

中图分类号: TG174.42

单位代码: 10425

学 号: Z12090561



中國石油大學

# 工程硕士学位论文

China University of Petroleum

Degree Thesis of Engineering Master

**2-MBI 与 SDBS 协同缓蚀机理的实验与分子模拟研究**

**Synergistic Inhibition Effect of 2-MBI and SDBS Studied  
by Experiment and Molecular Dynamics Simulation**

学科专业: 材料工程

研究方向: 材料腐蚀与防护技术

作者姓名: 刘 亮

指导教师: 张 军 教授

现场教师: 靳彦欣 教授级高工

二〇一五年四月

# **Synergistic Inhibition Effect of 2-MBI and SDBS Studied by Experiment and Molecular Dynamics Simulation**

A Thesis Submitted for the Degree of Engineering Master

**Candidate: Liu Liang**

**Supervisor: Prof. Zhang Jun**

College of Science

China University of Petroleum (East China)

## 关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所提交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：\_\_\_\_\_ 日期： 年 月 日

## 学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交、赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名：\_\_\_\_\_ 日期： 年 月 日

指导教师签名：\_\_\_\_\_ 日期： 年 月 日

## 摘 要

在工业生产中, 腐蚀现象广泛存在, 使用缓蚀剂抑制金属腐蚀因简单、廉价等优点, 已成为防治金属腐蚀的一种重要方法。为了提高缓蚀剂的缓蚀效率, 人们将协同作用引入到缓蚀剂领域。目前, 对缓蚀剂的协同机理研究取得了很多成果, 但是由于技术本身原因, 对协同时分子与表面的相互作用细节没有深入的研究。

本文通过实验方法研究比较 2-MBI 与 SDBS 两种缓蚀剂在单独与复配使用时对 P110 钢在 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的缓蚀效率; 进一步地, 采用分子动力学模拟的方法分析了两缓蚀剂在单独与复配使用时在金属表面的吸附行为, 通过提取吸附构型、相互作用能等参量, 揭示了二者的协同机理。

实验结果表明, 在 2-MBI 与 SDBS 单独使用时, 在较低浓度下, 随着其浓度的升高, 相应的缓蚀效率也逐渐升高。高浓度时 2-MBI 的缓蚀效率随其浓度升高变化不大, 而 SDBS 的缓蚀效率则出现降低。通过吸附等温线可知, 二者在表面的吸附均为多层吸附。在向 2 mM 的 2-MBI 溶液中加入 SDBS, 协同系数大于 1, 表明二者存在协同效应。

分子动力学模拟得到与实验相符的结果。在两种缓蚀剂单独使用时, 均可在金属表面吸附, 达到缓蚀的效果。在 2-MBI 与 SDBS 混合使用时, 2-MBI 优先吸附在 Fe 表面, 使表面带正电。SDBS 在电场力作用下吸附在 2-MBI 膜上, 增加缓蚀剂吸附量, 提高了吸附膜的稳定性, 优于缓蚀剂单独吸附。

该研究利用分子动力学模拟方法揭示了缓蚀剂间的协同吸附行为, 补充完善了当前的缓蚀机理, 也为其他药剂的协同机理研究提供了一条可借鉴的思路。

**关键词:** 缓蚀剂, 2-MBI, SDBS, 协同缓蚀、分子动力学模拟

# **Synergistic Inhibition Effect of 2-MBI and SDBS Studied by Experiment and Molecular Dynamics Simulation**

Liu Liang (Materials Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

## **Abstract**

The phenomenon of corrosion exists widely in industry. Applying corrosion inhibitor is an economical and efficient method to solve this problem. And the synergistic effect is introduced into this field to improve the inhibition efficiency of inhibitors. Many achievements have been obtained. However, by now, the detailed synergistic adsorption behaviors of two inhibitors on metal surface is unclear suffered from the analytical techniques.

In this thesis, the inhibition efficiency of 2-MBI and SDBS for P110 steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is initially studied by experimental method, and then the detailed adsorption behaviors are unveiled by molecular dynamics simulation when they are applied singly and mixed with each other, respectively. Finally, the synergistic mechanism is unveiled.

The experimental results show that the inhibition efficiency of both 2-MBI and SDBS initially increases with the increase of their concentration. However, when their concentration is rather high, the inhibition efficiency of 2-MBI changes little with increasing inhibitor concentration, while the inhibition efficiency of SDBS decreases. The adsorption isotherms indicate that both of these two inhibitors adsorb onto metal surface in form of multilayers. When adding SDBS into 2mM 2-MBI solution, the synergism parameter is found larger than 1, indicating existence of synergistic effect.

The result of molecular dynamics simulation accords well with experimental results. When these two inhibitors are applied alone, each of them can adsorb onto the metal surface. When they are added together with each other, 2-MBI adsorbs onto metal surface preferentially, inducing the charge of metal surface changing into electropositive. As a result, SDBS is attracted onto the metal surface with adsorbed 2-MBI in advance, which increase the density and thickness of inhibitor film, leading to higher inhibition efficiency.

**Keywords:** Inhibitor, 2-MBI, SDBS, Synergism inhibition, Molecular dynamic simulation

# 目 录

摘 要.....	i
Abstract.....	ii
第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 缓蚀剂简介.....	1
1.2.1 缓蚀剂定义.....	1
1.2.2 缓蚀剂的分类.....	1
1.2.3 缓蚀剂的研究现状.....	2
1.3 协同效应的研究现状.....	4
1.3.1 缓蚀剂协同效应的研究现状.....	4
1.3.2 分子模拟技术在协同领域的研究.....	5
1.4 研究对象及研究内容.....	6
1.4.1 选题意义.....	6
1.4.2 研究对象.....	7
1.4.3 研究内容.....	7
第二章 基础理论与实验方法.....	8
2.1 引言.....	8
2.2 实验部分.....	8
2.2.1 实验仪器.....	8
2.2.2 实验方法.....	8
2.3 模拟部分.....	10
2.3.1 分子动力学模拟方法.....	10
2.3.2 模拟软件.....	11
第三章 2-MBI 与 SDBS 协同机理的实验研究.....	12
3.1 引言.....	12
3.2 单一缓蚀剂缓蚀性能测试.....	12
3.2.1 极化曲线法.....	12
3.2.2 交流阻抗谱法.....	15

3.2.3	失重法测试.....	20
3.2.4	小结.....	24
3.3	2-MBI 与 SDBS 混合作用缓蚀性能测试.....	24
3.3.1	极化曲线法.....	24
3.3.2	交流阻抗法.....	26
3.3.3	失重法.....	27
3.3.4	小结.....	29
3.4	本章结论.....	29
第四章	2-MBI 与 SDBS 协同缓蚀机理的分子动力学模拟研究.....	30
4.1	引言.....	30
4.2	模型构建与模拟细节.....	30
4.3	结果与讨论.....	32
4.3.1	2-MBI 单独吸附.....	32
4.3.2	SDBS 单独吸附.....	40
4.3.3	2-MBI 与 SDBS 协同吸附.....	43
4.4	本章结论.....	51
第五章	结论.....	52
	参考文献.....	53
	攻读硕士期间取得的学术成果.....	58
	致  谢.....	59

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

在工业生产中，腐蚀现象广泛存在，造成经济损失，并且严重威胁着生产安全。电化学腐蚀是金属腐蚀的主要反应类型，而在酸性溶液中尤为常见，因此对金属在酸性溶液中腐蚀及防腐的研究有着重要的实际意义。

目前的防腐蚀方法多种多样，其中使用缓蚀剂抑制金属腐蚀因简单、廉价等优点，已成为防治金属腐蚀的一种重要方法。在实验室中，缓蚀剂可以具有非常好的缓蚀效果，但是由于现场施工环境的复杂和恶劣，缓蚀剂应用于实际工业环境中时，其缓蚀效率往往低于实验室所测结果，甚至达不到缓蚀的要求。

为了解决这个问题，人们将协同作用引入到缓蚀剂领域。协同作用，简单来说就是“ $1+1>2$ ”的效应。具体在缓蚀剂领域，协同效应应有两个应用：提高缓蚀剂的缓蚀效率、减少有毒的或昂贵的缓蚀剂的用量。目前，对缓蚀剂的协同机理研究取得了很多成果，但是由于技术本身原因，对协同时分子与表面的相互作用细节没有深入的研究。研究缓蚀剂协同时金属表面的成膜结构，可以使人们更深入地了解缓蚀剂协同及其抑制腐蚀的机理，对提高缓蚀剂的使用效果，降低缓蚀剂使用成本有一定指导意义。

## 1.2 缓蚀剂简介

### 1.2.1 缓蚀剂定义

我们把单种或几种化学物质添加到环境介质中，金属的腐蚀反应被阻断或减慢，我们就把这种化学物质或这几种化学物质混合物称为缓蚀剂。

### 1.2.2 缓蚀剂的分类

由于缓蚀剂的作用机理复杂，品种较多，所以其分类标准和方法有很多种。目前，我们没有一种特定的分类标准，比较常用的有以下几种：

(1) 按照其化学构成分为有机缓蚀剂和无机缓蚀剂两种<sup>[1]</sup>。其中有机缓蚀剂多是含有杂元素的有机物，如：胺类、醛类等；无机缓蚀剂是能产生钝化或沉淀膜的化合物，例如：铬酸盐、高碘酸盐等。

(2) 按照其成膜原理可以分为以下三种：(a) 氧化膜型缓蚀剂，自身具有氧化性或利用溶解氧与金属基体反应产生钝态膜，防护性能好；(b) 沉淀性缓蚀剂，能够和介质中相关离子反应沉淀成膜，黏着力较差，缓蚀效果不佳；(c) 吸附型缓蚀剂，通过物理化学作用在金属表面吸附成膜，改变其性质，隔断金属表面与介质的接触。

