化学工作站和美国 J.A.Woollam 公司的 M-2000U 型椭圆偏振光谱仪, 同时对腐蚀体系的碳钢表面进行电化学极化曲线测量和椭圆偏振原位测量, 测量在碳钢表面进行极化扫描时, 由于电极表面状态的变化, 而引起的椭圆偏振仪偏振态的改变, 即 Δ 、 Ψ 的变化值。最后同时做出 Logi-E 图和 Δ -E 图, i-E 和 Δ -E 图, 考察电极表面的状态, 估算电极表面厚度的变化, 推测褐藻酸钠降解产物在腐蚀介质中碳钢表面的作用过程, 研究其作用机理。

由于电极表面物理化学参数的变化而引起椭圆偏振光各参数的变化, 通过所得到的椭圆偏振光的参数的变化推测褐藻酸钠降解产物对电极表面腐蚀的影响。

3.3.3.1 不同浓度的褐藻酸钠降解产物对碳钢表面状态的影响

为了探讨不同浓度的褐藻酸钠降解产物对 Q235 钢在 35%NaCl 溶液的腐蚀电流影响, 本实验中选择了 $100\text{mg}/\text{dm}^3$ 、 $400\text{mg}/\text{dm}^3$ 和 $800\text{mg}/\text{dm}^3$ 三个点做椭圆偏振实验, 并做空白实验进行对照。

根据表 3.4, 按照经验关系, Δ 每变化 1 度, 表面层厚度比原始增加 $80 \pm 20\text{nm}$ ^[58] 计算。空白实验时, Δ 值的变化幅度最大, 碳钢电极表面的厚度大约减小了 640nm , 当褐藻酸钠降解产物的浓度为 $100\text{mg}/\text{dm}^3$ 和 $800\text{mg}/\text{dm}^3$ 时, Δ 值的变化均减小, 电极表面厚度相应减小 600nm 和 560nm 。而当褐藻酸钠降解产物的浓度为 $400\text{mg}/\text{dm}^3$, 电极表面的厚度增长了 600nm , 这说明电极表面形成了比较厚的膜层。