### 1.2.3 缓蚀剂的研究现状

#### (1) 缓蚀剂的实验研究现状

对缓蚀剂的实验研究有多种方法，目前最广泛的实验方法是电化学方法与挂片失重法<sup>[2]</sup>。电化学方法包括极化曲线法和交流阻抗法。通过这些方法可以获得缓蚀剂的缓蚀效率、缓蚀剂吸附膜的参数等性质，依次评价缓蚀效果。同时可以利用红外光谱、显微观察<sup>[3]</sup>等手段对缓蚀剂在金属表面的成膜构型进行形貌的表征，从而推测缓蚀剂可能的缓蚀机理。PC Okafor<sup>[4]</sup>等研究了在饱和 CO<sub>2</sub> 的 NaCl 中性溶液中，2-十一烷基-1-乙氨基咪唑啉对 N80 碳钢的缓蚀作用，通过电化学方法等，研究证明咪唑啉类衍生物对碳钢在盐水中明显的缓蚀效果。T Kosec<sup>[5]</sup>等研究了在 0.5 mol/L NaCl 溶液中 BTA 对铜的缓蚀作用。研究使用极化曲线、AFM、XPS 方法发现，金属氧化物膜与缓蚀剂形成聚合物膜覆盖在金属表面，从而起到缓蚀的作用。实验表明，Cl<sup>-</sup>离子对黄铜腐蚀有明显的影响，水中 Cl<sup>-</sup>离子浓度会明显改变黄铜的性质。Xueyuan Zhang<sup>[6]</sup>等研究了在 0.3 mol/L 的 NaCl 溶液中，咪唑啉对铁的缓蚀作用。研究通过电化学等方法完成，表明咪唑啉在铁表面的吸附符合 Langmuir 吸附，吉布斯吸附能为 30.4 kJ/mol。

通过大量的实验研究，目前对缓蚀剂的缓蚀行为的认识取得了很多有价值的成果。通过不同的实验方法，可以获得缓蚀剂的缓蚀效率、缓蚀剂在金属表面的吸附方式以及缓蚀剂吸附膜的成分和膜形态。用实验的方法研究缓蚀剂缓蚀行为，经过多年研究，在技术方法及结果的可靠性方面都已经比较成熟。但是实验只能给出结果，其对机理的解释更多是基于经验和实验结果的推测，无法深入认识缓蚀剂分子间以及缓蚀剂分子与金属表面间的微观相互作用行为，其微观机理的解释存在技术瓶颈。

#### (2) 缓蚀剂的理论研究现状

近年来，随着计算机硬件技术的发展和模拟软件的巨大进步，计算机模拟技术在研究材料的微观结构、研发新材料的过程中起着越来越重要的作用。通过计算机模拟技术可以提供原子分子层次体相的动态演化过程，成为研究复杂问题的新的手段。

缓蚀剂的理论研究最先从量子化学研究开始。通过量子化学计算，得到缓蚀剂的分子参数，如全局反应活性、电负性、Fukui 指数等，进而通过这些参数与缓蚀剂的缓蚀性能之间的关系，评价缓蚀剂的缓蚀作用，从电子水平加深人们对缓蚀剂构效关系的理解。J Cruz<sup>[7]</sup>等采用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法研究了咪唑啉、酰胺等缓蚀剂的缓蚀性能。在 6-311+G\*\*基组水平上，对分子进行了几何优化，通过分析分子最高占有轨道图、Fukui 指数以及杂原子的电荷分布，确定了分子的反应活性位点。赵永生<sup>[8]</sup>等使用半经验方法计算了 5 种化合物的量子化学参数，并分别将它们与各自在 5% 盐酸中对铜的缓蚀率进行对比，发现此 5 种化合物的前线轨道能级与缓蚀率有很好的相关性，说明 HOMO 轨道电子在缓蚀作用中起作用。L. Feng<sup>[9]</sup>等采用量子化学方法计算了咪唑啉分子的全局反应活性、局部反应活性、Mulliken 指数等参数，得出咪唑啉的反应活性位点在其咪唑环上的 N、C 原子以及支链上的 O 原子上，即缓蚀剂在金属表面吸附时，这些原子为吸附位点。

使用量子化学方法研究缓蚀剂的缓蚀机理有其独特的优势，不仅可以根椐分子结构直接评价分子中基团对缓蚀性能的影响，而且可以通过研究化合物的反应活性推测缓蚀剂的缓蚀机理<sup>[10-13]</sup>。但是，由于量子化学计算涉及到电子的状态，其计算量比较大，因此其适用于小体系模拟。对于较复杂体系需要长时间模拟以到达平衡状态，本方法并不适用。

近年来，缓蚀机理的研究不断发展，其研究内容开始从静态向动态过渡。分子动力学模拟方法可跟踪复杂体系随时间的动态演化过程，分析溶剂、温度和压力等外界因素对缓蚀剂在金属表面吸附行为的影响，探索缓蚀剂在金属表面吸附成膜的微观机理以及阻碍腐蚀粒子扩散的能力。大量研究证明，分子动力学模拟方法是研究缓蚀剂吸附的有效的方法。J Zhang<sup>[14]</sup>等研究了 2-MBT 分子与铁表面的相互作用情况，分析了水对其吸附构型的影响；J Bartley<sup>[15]</sup>等采用分子力场和分子动力学方法研究了具有不同烷基的苯三唑在酸性介质中对铜的缓蚀效果。研究表明具有不同烷基的苯三唑都是通过三唑环上的氮原子化学吸附在金属铜表面，而碳链则是以物理吸附的方式吸附在铜表面。通过计算系列缓蚀剂和铜表面的结合能发现，结合能随碳链长度的增加而增加，且结合能与缓蚀效率（实验数据）线性相关。J Fu<sup>[16]</sup>等采用实验与分子动力学方法研究了喹啉及其衍生物在盐酸溶液中对碳钢的缓蚀性能。研究表明喹啉及其衍生物分子在液相环境下

平行吸附于金属表面，同时计算缓蚀剂分子与金属表面的相互作用能及键能预测缓蚀剂的缓蚀效率，与实验结果相一致。X Wang<sup>[17]</sup>等采用分子动力学方法，以噻二唑衍生物为研究对象，从缓蚀剂在金属表面吸附成膜角度，考察了缓蚀剂浓度对缓蚀剂吸附过程、吸附形态，以及缓蚀性能的影响规律。论文进一步解释了缓蚀剂的使用存在最佳浓度这一实验现象。

从以上的研究可以看出，分子模拟技术在缓蚀剂的缓蚀机理研究领域已取得了部分成果，它可以从分子层次揭示缓蚀剂在溶液中扩散以及在金属表面吸附成膜的过程，研究缓蚀剂分子在金属表面成膜的形态，为人们进一步了解缓蚀剂的作用机理提供新的思路。

### 1.3 协同效应的研究现状

#### 1.3.1 缓蚀剂协同效应的研究现状

缓蚀剂的发展方向之一是协同使用，即将两种或更多种类缓蚀剂同时使用，其缓蚀效率明显高于单独使用时所表现的缓蚀效率。缓蚀剂的协同作用有众多优点，可以发挥各种缓蚀的作用，减少对环境危害的缓蚀剂的使用，降低缓蚀剂的成本，并可以根据实际腐蚀环境和保护基体开发出特定的复合缓蚀剂配方。

目前，缓蚀协同效应的研究可分为无机物与有机物<sup>[18]</sup>、有机物与有机物之间的协同作用，其中以有机物与有机物的研究为主。

有机缓蚀剂一般属于吸附型或界面型缓蚀剂，通过覆盖效应等作用来抑制金属的腐蚀<sup>[19]</sup>。目前工业使用的酸洗缓蚀剂大多利用有机缓蚀剂的协同效应提高缓蚀率。协同的有机缓蚀剂有不同的复配方式，其协同机理大体可以分为以下四类。

##### （1）形成络合物或氧化物，加强缓蚀剂吸附

有的缓蚀剂可使固体表面形成钝化层或者是以络合物的形式吸附在固体表面，从而改变固体表面的性质。原本与固体表面没有强吸附作用的另一种缓蚀剂此时与改性过的表面有较强的吸附作用，从而吸附在表面，形成吸附层，起到较好的缓蚀效果。有的则是缓蚀剂之间形成络合物附着在固体表面，起到缓蚀的作用<sup>[20-22]</sup>。

##### （2）抑制电化学腐蚀反应

众所周知，常见的腐蚀过程大多数电化学腐蚀。而电化学腐蚀的反应可分为阳极反

应和阴极反应。不同的缓蚀剂对这两部分反应有着不同的抑制效果。所以有学者从这一角度进行协同机理的解释。若两种缓蚀剂在共同使用的时候对阴阳极反应的抑制会互补或者是加强，则二者就会表现出协同效果<sup>[23, 24]</sup>。

### （3）填充孔系，提高膜的致密性

吸附型缓蚀剂通过化学吸附或物理吸附，吸附在金属表面，形成有一定致密性的缓蚀剂膜。这层膜将腐蚀粒子与金属表面隔开，减缓了腐蚀粒子与腐蚀产物的运移，从而起到缓蚀的效果。由此看来，吸附膜的致密程度直接关系着缓蚀剂缓蚀效果的好坏，若两种缓蚀剂共同使用时，可以增强膜的致密性，则二者就可以起到协同的作用<sup>[25-27]</sup>。