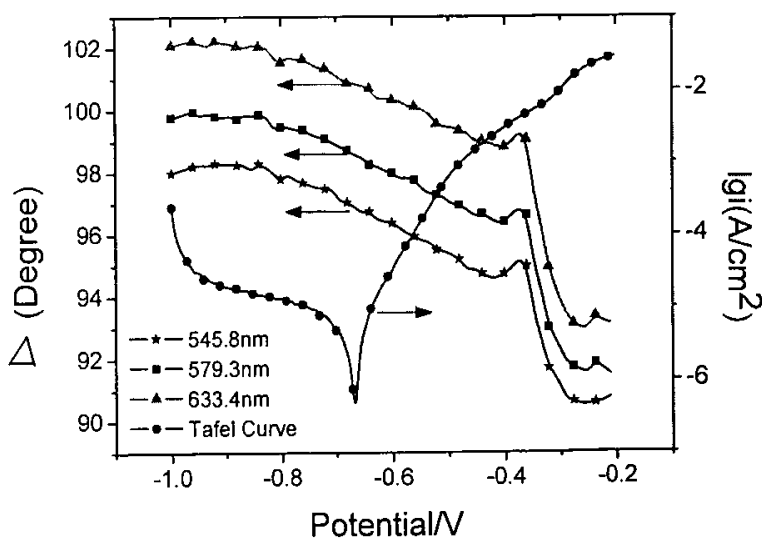


图 3.36 Q235 钢在 35%NaCl 溶液中的 Tafel 曲线和 Δ 值与电位的对应关系

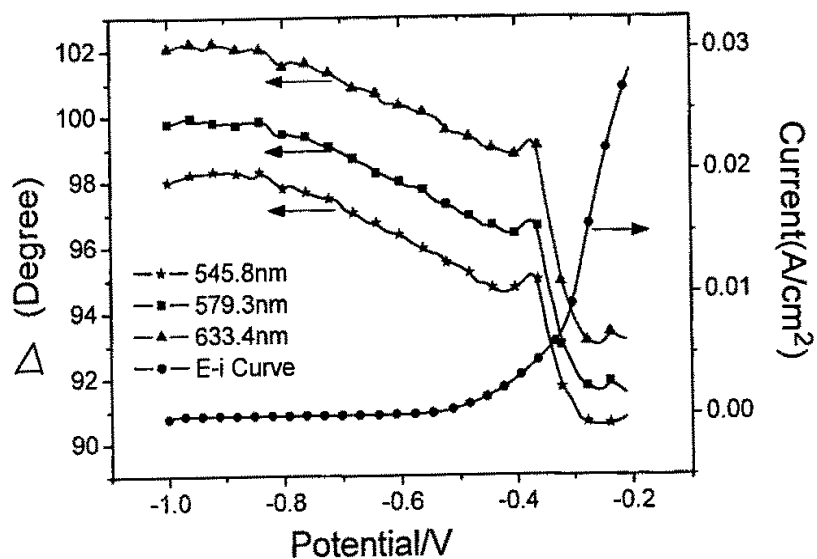


图 3.37 Q235 钢在 35%NaCl 溶液中的 E-i 曲线和 Δ 值与电位的对应关系

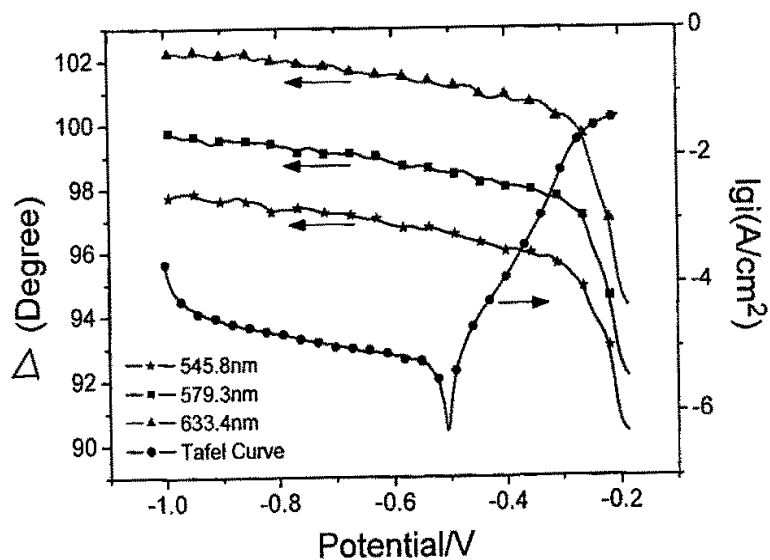


图 3.38 Q235 钢在 100mg/dm³ 褐藻酸钠降解产物溶液中的 Tafel 曲线和 Δ 值与电位的对应关系

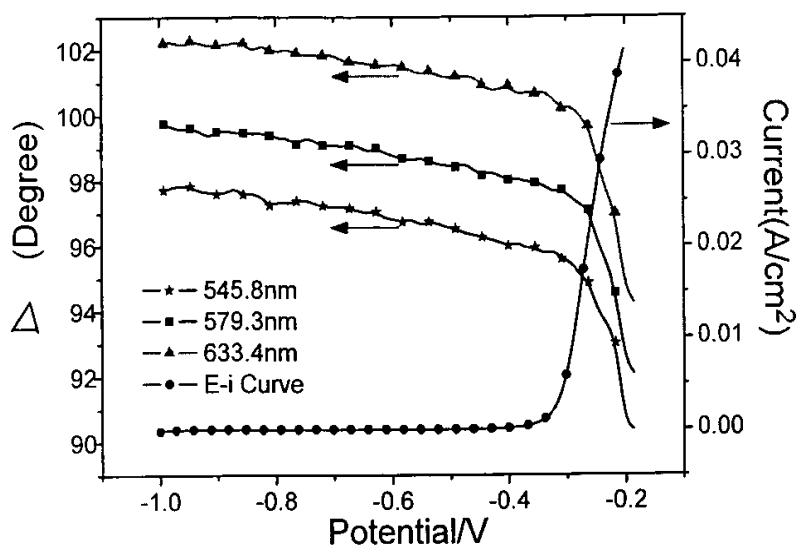


图 3.39 Q235 钢在 100mg/dm³ 褐藻酸钠降解产物溶液中的 E-i 曲线和 Δ 值与电位的对应关系

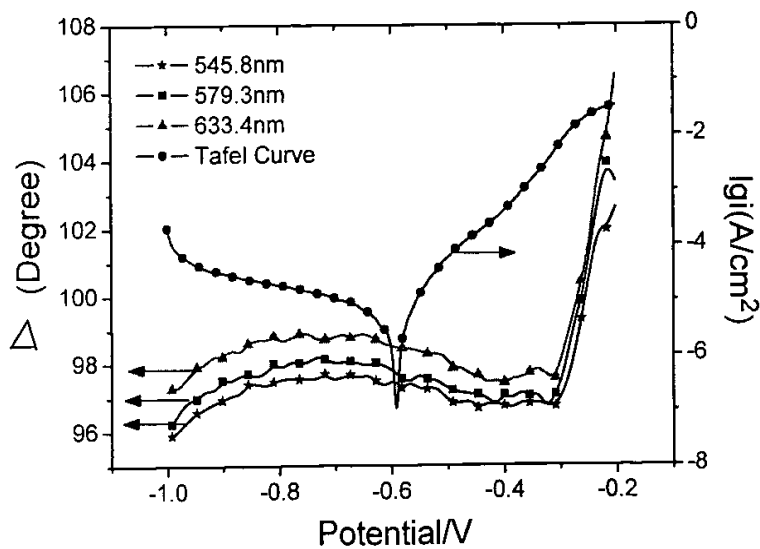


图 3.40 Q235 钢在 400mg/dm³ 褐藻酸钠降解产物溶液中的 Tafel 曲线和 Δ 值与电位的对应关系

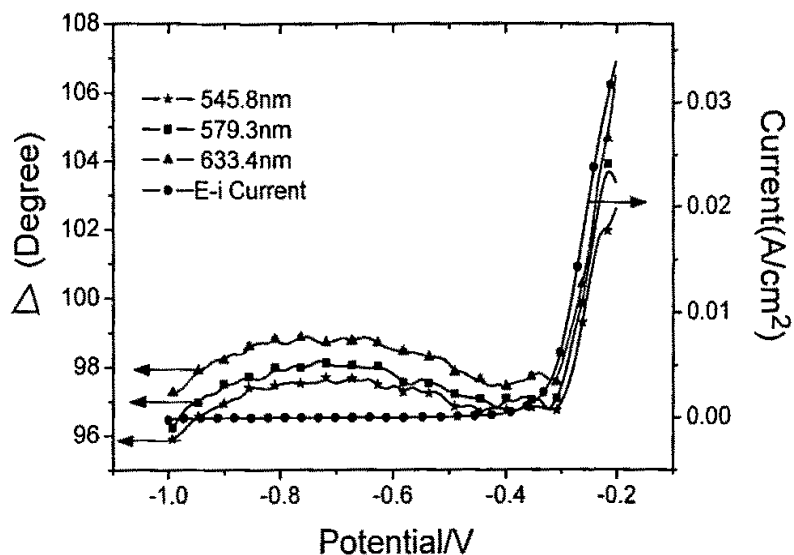


图 3.41 Q235 钢在 400mg/dm^3 褐藻酸钠降解产物溶液中的 E-i 曲线和 Δ 值与电位的对应关系

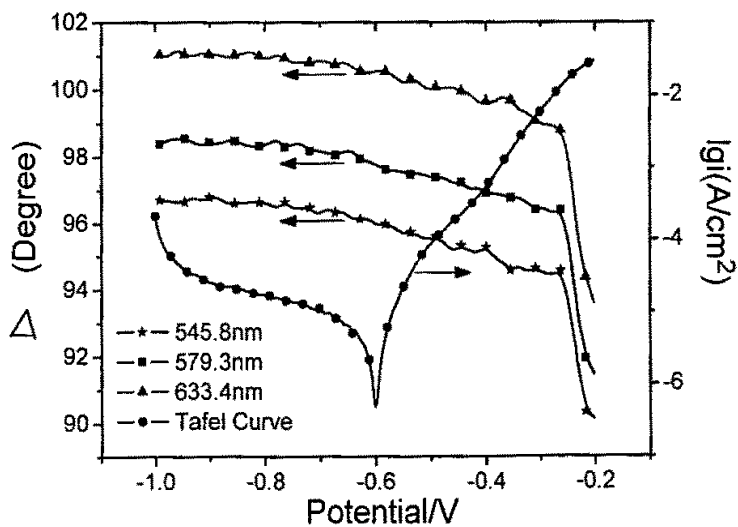


图 3.42 Q235 钢在 800mg/dm^3 褐藻酸钠降解产物溶液中的 Tafel 曲线和 Δ 值与电位的对应关系

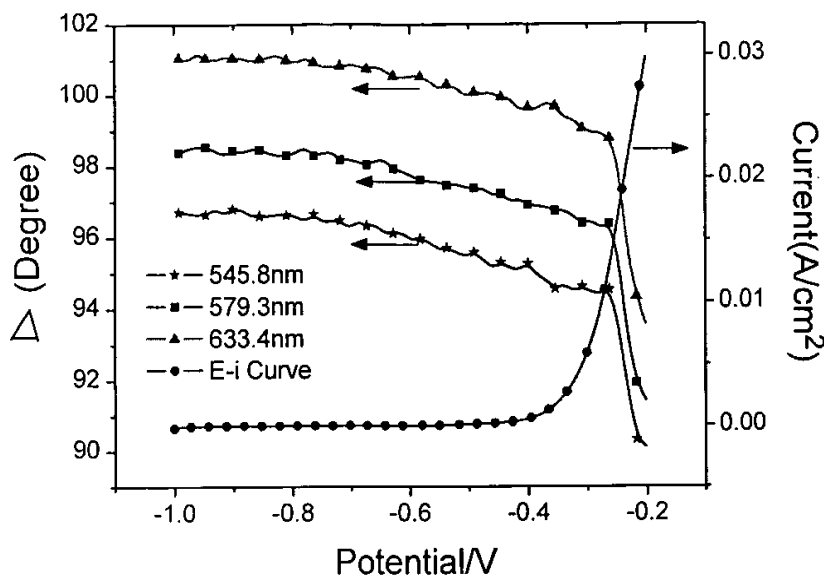


图 3.43 Q235 钢在 800mg/dm³ 褐藻酸钠降解产物溶液中的 E-i 曲线和 Δ 值与电位的对应关系

表 3.4 加入不同浓度的褐藻酸降解产物后体系相位差的变化值

编号	波长 (λ /nm)	开始时相位差 (Δ /度)	结束时相位差 (Δ /度)	相位差差值 ($\Delta \Delta$ /度)	平均相位差差值 ($\Delta \Delta$ /度)
3.5%NaCl	545.840	97.990	90.763	-7.227	-8.142
	579.300	99.772	91.515	-8.257	
	633.400	102.080	93.139	-8.941	
3.5%NaCl +100mg/dm ³ 降解产物	545.840	97.725	90.387	-7.338	-7.656
	579.300	99.771	92.086	-7.685	