### （4）静电作用增加缓蚀剂的吸附量

金属发生腐蚀时，表面通常不是电中性的，总会或多或少地带有电荷。同样的，缓蚀剂在溶液中，通常由于电离、水解、质子化等原因而呈现电性。金属表面与缓蚀剂分子电性的正负与强弱直接影响着缓蚀剂在表面的吸附情况。在缓蚀剂协同使用时，两种电性不同缓蚀剂的存在可以提高吸附量，从而提高其缓蚀效率<sup>[28-34]</sup>。

缓蚀剂协同由于具有较好的缓蚀效果广泛应用，其已成为当前研究的热点。从以上分析中我们可以看到，对于缓蚀剂协同的机理有着不同的理解，且对其协同机理的研究大多采用实验方法，只能得到实验规律，而无法揭示缓蚀剂分子之间以及缓蚀剂分子与金属表面之间的微观作用，因而目前的机制更多的是基于实验结果的推测，无法得到有效求证。。

## 1.3.2 分子模拟技术在协同领域的研究

随着计算机硬件的快速发展和模拟软件技术的巨大进步，基于计算机上的分子模拟技术被发展起来，该技术可以从原子分子层次揭示缓蚀剂与缓蚀剂以及缓蚀剂与金属表面间的相关作用，并可以提供动态的演化过程。这些技术优点正好用于弥补实验上存在的不足，可以用于揭示微观的作用机制。

Jaisree Iyer<sup>[35]</sup>等人使用分子热力学的方法研究了混合表面活性剂体系的胶束聚集行为。他们计算了二元表面活性剂混合体系的临界胶束浓度（CMC），并将其与实验结果进行了对比。研究为使用模拟方法研考察同提供了新的思路方法。Niaz Poorgholami-Bejarpasi<sup>[36, 37]</sup>等人使用蒙特卡洛的方法研究了具有相同结构的二元表面活性剂体系的胶束聚集情况。研究表面，表面活性剂头基与尾链的性质会对混合胶束体系的临界胶束

浓度、分子的分布状态、胶束形状等产生影响。研究结果表明模拟计算与普通计算方法所得的结果吻合较好。显示了此种方法研究协同机制的可行性。Wusheng Zhu<sup>[38, 39]</sup>等使用分子动力学模拟的方法，研究了 Tween-80、SDS、HPMC 等表面活性剂对药物在水中溶解分散能力的影响。文章从能量的角度得出，HPMC 的分散溶解效果最优，并从分子片段亲水性差异的方面对结果进行了解释。Diana N. H. Tran<sup>[40]</sup>等采用分子动力学模拟的方法，研究了 C<sub>18</sub>OH 与 C<sub>18</sub>E<sub>1</sub> 两种表面活性剂的混合体系的成膜情况。文章发现，在二者 1:1 混合的时候，会产生出明显的协同效果。分子动力学研究表明，这种协同现象可以归于表活剂与水之间的氢键作用。R. J. K. Udayana Ranatunga<sup>[41]</sup>等使用分子动力学模拟的方法，研究了纳米颗粒与表面活性剂在油水界面的相互作用。研究表明，在表面活性剂浓度较低的时候，在降低油水界面张力方面，二者具有协同作用。但是，在表面活性剂浓度高时，协同效果会有所下降。此时，表活剂吸附在纳米颗粒上，减弱了二者降低界面张力的能力，从而抑制了纳米颗粒的聚集。

在协同领域，多种尺度的分子模拟方法应用在表活剂聚集、药物分散等领域，揭示了物质相互作用的微观过程与机理，为人们深入了解协同作用提供了有力的工具。

## 1.4 研究对象及研究内容

### 1.4.1 选题意义

目前，实验方法已应用于缓蚀剂的协同领域，并取得了一定的成果。用实验方法研究缓蚀剂，方法成熟、历史悠久，但实验只能得到实验结果和规律，无法揭示分子间的相互作用，从而导致目前的协同机理大多是基于实验结果的推测，其有效性有待验证。而分子模拟技术随着软硬件技术的快速发展，已经被成功的用来研究分子间的微观相互作用，为研究缓蚀剂的协同机理提供新的方法。

鉴于此，本文采用实验与分子动力学模拟相结合的方法，系统研究苯并咪唑类缓蚀剂与阴离子表面活性剂的协同缓蚀机理。首先通过实验测得缓蚀剂单独使用时的缓蚀效率，以及二者协同使用时，在不同配比下的协同效果。接下来，采用分子动力学模拟，分析了缓蚀剂单独使用和协同使用时在金属表面的吸附情况，通过体系吸附构型、吸附能以及提取动态吸附过程揭示了二者协同吸附机理，进一步研究了两种缓蚀剂不同比对协同吸附的影响规律。模拟分析结果与实验结果具有较好的吻合，证实了模拟结果的

可靠性。该论文研究内容为协同机理的研究提供了新的研究角度，弥补了现在缓蚀剂协同研究中存在的不足，完善了腐蚀机理，也为缓蚀剂的协同使用的选择提供了借鉴；同时也为其他化学药剂的协同研究提供了一条可借鉴的思路。

#### 1.4.2 研究对象

苯并咪唑类缓蚀剂是一种常见的缓蚀剂，它对铁、铜、铝等有全面的缓蚀性能。国际上对于其已有深入的研究<sup>[42-46]</sup>。尽管如此，其仍面临一些问题需要解决：其缓蚀效率还有待于进一步提高；苯并咪唑类缓蚀剂具有毒性，如何在保证缓蚀效果的情况下，减小其毒性以降低对环境的影响。利用缓蚀剂的协同作用可以有效解决以上问题，其中表面活性剂是一类常用的缓蚀剂协同添加剂。因此，本研究以苯并咪唑中的 2-巯基苯并咪唑（2-MBI）和表面活性剂中的十二烷基苯磺酸钠（SDBS）为研究对象，采用实验与模拟的方法，分析二者缓蚀作用的协同机理。

#### 1.4.3 研究内容

本课题使用实验与分子动力学相结合的方法，系统研究缓蚀剂的协同机理：

##### （1）2-MBI 与 SDBS 复配对缓蚀性能影响的实验研究

首先是缓蚀剂单独使用，分别考察了两种缓蚀剂在不同浓度下金属表面的腐蚀情况、缓蚀剂的吸附能和缓蚀效率，最终得到综合的缓蚀效果；其次考察了缓蚀剂协同使用下的缓蚀效率，改变两种缓蚀剂的配比，得到不同条件下缓蚀剂的协同效果。

##### （2）2-MBI 与 SDBS 复配对缓蚀性能影响的 MD 模拟研究

本部分采用分子动力学模拟的方法研究缓蚀剂在溶液中扩散及金属表面的吸附情况。首先考察了缓蚀剂单独吸附时，缓蚀剂在水中的扩散，缓蚀剂在水中的聚集以及缓蚀剂在金属表面吸附成膜行为，通过对比膜的结构与致密性分析其缓蚀效率。进一步考察了协同吸附的行为，分析了缓蚀剂在共同使用时其扩散和吸附成膜行为，通过分析其动态吸附过程揭示其吸附机制，解释了协同机理。

## 第二章 基础理论与实验方法

### 2.1 引言

实验方法是缓蚀剂领域重要的研究方法。缓蚀剂的实验研究方法可分为电化学和非电化学研究方法。其中，失重法是非电化学方法中最重要的方法，其实验结果具有较好的可重复性和稳定性，可信度高。在电化学方法中，极化曲线法与电化学阻抗谱法是最常用的方法，相对于失重法，二者可以反映更多的实验过程和腐蚀细节。

### 2.2 实验部分

#### 2.2.1 实验仪器

表 2-1 实验用主要仪器

Table 2-1 The apparatus of experiment

仪器名称	规格	生产厂家
电子半微量分析天平	CP225D	上海亚津衡器厂
自控恒温水浴锅	ZK-1	江苏省高邮市仪器厂
金相砂纸	200#、400#、800#、1500#	Horse Brand Electro.coated
烧杯	100mL、500mL	济南鲁强玻璃仪器有限公司
游标卡尺	精度 0.02mm	上海量具刃具厂
电化学工作站	Reference 600	Gamry 公司

#### 2.2.2 实验方法

##### 2.2.2.1 失重法

##### 1. 挂片前准备

首先称量出配制 0.5M 硫酸溶液所需要的浓硫酸，在烧杯中进行稀释。利用天平分别称量实验要求质量的 SDBS，2-MBI，并将其添加到烧杯中。选取表面平滑规整，没有明显缺陷的试片作为实验样品，依次用 200#、400#和 800#金相砂纸对试片进行打磨和抛光。利用游标卡尺对试片的尺寸进行测量，并称重。

## 2. 挂片

恒温加热，将实验烧杯置于电热恒温水浴锅中，设置温度为 30℃。待溶液温度达到水浴温度，将实验试片用尼龙绳穿起悬挂于实验溶液中，每个烧杯中放一片试片，试片距离烧杯底部大约为 1cm，与烧杯壁不能接触，并且距离上液面大约 3cm。

## 3. 取片及处理

水浴加热 48 小时后，将试片取出。首先用清水将试片表面冲洗干净，然后用无水乙醇冲洗，进行脱水。利用脱脂棉蘸取酸洗液擦拭试片表面来去除其表面的腐蚀产物。冲洗后的试片放入无水乙醇中浸泡，脱脂棉轻轻擦拭，吹风机冷风吹干。利用游标卡尺对试片的尺寸进行测量，并称重。

### 2.2.2.2 电化学方法

本实验所有的电化学测试方法均使用 Gamry 公司的 Reference600 电化学工作站，工作电极的材质均为 P110 钢，电化学所用的工作电极的表面积为  $1\text{cm}^2$ ，周围均采用环氧树脂进行封闭，如图 2-1 所示；测试系统采用三电极体系，实验装置如图所示，铂电极为辅助电极，饱和甘汞电极为参比电极。

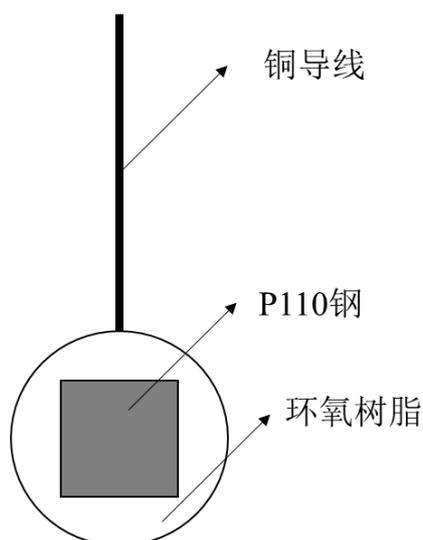


图 2-1 工作电极示意图

Fig.2-1 The schematic of working electrode

工作电极的制作方法为：将试片切割成  $1 \times 1\text{cm}^2$  的小片，在一面焊接铜导线。然后用环氧树脂镶嵌。实验前用 180#、400#、800#和 1500#的砂纸打磨，然后

用去离子水冲净，依次用蘸有无水酒精和丙酮的脱脂棉球擦拭表面。最后用吹风机吹干。试验仪器装置示意图如图 2-2 所示。

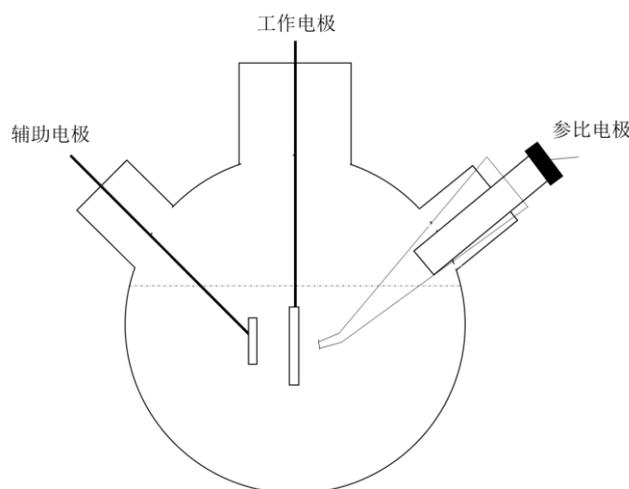


图 2-2 三电极体系示意图

Fig.2-2 The diagram of three-electrode cell used in electrochemical test

首先将工作电极在电解液中浸泡半小时，直至开路电位（OCP）稳定，再进行电化学测试。极化曲线测试的电位区间为开路电位附近 $-250\text{mV}\sim 250\text{mV}$ ，电位扫描速率为 $1\text{mV/s}$ 。电化学阻抗谱测试（EIS），电压振幅为 $5\text{mV}$ ，扫描频率范围为 $100\text{kHz}\sim 10\text{mHz}$ 。

## 2.3 模拟部分

### 2.3.1 分子动力学模拟方法

研究中采用的模拟方法为分子动力模拟（Molecular Dynamics Simulation，简称 MD）方法。1957 年 Alder<sup>[47]</sup>首次在硬球模型下，运用分子动力学模拟方法研究物质性质。1972 年，Lees<sup>[48]</sup>首次运用分子动力学模拟方法研究非平衡态，进一步扩大了本方法的应用范围。由于受到计算机硬件及软件方面的限制，在发展之初，本方法所研究的体系在时间和空间上都受到极大的限制。直到 20 世纪 80 年代，随着计算机硬件技术和模拟理论和相应计算软件的快速进步，分子动力学模拟得到巨大的发展。相比于量子化学计算，分子动力学方法用于计算大量原子间的相互作用，因此被广泛用于解释各种分子间及分子与界面间的相互作用，其在微观过程观察以及原子分子层次相互作用考察方面发挥了巨大作用，成为当前

揭示微观作用的一种重要手段。

### 2.3.2 模拟软件

本研究所使用的软件为美国 Accelrys 公司开发的 Materials Studio (MS) 模拟软件，该软件操作简单，人机对话效果良好，已经被广泛应用于采油、合成、航空、大气、生物、纺织、环保等工业。

本论文的工作涉及溶液体系中的表界面研究，所采用的功能模块主要为 Discover 和 Amorphous Cell 模块。

## 第三章 2-MBI 与 SDBS 协同机理的实验研究

### 3.1 引言

腐蚀实验测试方法中，失重法是最简单和较准确的测试方法。相对于失重法而言，电化学方法（包括极化曲线法，交流阻抗谱法等）可以测量腐蚀中更多的电化学参数，有助于更深地理解腐蚀的机理。

本章分别使用失重法、极化曲线法与交流阻抗谱法评价了 2-MBI 与 SDBS 单独使用时和协同使用时的缓蚀性能，并根据测量结果推测了二者的协同机理。

### 3.2 单一缓蚀剂缓蚀性能测试

#### 3.2.1 极化曲线法

采用的如 2.2.2 节中所描述的极化曲线测试方法，其扫描范围为-0.25~0.25 V vs OCP，扫描速度为 1 mV/s，腐蚀环境为 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液，实验温度为 30℃，选用的缓蚀剂 2-MBI 结构如图所示：

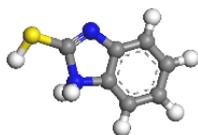


图 3-1 2-MBI 分子结构图

Fig.3-1 The structure of 2-MBI

图 3-2 为不同浓度 2-MBI 条件下，铁在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的极化曲线。从图中可以看出，随着缓蚀剂加入及其浓度的不断升高，极化曲线逐渐向坐标系的左上方移动，即移向低电流密度和高自腐蚀电位的方向。而在缓蚀剂到达较高浓度时，随着缓蚀剂浓度升高，极化曲线则趋于稳定。如图中 2-MBI 浓度在 4mM 和 8mM 时，两条极化曲线基本重合。在缓蚀剂加入前后，极化曲线的形状有着明显的变化。在阴极极化曲线部分，缓蚀剂加入前后，其斜率和形状变化不大。而在阳极极化曲线部分，未加入缓蚀剂时，P110 钢在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中可以呈现出经典的极化曲线，而在加入缓蚀剂后，在电位到达一个比较正的电极电位后，出现阳极电流密度迅速增大的“平台”。在较高电位时，加入缓蚀剂与未加缓蚀剂的极化

曲线几乎重合。这是由于出现了阳极脱附现象，即在向金属施加正向电压时，吸附在金属表面的缓蚀剂，由于它所覆盖的金属表面原子的阳极溶解而一起离开金属表面的过程。在较高电位时，金属表面的缓蚀剂几乎全部脱附，所以在此段电位区间内，呈现出与未加缓蚀剂时相同的极化曲线。

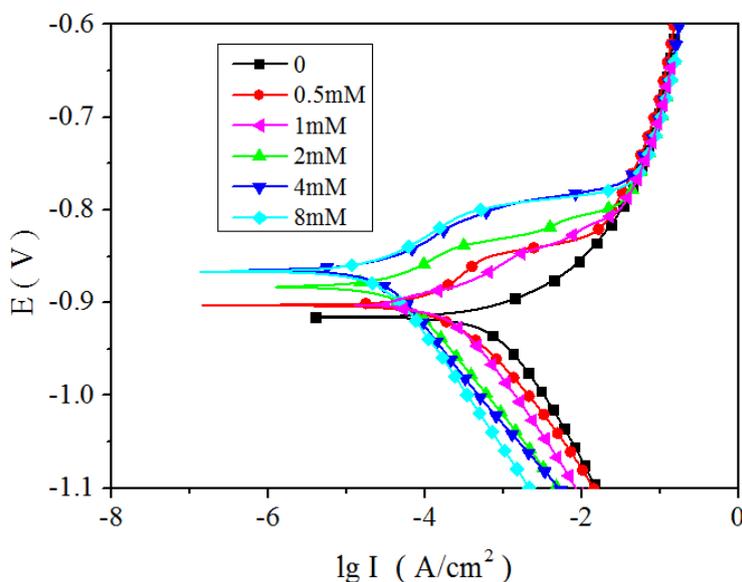


图 3-2 P110 钢在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中加入不同浓度的 2-MBI 的极化曲线

Fig.3-2 Polarization curves of P110 steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing different concentration of 2-MBI

由于加入缓蚀剂后，未出现经典的极化曲线，即不可以使用强极化区对极化曲线进行分析。这里我们采用采用曲线拟合法对弱极化区进行分析，所得结果如表 3-1 所示。

从表 3-1 中的数据，可以对不同浓度 2-MBI 对极化曲线的影响进行定量的分析。首先，缓蚀剂的加入会升高 P110 钢的自腐蚀电位。在没有缓蚀剂条件下，其自腐蚀电位是 -922 mV，在缓蚀剂浓度为 0.5 mM 时，自腐蚀电位升为 -905 mV，随着缓蚀剂浓度升高，其自腐蚀电位也逐步升高。

缓蚀剂的加入会导致金属自腐蚀电流的减小，从而起到缓蚀的作用。在未加入缓蚀剂时，P110 钢的自腐蚀电流密度为 811  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。当缓蚀剂浓度为 0.5mM 时，其自腐蚀电流密度降为 677  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，缓蚀效率为 15.3%。随着缓蚀剂浓度升高，P110 钢的自腐蚀电流密度逐渐减低，缓蚀剂的缓蚀效率逐步升高，在缓蚀剂浓度为 4mM 时，缓蚀剂的缓蚀效率达到 95.6%。进一步增加缓蚀剂浓度，缓蚀