	633.400	102.210	94.266	-7.944	
3.5%NaCl +400mg/dm ³ 降解产物	545.840	95.896	102.600	6.704	7.688
	579.300	96.235	103.360	7.125	
	633.400	97.264	106.500	9.236	
3.5%NaCl +800mg/dm ³ 降解产物	545.840	96.695	90.134	-6.561	-6.990
	579.300	98.386	91.449	-6.937	
	633.400	101.050	93.578	-7.472	

一般情况下,金属表面形成的膜层的厚度越大,对金属表面的保护效果越好,因此 400mg/dm³ 时的褐藻酸钠降解产物对 Q235 钢的保护效果较好。

在 3.3.2 中利用量子力学理论经过基态几何构型优化后得到的尺寸最大的八糖空间立体构型,三维长度 a=208.20nm, b=222.44nm, c=163.74nm, 其中最大的

尺度是 $b=222.44\text{nm}$ ，而当褐藻酸钠的浓度为 $400\text{mg}/\text{dm}^3$ 时电极的厚度却增长了 600nm ，这说明褐藻酸钠降解产物在 Q235 钢电极表面不是单分子层吸附。

3.3.3.2 不同无机添加剂与褐藻酸钠降解产物共同作用对 Q235 钢表面状态的影响

当褐藻酸钠降解产物的浓度为 $400\text{mg}/\text{dm}^3$ 时，进行电化学极化测量和椭圆偏振同时测定发现 Q235 钢表面的厚度增大了，这说明在该浓度条件下褐藻酸钠降解产物在碳钢表面形成了保护膜，对碳钢表面的腐蚀起到了一定的抑制作用。从缓蚀剂的角度出发，在金属材料表面形成膜有可能对金属材料起到一定的保护作用，从而抑制碳钢进一步被腐蚀。因此本节中我们选用 $400\text{mg}/\text{dm}^3$ 的褐藻酸钠降解产物同其它不同浓度的无机添加剂进行复配，考察褐藻酸钠降解产物与添加剂对碳钢表面的影响。

本实验中选择了 Na_2CrO_4 、 Na_2MoO_4 、 Na_3PO_4 和 ZnSO_4 作为添加剂，考察四种无机物质同褐藻酸钠降解产物对碳钢共同的影响。

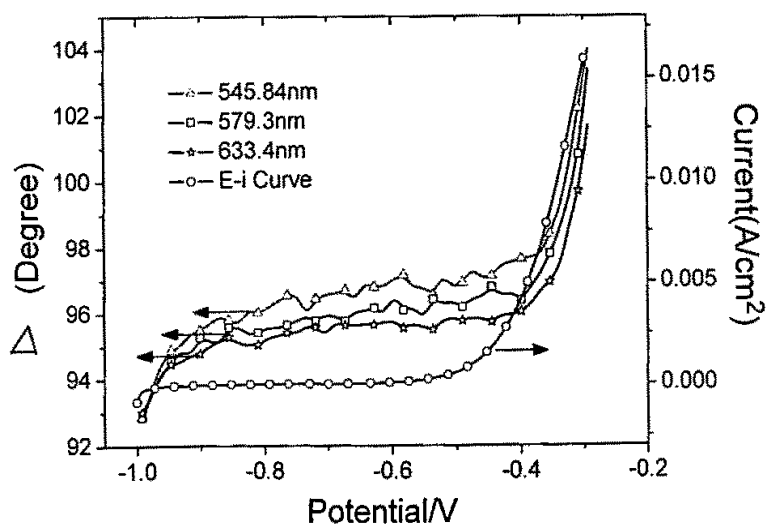


图 3.44 Q235 钢在加有 $50\text{mg}/\text{dm}^3$ 铬酸钠和 $400\text{mg}/\text{dm}^3$ 褐藻酸钠降解产物溶液中的 E-i 和 Δ 值与电位的对应关系

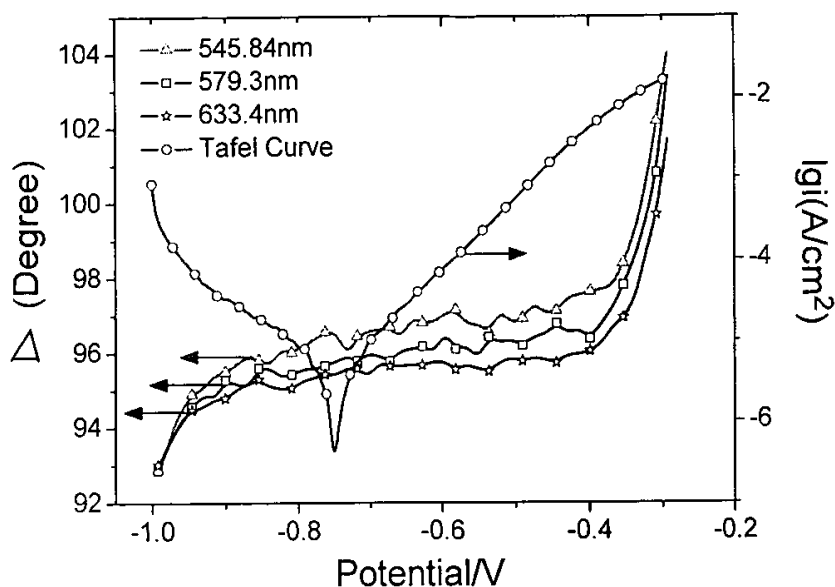


图 3.45 Q235 钢在加有 50mg/dm³ 铬酸钠和 400mg/dm³ 褐藻酸钠降解产物溶液中的 Tafel 曲线和 Δ 值与电位的对应关系

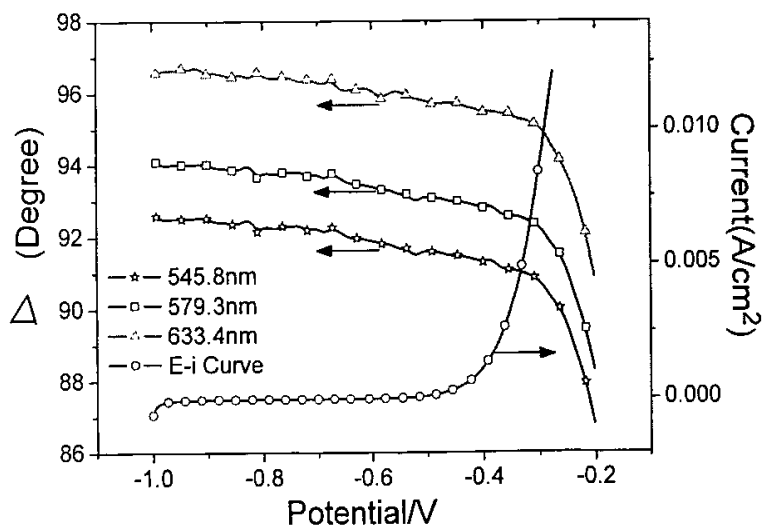


图 3.46 Q235 钢在加有 50mg/dm³ 铬酸钠和 400mg/dm³ 褐藻酸钠降解产物溶液中的 E-i 曲线和 Δ 值与电位的对应关系

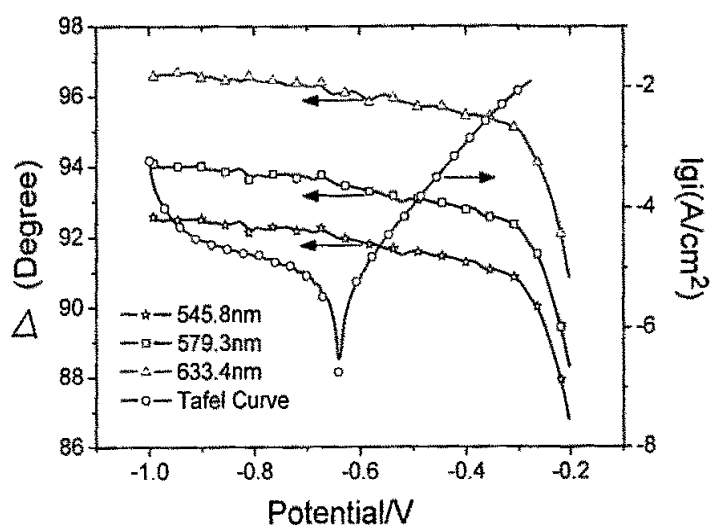


图 3.47 Q235 钢在加有 50mg/dm^3 钼酸钠和 400mg/dm^3 褐藻酸钠降解产物溶液中的 Tafel 曲线和 Δ 值与电位的对应关系

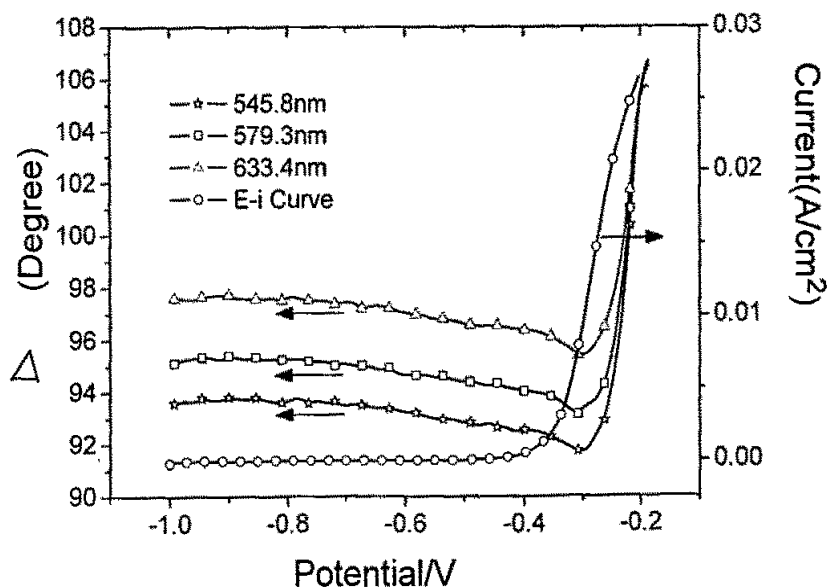


图 3.48 Q235 钢在加有 50mg/dm^3 磷酸钠和 400mg/dm^3 褐藻酸钠降解产物溶液中的 E-i 曲线和 Δ 值与电位的对应关系

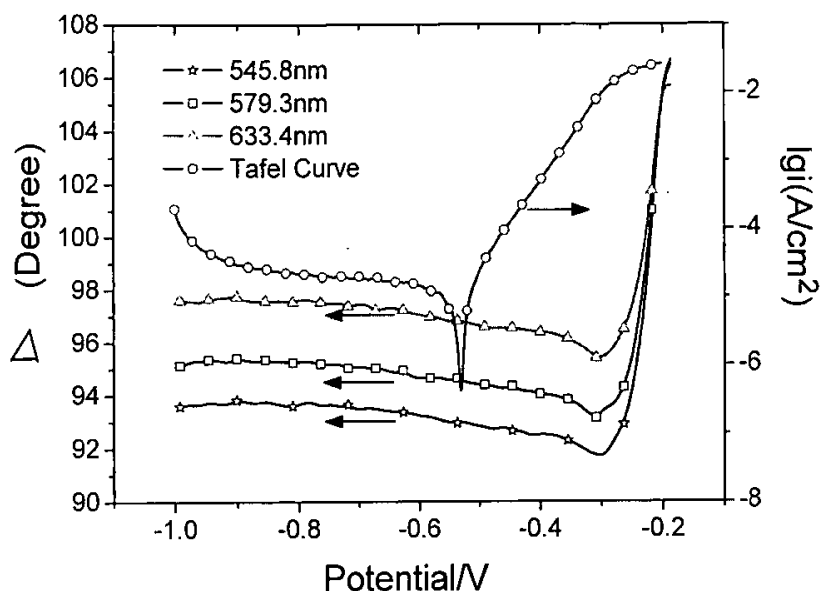


图 3.49 Q235 钢在加有 50mg/dm^3 磷酸钠和 400mg/dm^3 褐藻酸钠降解产物溶液中的 Tafel 曲线和 Δ 值与电位的对应关系

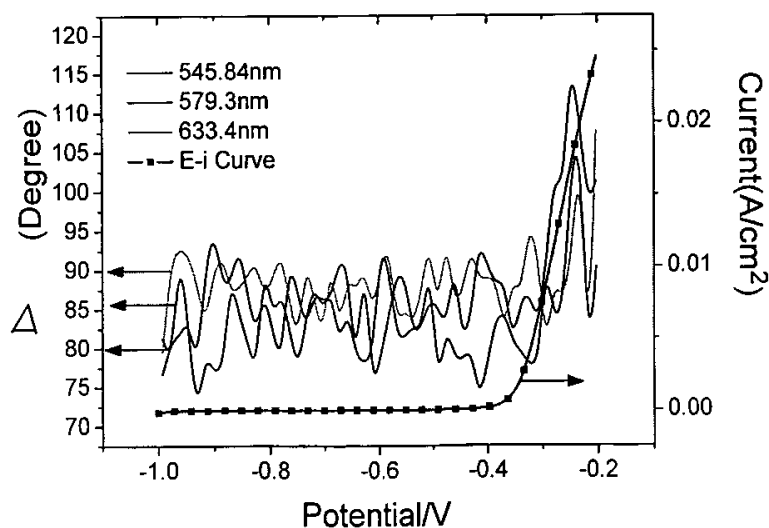


图 3.50 Q235 钢在加有 50mg/dm^3 硫酸锌和 400mg/dm^3 褐藻酸钠降解产物溶液中的 E-i 曲线和 Δ 值与电位的对应关系

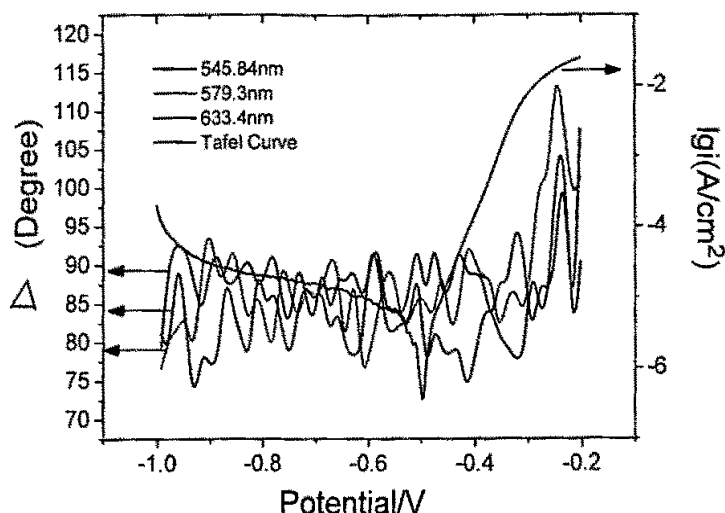


图 3.51 Q235 钢在加有 50mg/dm³ 硫酸锌和 400mg/dm³ 褐藻酸钠降解产物溶液中的 Tafel 曲线和 Δ 值与电位的对应关系