效率变化并不明显，表明此时 2-MBI 在金属表面吸附量已达到最大值，进一步增加缓蚀剂浓度并不会继续增加缓蚀剂在金属表面的吸附。

表 3-1 不同 2-MBI 浓度下 P110 钢在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中极化曲线的电化学参数

Table 3-1 Electrochemical parameters of polarization curves for P110 steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing different concentration of 2-MBI

C <sub>2-MBI</sub> (mM)	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	IE (%)
0	-922	811	-
0.5	-905	677	15.3
1	-903	588	26.4
2	-885	529	33.8
4	-865	35	95.6
8	-863	34	98.8

图 3-3 为给出了 SDBS 浓度条件下，P110 钢在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的极化曲线。

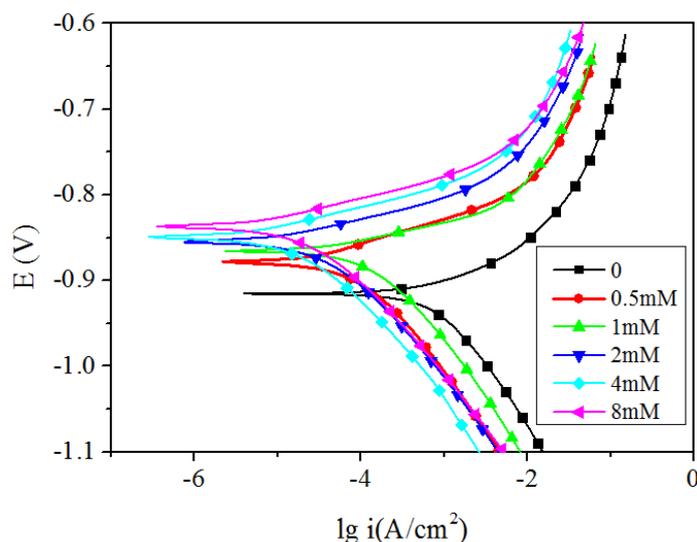


图 3-3 P110 钢在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中加入不同浓度的 SDBS 的极化曲线

Fig.3-3 Polarization curves of P110 steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing different concentration of SDBS

从图中可以看出，随着缓蚀剂 SDBS 的加入，极化曲线的变化规律与加入 2-MBI 时的结果相似。随着缓蚀剂浓度升高，极化曲线总体上向电流减小以及电位升高的方向移动。自腐蚀电位的升高表明其耐蚀性增强，自腐蚀电流的减小表明

其腐蚀减慢。二者均表明，随着 SDBS 浓度的升高，其对 P110 钢在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中腐蚀的缓蚀作用增强。

表 3-2 为不同图 3-3 中极化曲线的电化学参数。从表中可以看出，随着缓蚀剂 SDBS 的加入以及其浓度的升高，自腐蚀电位 E 逐渐升高，自腐蚀电流呈现出总体减小的趋势。自腐蚀电流的减小会导致缓蚀效率的升高。在 SDBS 浓度为 0.5 mM 时，缓蚀效率为 15.8%，随着缓蚀剂浓度升高，其缓蚀效率也逐渐升高。在缓蚀剂浓度为 4 mM 时，其缓蚀效率达到最大值 28.8%。此时 SDBS 浓度继续升高，其缓蚀效率反而降低。在其浓度为 8 mM 时，缓蚀效率降为 25.8%。SDBS 典型两亲性为表面活性剂，在较高浓度下会在溶液中团聚形成胶束，从而减少在溶液中的实际活度，降低在金属表面的吸附量，从而导致缓蚀效率的降低。

表 3-2 不同 SDBS 浓度下 P110 钢在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中极化曲线的电化学参数

Table 3-2 Electrochemical parameters of polarization curves for P110 steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing different concentration of SDBS

C <sub>SDBS</sub> (mM)	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	IE (%)
0	-922	811	-
0.5	-889	673	15.8
1	-871	621	22.3
2	-856	592	26.0
4	-849	569	28.8
8	-843	593	25.8

### 3.2.2 交流阻抗谱法

采用的如 2.2.2 节中所描述的电化学测试方法，对 P110 钢在腐蚀环境中的交流阻抗谱进行测量。

首先研究 P110 钢在 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中添加不同浓度 2-MBI 下的交流阻抗谱，如图 3-4 所示，其中图 3-4 (c) 为此阻抗谱的 Nyquist 图。

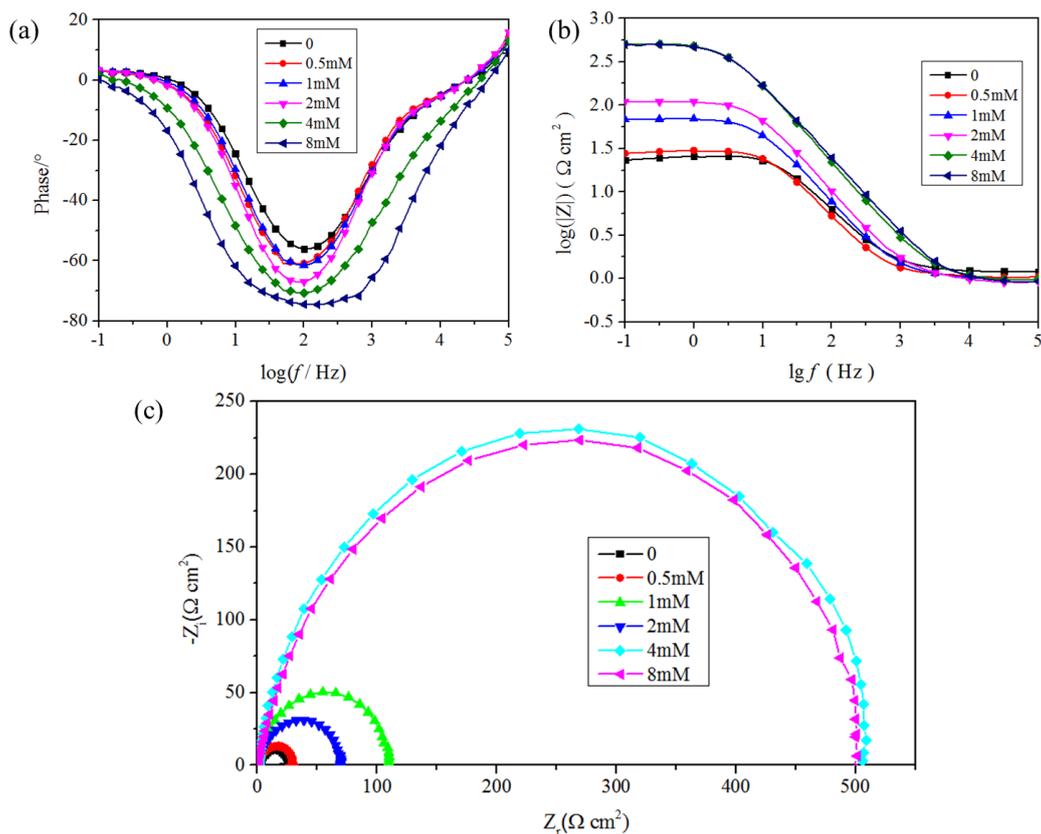


图 3-4 P110 钢在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中加入不同浓度的 2-MBI 的电化学阻抗谱图

Fig.3-4 Electrochemical impedance plots of P110 steel 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing different concentration of 2-MBI

从图 3-4 (c) 中可以看出图形为第一象限的一段圆弧。在未加入缓蚀剂时，圆弧最小。当缓蚀剂浓度为 0.5 mM 时，圆弧稍有增大，随着缓蚀剂浓度的增加，圆弧的大小也逐渐增大。当缓蚀剂浓度达到 4 mM 时，缓蚀剂的大小达到最大，进一步增大缓蚀剂浓度，阻抗谱的形状及大小没有明显的变化。

图 3-4 (a) 和 (b) 为 P110 钢在 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中未加入缓蚀剂以及缓蚀剂不同浓度时的 Bode 图。图 (a) 为阻抗的模随着频率的变化趋势，而图 (b) 为阻抗的相位随频率变化趋势。从图 (b) 中可以看出，在 P110 钢/溶液界面处的等效电路符合只存在一个时间常数的特点。而且在低频段，阻抗的模随着缓蚀剂浓度的升高而增大，表明缓蚀剂 2-MBI 浓度升高可以提升其对 P110 钢在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的缓蚀作用。从图中可以看出，在不同缓蚀剂浓度条件下，所有的曲线只有一个峰，表明 P110 钢/溶液界面处的等效电路中只存在一个时间常数。

为了定量分析缓蚀剂的加入，以及缓蚀剂的浓度变化对 P110 钢在 0.5M

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的阻抗谱的影响，采用等效电路对阻抗谱进行拟合。从 Nyquist 图的特点，采用图 3-5 所示的等效电路对其进行拟合。所得结果如表 3-3 所示。其中，R<sub>s</sub> 为溶液电阻，R<sub>ct</sub> 为电荷转移电阻。由于存在“弥散效应”，为取得更好的拟合效果，采用恒相位角元件 CPE 来代替单纯的电容。

CPE 的定义式为<sup>[49]</sup>：

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (3-1)$$

其中，Y<sub>0</sub>是常相位角元件的常量，n 是常相位角元件的指数。当 n=0，为纯电阻；当 n=1 时，为纯电容；当 n=0.5 时为 Warburg 阻抗；当 n=-1 时，为纯电感。

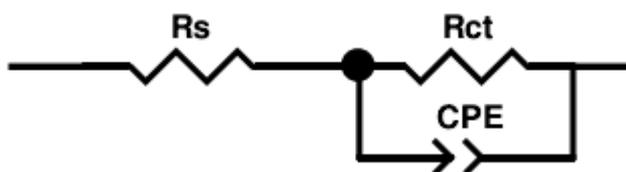


图 3-5 等效电路图

Fig.3-5 Electrochemical equivalent circuit for metal-electrolyte interface

表 3-3 不同 2-MBI 浓度下 P110 钢在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的交流阻抗谱电化学参数

Table 3-3 Electrochemical parameters of EIS for P110 steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing different concentration of 2-MBI

C <sub>2-MBI</sub> (mM)	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	IE (%)
0	26.5	252	-
0.5	30.3	183	12.5
1	86.3	126	69.3
2	114.7	117	76.9
4	510.2	84	94.8
8	514.7	81	94.9

从表中可以看出，电荷转移电阻 R<sub>ct</sub> 在无缓蚀剂条件下，其数值很小，为 26.5 Ω cm<sup>2</sup>。当缓蚀剂 2-MBI 加入浓度为 0.5 mM 时，R<sub>ct</sub> 的值升高为 30.3Ω cm<sup>2</sup>。这表明缓蚀剂吸附在金属表面，形成吸附膜层。此膜层阻碍了腐蚀粒子等在金属表面的扩散，从而起到缓蚀的效果。随着缓蚀剂浓度增加，R<sub>ct</sub> 的值逐渐增大。这表

明随着缓蚀剂浓度的升高，其在金属表面形成吸附膜的致密性增加，或者其厚度增大。缓蚀剂膜对腐蚀粒子等在金属/溶液界面的扩散抑制能力增强，从而达到更好的缓蚀效果。

在缓蚀剂加入后，拟合得出的双电层电容  $C_{dl}$  减小，并且随着缓蚀剂浓度的增加， $C_{dl}$  的数值进一步减小。这也可以说明添加缓蚀剂后抑制了 P110 钢在 0.5M  $H_2SO_4$  溶液中的腐蚀。

根据 Helmholtz 模型，公式如下：

$$C_{dl} = \varepsilon \varepsilon_0 A / \delta \quad (3-1)$$

其中， $\varepsilon$  是介质的介电常数， $\varepsilon_0$  是真空介电常数， $A$  是电极的面积， $\delta$  是缓蚀剂吸附膜层的厚度。因此， $C_{dl}$  的减小的原因为  $\varepsilon$  的减小或  $\delta$  的增加。而缓蚀剂在金属表面吸附可以导致  $\varepsilon$  的减小和  $\delta$  的增加。这表明，缓蚀剂分子在金属的表面进行吸附。

用同样的方法测试了 0.5 M  $H_2SO_4$  中加入不同浓度的 SDBS 时 P110 钢的交流阻抗谱，结果如图 3-5，得到的阻抗参数列于表 3-4。

图 3-5 (c) 为 SDBS 浓度不同时，P110 钢在 0.5 M  $H_2SO_4$  中阻抗谱的 Nyquist 图。可以看出图形为第一象限的一段圆弧。在未加入缓蚀剂时，圆弧最小。当缓蚀剂浓度为 5mM 时，圆弧稍有增大，随着缓蚀剂浓度的增加，圆弧的大小也逐渐增大。图 3-5 (a) 和 (b) 为 P110 钢在 0.5 M  $H_2SO_4$  溶液加入不同浓度 2-MBI 时的 Bode 图。图 3-5 (a) 为阻抗的模随着频率的变化趋势，而图 3-5 (b) 为阻抗的相位随频率变化趋势。从图 3-5 (b) 中可以看出，在低频段，阻抗的模随着缓蚀剂浓度的升高而增大，表明缓蚀剂 SDBS 浓度升高可以提升其对 P110 钢在 0.5 M  $H_2SO_4$  溶液中的缓蚀作用。从图 3-5 (a) 中可以看出，所有的曲线只有一个峰，表明 P110 钢/溶液界面处的等效电路中只存在一个时间常数。因此，同样可以使用图 3-4 中的等效电路对阻抗谱进行拟合，拟合所得数据如表 3-4 所示。

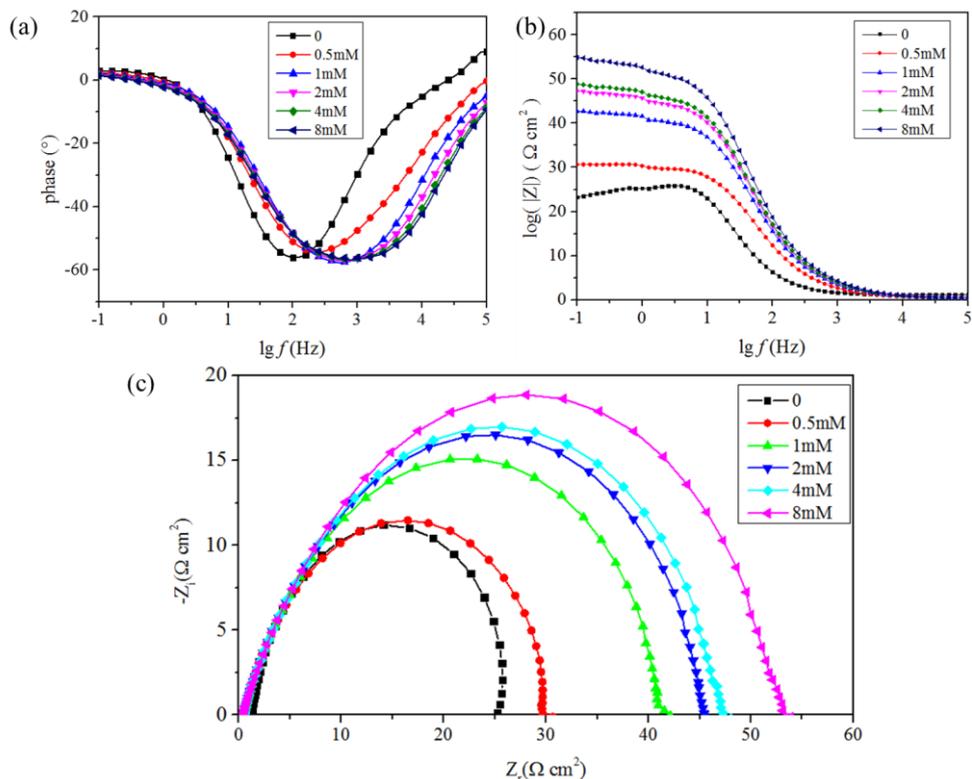


图 3-5 P110 钢在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中加入不同浓度的 SDBS 的电化学阻抗谱图

Fig.3-5 Electrochemical impedance plots of P110 steel 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing different concentration of SDBS

从表中可以看出，随着 SDBS 加入  $R_{ct}$  的值逐渐升高。这表明 SDBS 与 2-MBI 相似，同样可以吸附在金属表面，形成吸附膜层；随着缓蚀剂浓度的升高，其在金属表面形成地方吸附膜的致密性增加，或者其厚度增大。从而导致缓蚀剂膜对腐蚀粒子等在金属/溶液界面的扩散的抑制能力增强，从而达到更好的缓蚀效果。

在缓蚀剂加入后，拟合得出的双电层电容  $C_{dl}$  减小，并且随着缓蚀剂浓度的增加， $C_{dl}$  的数值进一步减小。这一结果同样可以用 Helmholtz 模型进行合理解释：缓蚀剂吸附在金属表面，驱替了金属表面的水分子，增加了其介电常数或者是增加了双电层厚度。

表 3-4 不同 SDBS 浓度下 P110 钢在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的交流阻抗谱电化学参数

Table 3-4 Electrochemical parameters of EIS for P110 steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing different concentration of SDBS

C <sub>SDBS</sub> (mM)	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	IE (%)
0	26.5	252	
0.5	29.4	219	9.9
1	42.3	175	37.3
2	45.8	152	42.1
4	47.6	131	44.3
8	53.1	140	50.1

### 3.2.3 失重法测试

采用如 2.2.2 部分描述的方法研究缓蚀剂 2-MBI 的加入及其浓度变化对 P110 钢在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中腐蚀的抑制情况，测得的缓蚀效率如图 3-6 所示。

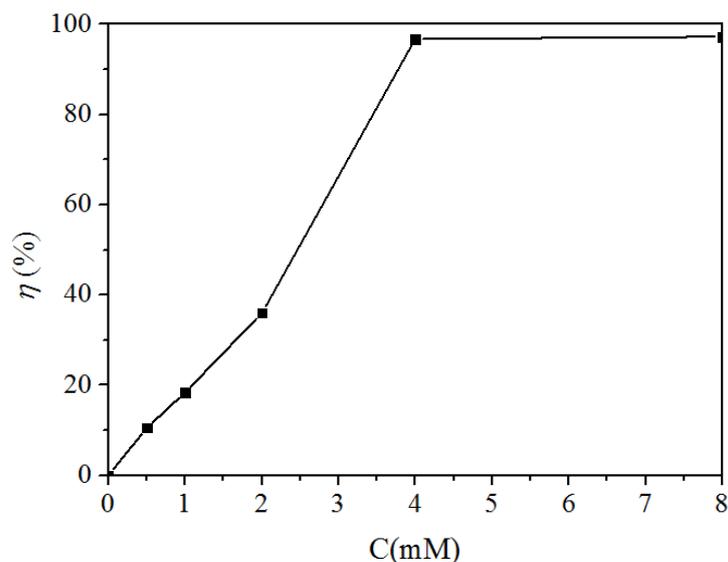


图 3-6 不同浓度 2-MBI 单独使用时失重法测得缓蚀效率

Fig.3-6 The inhibition efficiency of 2-MBI with different concentration detected by weight loss measurement