表 3.5 不同无机添加剂与 400mg/dm³ 的褐藻酸降解产物混合后体系相位差的变化值

编号	波长 (λ /nm)	开始时相位差 (Δ /度)	结束时相位差 (Δ /度)	相位差差值 (Δ Δ /度)	平均相位差差值 ($\Delta\Delta$ /度)
3.5%NaCl+400mg/dm ³ 降解 产物	545.840	95.896	102.600	6.704	7.688
	579.300	96.235	103.360	7.125	
	633.400	97.264	106.500	9.236	
3.5%NaCl+400mg/dm ³ 降解 产物+50mg/dm ³ Na ₂ Cr ₂ O ₇	545.840	92.890	103.990	11.100	10.092
	579.300	92.870	103.380	10.510	
	633.400	93.013	101.680	8.667	
3.5%NaCl+400mg/dm ³ 降解 产物+50mg/dm ³ Na ₂ MoO ₄	545.840	92.589	86.798	-5.791	-5.764
	579.300	94.089	88.298	-5.791	
	633.400	96.565	90.854	-5.711	
3.5%NaCl+400mg/dm ³ 降解 产物 +50mg dm ³ Na ₃ PO ₄	545.840	93.591	106.660	13.069	10.834
	579.300	95.130	106.490	11.360	
	633.400	97.598	105.670	8.072	
3.5%NaCl+400mg/dm ³ 降解 产物+50mg/dm ³ ZnSO ₄	545.840	81.246	90.330	9.084	20.619
	579.300	76.653	101.230	24.577	
	633.400	79.455	107.650	28.195	