从图 3-6 可以看出，缓蚀剂 2-MBI 的加入可以对 P110 钢在 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中产生缓蚀作用。在缓蚀剂浓度为 0.5 mM 时，其缓蚀效率为 11.15%。随着缓蚀剂浓度增加，缓蚀效率也逐渐增加，在缓蚀剂浓度为 1、2、4 mM 时，其相应的缓蚀效率为 21.12%、38.58%、96.76%。当缓蚀剂浓度进步增加为 8 mM 时，

其缓蚀效率略有增加，为 97.23%。这表明在较高浓度时，缓蚀剂在金属表面吸附达到饱和，进一步增加缓蚀剂的浓度并不会明显增加其在金属表面的吸附数量。

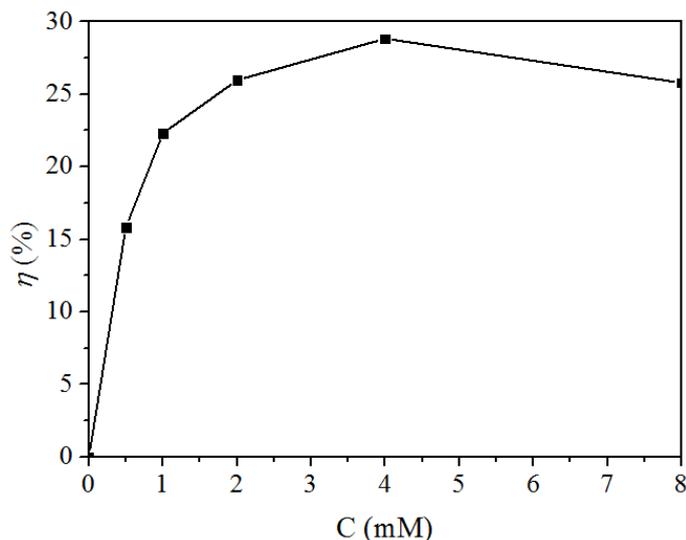


图 3-7 SDBS 单独使用时失重法测得缓蚀效率

Fig.3-7 The inhibition efficiency of SDBS with different concentration

图 3-7 为单独使用 SDBS 时，不同 SDBS 浓度下其对 P110 钢在 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液的腐蚀的缓蚀效率。从图中可以看出 SDBS 的加入同样可以对腐蚀产生抑制作用，当 SDBS 浓度为 0.5 mM 时，其缓蚀效率为 15.8%。随着 SDBS 浓度升高，缓蚀效率也逐渐升高。在缓蚀剂浓度为 4 mM 时，其缓蚀效率达到最大值 28.8%。继续增加缓蚀剂浓度，其缓蚀效率降低。在 SDBS 浓度为 8 mM 时，其缓蚀效率降为 25.8%。SDBS 为典型的双亲表面活性剂，在较高浓度时，容易在溶液中聚集形成胶束，从而降低其在溶液中的活度，导致 SDBS 分子在金属表面的吸附量减少，从而降低其缓蚀效率。

相对于 2-MBI 而言，SDBS 的缓蚀效率整体偏低。这可能是由于在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子可以特殊吸附在 P110 钢表面，从而使金属表面带负点。2-MBI 分子在强酸性溶液中由于质子化而带有正电，SDBS 在溶液中电离，其主体部分十二烷基苯磺酸根 DBS<sup>-</sup> 带有负电。由于静电相互作用，2-MBI 可以吸附在金属表面，从而形成致密的缓蚀剂膜，产生较高的缓蚀效率，而 DBS<sup>-</sup> 由于静电斥力，不易在金属表面进行吸附，从而使其缓蚀效率明显低于 2-MBI。

为了进一步研究缓蚀剂 2-MBI 分子在 P110 钢表面的吸附情况，本章对其吸附动力学进行了研究。利用挂片失重法得到的缓蚀效率数据，分别拟合 Langmuir

吸附等温线和 Freundlich 吸附等温线<sup>[50,51]</sup>。比较两拟合曲线的线性程度，即可得到缓蚀剂的吸附状况。

2-MBI 在金属表面进行吸附，形成缓蚀剂吸附膜，阻碍了腐蚀反应的进行。当 2-MBI 浓度从 0 逐渐增大时，测试金属片的质量变化  $\Delta M$  逐渐减小，腐蚀速度逐渐降低，缓蚀性能增强。当缓蚀剂浓度增加到较高浓度时，缓蚀剂分子在金属表面吸附达到饱和，其覆盖度可定义为<sup>[52]</sup>：

$$\alpha = (\Delta M_0 - \Delta M) / (\Delta M_0 - \Delta M_m) \quad (3-2)$$

其中， $\Delta M$  为某浓度缓蚀剂时 P110 钢的失重， $\Delta M_m$  为最小失重， $\Delta M_0$  为未加缓蚀剂时的失重。

若 2-MBI 分子在 P110 钢表面的吸附遵循 Langmuir 等温吸附规律，则有：

$$\alpha = KC / (1 + KC) \quad (3-3)$$

其中， $\alpha$  为缓蚀剂在金属表面的覆盖度， $C$  为缓蚀剂浓度， $K$  为吸附平衡系数。

在腐蚀实验中，存在很多复杂的环境影响因素，所以须引入校正系数  $h$  来进行校正，最终上式可以改写为：

$$C/\alpha = h/K + KC \quad (3-4)$$

在此式中， $C/\alpha$  与  $C$  成线性关系。则在拟合曲线中，若二者呈现出明显的线性，则证明缓蚀剂在金属表面符合 Langmuir 吸附规律，即缓蚀剂分子在金属表面为单层吸附。

而对于 Freundlich 吸附模式，只存在一个经验方程，没有假设条件，其方程为：

$$\alpha = K_F C^{1/n} \quad (3-5)$$

将其线性化为：

$$\lg \alpha = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C \quad (3-6)$$

式中  $K_F$  为吸附平衡常数， $n$  为描述吸附程度的经验常数。 $1/n$  越小则吸附性能越好。若  $0 < 1/n < 1$ ，则表示易于吸附，若  $n=1$ ，则表示吸附程度中等，若  $1/n > 1$ ，则表示吸附难以发生。

从挂片实验所得的缓蚀效率可知，在缓蚀剂 2-MBI 浓度较高时（即 40mM），

继续增加缓蚀剂浓度，此时缓蚀效率增加十分有限，表明缓蚀剂在金属表面吸附已达到饱和，继续增加缓蚀剂浓度不会改变其在金属表面的吸附。因此在做吸附等温线的拟合时，应选取未吸附饱和的数据，而舍弃浓度为 80mM 时的数据。两种吸附模式的等温吸附线拟合如图 3-7 所示。

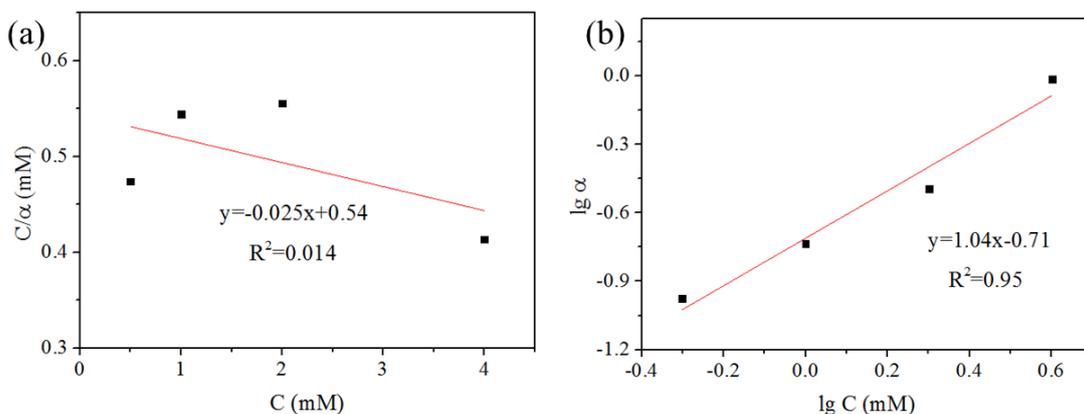


图 3-7 2-MBI 单独作用时等温吸附线 (a) Langmuir (b) Freundlich

Fig.3-7 Adsorption isotherm of 2-MBI (a) Langmuir (b) Freundlich

而对于 SDBS 而言，在缓蚀剂浓度为 80mM 时，因为其在溶液中形成胶束，减少了其在溶液中的实际浓度，而且导致了其在 P110 钢表面吸附量的减少，因此在拟合等温吸附线时，浓度为 80mM 时的数据同样应该舍弃。如图 3-8 所示。