由表 3.5 可以看出, Q235 钢在加有 50mg/dm³ 铬酸钠和 400mg/dm³ 褐藻酸钠降解产物以及 50mg/dm³ 磷酸钠和 400mg/dm³ 褐藻酸钠降解产物溶液中的 Δ 值变化同单一的 400mg/dm³ 褐藻酸钠降解产物溶液相比, Δ 值有所增加。这说明铬酸钠和磷酸钠同褐藻酸钠降解产物具有协同效应, 能够增大表面膜的厚度。Q235

钢在加有 $50\text{mg}/\text{dm}^3$ 钼酸钠和 $400\text{mg}/\text{dm}^3$ 褐藻酸钠降解产物溶液中 Δ 值逐渐变小, 这说明钼酸钠能削弱褐藻酸钠在碳钢表面成膜。Q235 钢在加有 $50\text{mg}/\text{dm}^3$ 硫酸锌和 $400\text{mg}/\text{dm}^3$ 褐藻酸钠降解产物溶液中的 Δ 值变化不稳定。所以, 在室温条件下, 铬酸钠和磷酸钠同褐藻酸钠降解产物具有较好的协同效应, 对 Q235 钢能起到较好的保护作用。钼酸钠同褐藻酸钠降解产物具有负协同效应, 不利于表面膜层的生成, 不能对金属表面起到保护作用。

3.3.4 本节小结

(1) 应用半经验量子力学 Austin Model 1 (AM1) 方法对二糖到九糖的甘露糖醛酸的结构进行基态几何构型优化, 并与文献中的分子尺寸大小进行了比较, 证明了通过量子力学所得到的分子空间构型与文献中提供的晶胞的分子尺寸大小有较好的吻合。

(2) 通过理论计算得到的分子空间构型的数据进行分析, 发现分子尺寸的增长并不是随着碳环的增加而正比例增长。当碳环的数目为 4 时分子的空间构型开始弯曲, 而当碳环的数目为 5 时分子的空间构型已经显现扭曲, 这与双折叠螺旋(螺旋体)状是一致的。理论数据还显示九糖的分子尺寸的三个参量均小于八糖相对应的三个参数。

(3) 当褐藻酸钠降解产物的浓度为 $100\text{mg}/\text{dm}^3$ 和 $800\text{mg}/\text{dm}^3$ 时, 电极表面减小的厚度比空白实验相对小一些, 而当褐藻酸钠的浓度为 $400\text{mg}/\text{dm}^3$ 时电极的厚度却增长了。增加的厚度为 600nm , 由于褐藻酸钠降解产物最大的分子尺寸不到 $23\text{\AA}$, 这说明褐藻酸钠降解产物在 Q235 钢电极表面不是单分子层吸附。

(4) 在室温条件下铬酸钠和磷酸钠同褐藻酸钠降解产物具有较好的协同效应, 对 Q235 钢能起到较好的保护作用。钼酸钠同褐藻酸钠降解产物具有副协同效应, 不利于表面膜层的生成, 不能对金属表面起到保护作用。

结论

本文初步探讨了褐藻酸钠降解产物对碳钢在 35%的 NaCl 腐蚀介质中的影响,对其作用机理进行了初步的探讨,并得出以下结论:

1. 应用半经验量子力学 Austin Model 1(AM1)方法对二糖到九糖的甘露糖醛酸的结构进行基态几何构型优化,并与文献中的分子尺寸大小进行了比较,证明了通过量子力学所得到的分子空间构型与文献中提供的晶胞的分子尺寸大小有较好的吻合。

2. 通过理论计算得到的分子空间构型的数据进行分析,发现分子尺寸的增长并不是随着碳环的增加而正比例增长。当碳环的数目为 4 时分子的空间构型开始弯曲,而当碳环的数目为 5 时分子的空间构型已经显现扭曲,这与双折叠螺丝(螺旋体)状是一致的。理论数据还显示九糖的分子尺寸的三个参量均小于八糖的三个参量。

3. 失重实验结果显示随着褐藻酸钠添加量的增加,碳钢在腐蚀介质中的腐蚀速率是逐渐下降的。

4. Q235 钢的开路电位随褐藻酸钠降解产物浓度的变化向负方向移动,缓蚀剂由阳极型转变为阴极型。

5. 在 60℃时,褐藻酸钠降解产物中加入铬酸钠、磷酸钠和硫酸锌后,Q235 钢的腐蚀电位都有不同程度的负移,并且在开路电位的腐蚀电流密度增大,加速了碳钢的腐蚀速度。

6. 椭圆偏振实验数据表明在室温条件下当褐藻酸钠降解产物的浓度为 100mg/L 和 800mg/L 时,电极表面减小的厚度比空白实验相对小一些,而当褐藻酸钠的浓度为 400mg/L 时电极的厚度却增长了。增加的厚度为 600nm,由于褐藻酸钠降解产物最大的分子尺寸不到 230nm,这说明褐藻酸钠降解产物在 Q235 钢电极表面不是单分子层吸附。

7. 椭圆偏振实验数据表明在室温条件下铬酸钠和磷酸钠同褐藻酸钠降解产物具有协同效应, 对 Q235 钢能起到较好的保护作用; 钼酸钠能削弱褐藻酸钠在碳钢表面成膜, 不能对 Q235 钢起到保护作用。

参考文献

- [1] 柯伟. 中国腐蚀调查报告. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2003, 10: 2-3
- [2] 黄魁元, 陕西化工, 1981 (1): 46-49
- [3] Hoar, T.P., J.Soc. Chem.Ind, Lond., 1950, 68: 356-364
- [4] Wyllie, D.& Cheesman, G.C.M.. J.Soc, Chem.Ind, Lond, 1949, 68: 165-170
- [5] Fuji, S.&Aramaki, K. 1st Eur.Symp. Corros. Inhibitor, Ferrara, 1960: 215-221
- [6] Karsulin. Yugoslav Belgian Conf.Corros.Port.Materials, Dubrovnik, 1976: 56-62
- [7] Metha, M.J.. J.Electrochem. Soc. India, 1992, 41(1): 57-65
- [8] Kuznetsove, Yu.I. Prev.Met, 1982, 18(4): 562-566
- [9] Dillon, C.P., Corrosion, 1965, 21(9): 393-398
- [10] Rogers, L.M., 1959, US Patent 2, 910, 438
- [11] Kuznetsove, Yu.I. Khim. Tekhnol., 1979, 22(6): 706-710
- [12] Kuznetsove, Yu.I. Korroz. Zashch. Neftegazov. Prom-sti., 1979, (12): 16-19
- [13] 李海明, 钱倚剑. 钼酸盐系缓蚀剂协同效应的研究及其作用机理的探讨. 第六届全国缓蚀剂学术讨论会论文集. 沈阳, 中国金属腐蚀与防护学会缓蚀剂专业委员会, 1989: 50-57
- [14] Loto A. The effect of inhibitors on the corrosion of mild steel in acidic and seawater environments[J]. Corros Prev Control, 1992, 39(5): 119-124
- [15] Eur Pat: 526251
- [16] 杨昭晖, 王庆璋. 海水介质中碳钢缓蚀剂的研究[J]. 海洋科学, 1998 (1): 62-64
- [17] 郭良生, 黄霓裳, 石小燕, 邱富荣. 自来水、海水和食盐溶液中新型碳钢缓蚀剂的研究 [C]. 腐蚀与防护, 1998, 20(7): 321-323
- [18] 于辉, 吴建华, 钱建华, 刘光洲. 海水介质中高效缓蚀剂缓蚀作用的研究. 98 全国水环境腐蚀与防护学术交流会论文集. 九江: 山东省腐蚀与防护学会, 1998: 77-80
- [19] Ismaeel Andijani, S. Turgoose, Studies on corrosion of carbon steel in deaerated saline solutions in presence of scale inhibitor, Desalination 123(1999): 223-231
- [20] F.Kadigran, S. Suzer, Electrochemical and XPS studies of corrosion behaviour of a low carbon steel in the presence of FT2000 inhibitor, Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena 114-116 (2001): 597-601
- [21] 郑家荣. 酸性介质缓蚀剂. 材料保护, 1990, 23 (1-2): 43-47
- [22] Mor, E.D.& Bonino, G. 3 rd Eur.Symp.Corros.Inhibitors. Ferrara, 1970: 659-662
- [23] Wrubl, C., Tesi di Specializzazione, University of Ferrara 1973
- [24] 印度专利 1987 IN 160, 754

- [25] Ramakrishnaiah, K.J. *Electrochem. Soc. India*, 1989, 38(3): 198-202
- [26] E. Muller, C.S. Sikes, B.J. Little. Peptide Interactions with steel surface : Inhibition of corrosion and calcium carbonate precipitation[J]. *Corrosion*, 1993, 49(10): 829-835
- [27] Reda, Mahmoud R. Alhajji, Jamal N. Effect of pre-extraneous ions on the corrosion of copper-nickel alloys in sulfide-polluted artificial seawater[J]. *J. Univ. Kuwait*, 1993, 20(2): 171-186
- [28] Reda, Mahmoud R. Alhajji, Jamal N. Determination of corrosion inhibitor for carbon steel in seawater to be used in secondary oil recovery system in Kuwait. *Proc. World Pet. Conger.*, 1998 (2): 882-884
- [29] Patnaik, S.R., Vdayabhanu, G. Rawat, N.S.. Evaluation of molybdate-polyvinyl alcohol mixtures as inhibitors for mild steel corrosion in synthetic seawater[J]. *Bull. Electrochem*, 1993, 9(2): 66-68
- [30] G. HemNDEZ, V. Kucera, D. Thierry, A. Pedersen, and Hermanssa. Corrosion inhibition of steel by Bacteria[J]. *Corrosion*, 1993, 150 (8): 603-608
- [31] Hansen, Douglas Charles. The adsorption characteristics and anticorrosive effects of the adhesive protein of the blue mussel *Mytilus edulis* L [J]. *Diss. Abstr. Int.* B1994, 55(6): 2103-2107
- [32] Markin, A.N. Shamanina, A.N. Vover. Biocidal activity of steel by Bacteria[J]. *Neft. Khoz.*, 1994(1): 65-68
- [33] Ma, Shi-de. Influence of active marine organic matter on electrochemical corrosion Study on brown algae polyphenols' action on carbon steel [A]. *Chin. J. Oceanol. Limnol*[C], Qingdao: Science Press, 1999: 375-378
- [34] J.C. LIN, S.L. CHANG and S.L. LEE. Corrosion inhibition of steel by thioures and cations under incomplete cathodic protection in a 3.5% NaCl solution and seawater [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999, 29: 911-917
- [35] 马伟. 用天然高分子制备缓蚀剂的方法. [21]申请号 01106148.0
- [36] 公平, 杜敏, 王庆璋, 海水介质中绿色环保的碳钢缓蚀剂的研究[C], 第三届海峡两岸材料腐蚀与防护研讨会论文集, 北京: 化学工业出版社, 2002, 10: 406-410
- [37] 穆振军, 杜敏. 天然海水中硫酸锌、葡萄糖酸钙和 APG 等复合碳钢缓蚀剂的研究. *中国海洋大学学报*, 2004, 34(2): 238-244
- [38] 陈尚冰, 王静云. 月桂酸类缓蚀剂的结构测定及其缓蚀作用[J]. *江汉石油学院学报* 1996, 18 (9): 61-64
- [39] 裴秀中, 张永光, 李永厂. 新型表面活性剂烷基糖苷的制备及性能评价[J]. *华东冶金学院学报*, 1996, 13 (2): 135-138

- [40] Latha, G. Rajeswari. Evaluation of non-ionic surfactant as corrosion inhibitors in seawater[J]. Anti-Corrosion Methods Mater, 1996, 43(5): 19-23
- [41] M.N. Shalaby, M.M. Osman and A.A. El Feky . Effect of some organic surfactants on corrosion inhibition of steel in sea water[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 1999, 46(4): 254-260
- [42] 王佳, 曹楚南. 缓蚀剂理论与研究方法的进展. 腐蚀科学与防护技术, 1992 (2): 79-86
- [43] 中国腐蚀与防护学会<金属防腐蚀手册>编写组. 金属防腐蚀手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1989
- [44] 宋诗哲, 唐子龙. 有机缓蚀剂的量子化学研究. 中国腐蚀与防护学报(J), 1995 (3): 229-236
- [45] 王海龙, 俞敦义. 含氮对机缓蚀剂 BIEA 在浓盐酸中对铁和钢的缓蚀性能. 腐蚀科学与防护技术, 2000 (5): 277-279
- [46] 严川伟, 林海潮, 曹楚南. MBO 缓蚀膜中 Cu 的价态及成膜机制. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13 (1): 12-15
- [47] 张胜涛, 陶长元, 谢昭明, 黄文章, 何好, 徐楚绍. 现场椭圆偏振方法对铜电极腐蚀及缓蚀的研究. 电源技术, 1998, 22(5): 210-213
- [48] Hao Yanzhong. In-situ monitoring corrosion behavior of copper and corrosion inhibitor PTD in simulated seawater with photoelectrochemical method[J]. Fushi Kexue YuFanghu Jishu, 1998, 10(6): 327-330
- [49] 王庆璋, 曹佳红, 杜敏. BTA 和 MBT 预膜后对铜合金在海水中的缓蚀效果[M]. 腐蚀研究与防护技术, 北京: 海洋出版社, 1998: 135-137
- [50] 曹佳红, 王庆璋, 杜敏. BTA 和 MBT 在铜合金上的吸附等温线[M]. 腐蚀研究与防护技术, 北京: 海洋出版社, 1998: 192-194
- [51] 高延敏, 陈家坚, 雷良才, 杨怀玉. 有机缓蚀剂分子在金属表面的化学吸附过程和分子设计分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20 (3): 142-148
- [52] 高延敏, 陈家坚, 雷良才, 杨怀玉, 祝英剑. 酸碱理论在金属腐蚀和缓蚀技术上的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12 (6): 319-322
- [53] [美]R.M.A.阿查姆, N. M.巴夏拉. 梁民基, 尹树百, 张福初, 王广阳译. 椭圆偏振测量术和偏振光. 第一版. 北京: 科学出版社, 1985: 243
- [54] 廖清君. 单波长消光椭偏仪的数据处理研究[硕士学位论文]. 四川大学, 2002.4
- [55] 王芳宁. 提高椭偏测量中薄膜参数精度的研究[硕士学位论文]. 四川大学, 2004.4
- [56] Vedam K. Spectroscopic ellipsometry: a historical overview. Thin Solid Films, 1998: 313-314
- [57] 谢上芬, 黄宗卿. 光谱电化学中的一种现场研究方法. 自然杂志, 1987 (2): 98-103

- [58] Z.Q. Huang , J.L. Ord . An optical study of the iron electrode in alkaline electrolyte. J.Electrochem. Soc, 1985, 132(1): 24-28
- [59] 张胜涛, 陶长元, 李念兵, 黄宗卿, 徐楚绍. 掠射椭圆偏术对 $K_4[Fe(CN)_6] / K_3[Fe(CN)_6]$ 电极反应的研究. 电化学, 1997, 3(3): 258-262
- [60] 王庆璋, 杜敏. 海洋腐蚀与防护技术[M], 青岛海洋大学出版社, 青岛, 2001: 275-277
- [61] 高延敏, 陈家坚, 雷良才, 杨怀玉, 祝英剑. 酸碱理论在金属腐蚀和缓蚀技术上的应用 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12 (6): 319-322
- [62] 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法[M]. 化学工业出版社, 北京, 1988
- [63] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 化学工业出版社, 北京, 1994: 77
- [64] Dewar M J S, Thiel W. Ground states of molecules, The MNDO method, Approximations and parameters. J Am Chem Soc, 1977, 99: 4899-4907
- [65] Cook W H, Smith D B. Molecular weight and hydrodynamic properties of sodium alginate [J]. Can J Med Sci, 1954, 32(3): 227-239
- [66] 杨钊, 张真庆, 管华诗. 一种新的褐藻胶寡糖制备方法—氧化降解法. 海洋科学, 2004, 28(7): 19-22
- [67] Atkins,E.D.T., I.A.Nieduszynski, W.Mackie, K.D.Parker and E.E.Smolko. Structural components of alginic acid I. The crystalline structure of poly- β -D-mannuronic acid. Results of X-ray diffraction and polarized infrared studies. Biopolymers, 1973, 12: 1865-1878
- [68] Atkins,E.D.T., I.A.Nieduszynski, W.Mackie, K.D.Parker and E.E.Smolko. Structural components of alginic acid I. The crystalline structure of poly- β -D-mannuronic acid. Results of X-ray diffraction and polarized infrared studies. Biopolymers, 1973, 12: 1879-1887
- [69] Fischer,F.G, und H.Dörfel. Die papierchromatographische Trennung und Bestimmung der Uronsäuren. Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie, 1955, 301: 224-234

致 谢

本论文是在尊敬的导师于志刚教授和侯保荣院士的悉心指导下完成的。导师渊博的知识、严谨求实的工作作风以及孜孜不倦追求科学的精神是我学习的榜样。两位导师在教我做学问的同时还教授了我做人的准则，指引着我走好今后的人生道路。在此向两位尊敬的导师致以最诚挚的谢意！

在实验和论文撰写过程中，重庆大学的张胜涛教授给予了无私的指导和帮助，张老师广博的知识及认真负责的品质永远铭记在我的心中。在实验过程中，在实验和工作中得到了李言涛老师、陈洪涛老师和米铁柱老师的大力帮助，这里向他们致以深深地敬意！东北师范大学的赵亮博士在分子构造和量化计算过程中给与很大的帮助，另外，实验室的姚鹏、邓春梅、邵丽艳等在日常实验和生活中也给予了我很多帮助和启示，在此也一并表示感谢！

感谢中国海洋大学化学化工学院及中科院海洋所的领导和老师们对我的培养和教诲！借此论文完成之际，向所有支持、帮助、鼓励和关心我的老师、同学、朋友和亲人们表示深深的谢意！

特别感谢答辩委员会全体老师给予的热情关注和评阅！

作者：

硕士期间文章写作情况

1. 周玉波, 邵丽艳, 李言涛, 侯保荣, 于志刚. 腐蚀监测技术现状及发展趋势[J], 海洋科学, 2005, 29(7): 77-80
2. 邵丽艳, 周玉波, 李言涛, 侯保荣, 于志刚. 绿色海水缓蚀剂的研究进展[J], 海洋科学, 2005, 29(7): 84-86