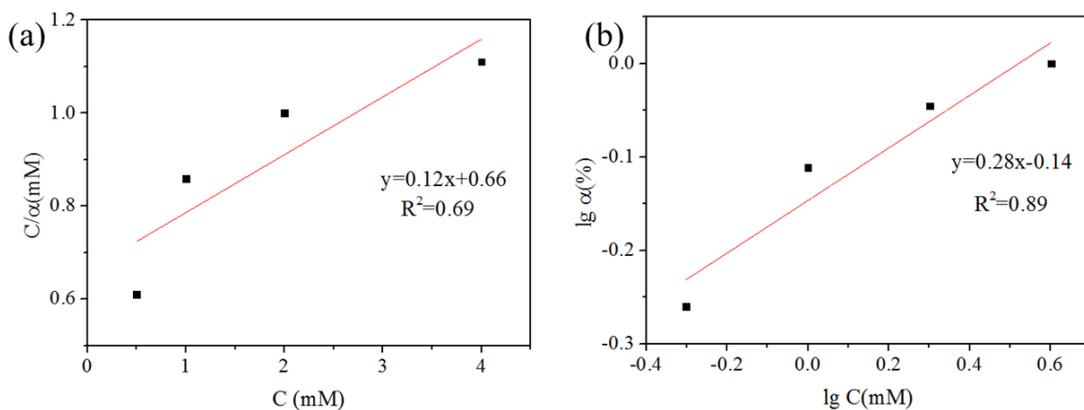


图 3-8 SDBS 单独吸附时等温吸附线 (a) Langmuir (b) Freundlich

Fig.3-8 Adsorption isotherm of SDBS (a) Langmuir (b) Freundlich

从图 3-7 可以看出，在对 Langmuir 等温吸附线的拟合中，各数据点比较离散，并不呈现出明显的线性。对其进行线性拟合后，其线性相关系数  $R^2$  为 0.40，表面 C 与  $C/\alpha$  并不成线性关系，即 2-MBI 在 P110 钢表面的吸附不遵从 Langmuir 吸附模式，即不是单层吸附。而对于 Freundlich 吸附模式的拟合，其相关系数  $R^2$

为 0.95，表现出比较好的相关性。其拟合直线的斜率为 1.06，即  $1/n=1.06$ 。1/n 的值接近于 1，表明 2-MBI 在 P110 钢表面的吸附程度中等。2-MBI 的吸附遵从 Freundlich 吸附模式，表面其在 P110 钢表面为多层吸附。

从图 3-8 可以看出，在 Langmuir 吸附模式中，其相关系数  $R^2$  为 0.69，小于 Freundlich 吸附模式，其  $R^2$  为 0.89。因此，Freundlich 吸附模式可以更好地描述 SDBS 在 P110 表面的吸附。

### 3.2.4 小结

从以分析可以得出，当 2-MBI 单独使用时，可以吸附在金属表面，多层吸附膜，抑制腐蚀的发生。随着 2-MBI 浓度逐渐升高，其在表面的吸附膜厚度增大，缓蚀效率逐渐升高，在其浓度到达 4 mM 之后，继续增加浓度，缓蚀效率变化不大。

在 SDBS 单独作用时，其同样可以在金属表面进行吸附，降低  $H_2SO_4$  对 P110 钢的腐蚀速度，但是其缓蚀效率明显低于 2-MBI。随着其浓度的升高，其缓蚀效率逐渐升高，在 4 mM 时达到最大值，继续增加 SDBS 浓度，其缓蚀效率降低。Freundlich 吸附模式可以更好地解释 SDBS 的吸附行为，其在 P110 钢表面同样为多层吸附。

## 3.3 2-MBI 与 SDBS 混合作用缓蚀性能测试

### 3.3.1 极化曲线法

图 3-9 为 P110 钢在 0.5M  $H_2SO_4$  溶液中加入 2 mM 2-MBI 与不同浓度的 SDBS 的极化曲线。从图中可以看出，随着 SDBS 浓度的升高，其极化曲线与单独使用 2-MBI 时的极化曲线的差距逐渐明显，极化曲线逐渐向电流减小和电位升高的方向移动。

与单独使用 2-MBI 时相似，加入缓蚀剂 SDBS 后，同样出现了阳极脱附现象。这是由于 2-MBI 分子由于库仑力作用，优先吸附在金属表面，改变了金属表面的电性，而使金属表面带正电。SDBS 在电场力的作用下吸附在 2-MBI 的膜层上，使得缓蚀剂吸附膜增厚。在向电极施加正向电压时，2-MBI 在电场力的作用下脱附，从而引导吸附在 2-MBI 缓蚀剂膜上的 SDBS 随之脱附。其相应的电

化学参数如表 3-5 所示。

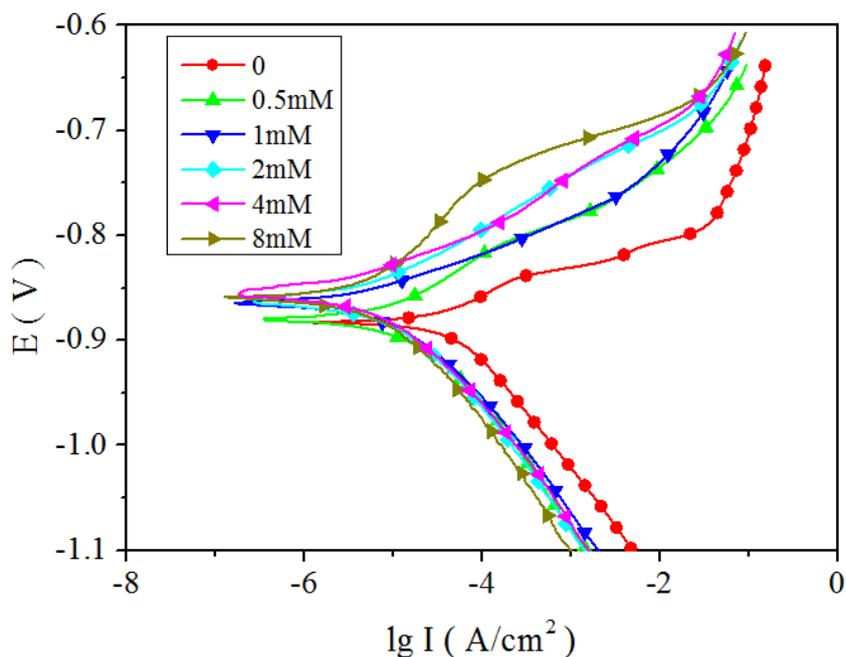


图 3-9 P110 钢在 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中加入 2 mM 2-MBI 与不同浓度的 SDBS 的极化曲线

Fig.3-9 Polarization curves of P110 steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing 2 mM 2-MBI combined with different concentration of SDBS

表 3-5 P110 钢在 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中加入 2 mM 2-MBI 与不同浓度的 SDBS 的极化曲线的电化  
学参数

Table 3-5 Electrochemical parameters of polarization curves for P110 steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing 2mM 2-MBI combined with different concentration of SDBS

C <sub>SDBS</sub> (mM)	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	IE (%)
0	-876	5.296	33.8
0.5	-871	1.523	81.1
1	-875	1.046	87.1
2	-873	0.519	93.6
4	-857	0.113	98.6
8	-856	2.246	72.3

从表中可以看出，加入 SDBS 自腐蚀电位 E 逐渐升高，自腐蚀电流先减小后增加的趋势，这与极化曲线的直观观察相符。在 SDBS 浓度为 0.5 mM 时，缓蚀效率为 81.1%，随着缓蚀剂浓度升高，其缓蚀效率也逐渐升高。在缓蚀剂浓度为

4 mM 时，其缓蚀效率达到最大值，为 98.6%。此时 SDBS 浓度继续升高，其缓蚀效率反而降低。在其浓度为 8 mM 时，缓蚀效率降为 72.3%。其原因可能为 SDBS 在较高浓度下形成胶束，减少其在溶液中的实际活度，降低分子在金属表面的吸附量，导致缓蚀效率的降低。

### 3.3.2 交流阻抗法

图 3-10 为 P110 钢在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中加入 2 mM 2-MBI 与不同浓度的 SDBS 的极化曲线。可以看出图形为第一象限的一段圆弧。2-MBI 单独作用时，圆弧最小。当加入 0.5 mM SDBS 时，圆弧稍有增大，随着 SDBS 浓度的增加，圆弧也逐渐增大。当 SDBS 浓度达到 4 mM 时，阻抗谱达到最大，进一步增大其浓度，阻抗谱减小。其相应的电化学参数如表 3-6 所示。

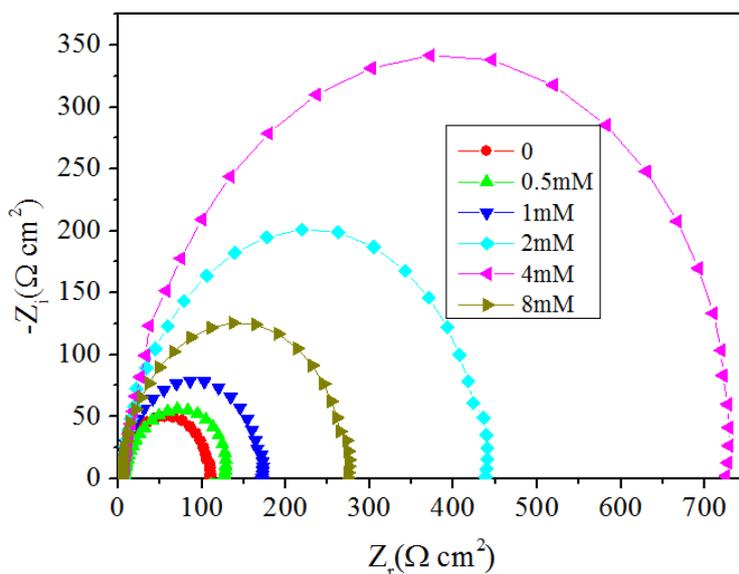


图 3-10 P110 钢在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中加入 2mM 2-MBI 与不同浓度的 SDBS 的交流阻抗谱

Fig.3-10 Electrochemical impedance plots of P110 steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing 2mM 2-MBI combined with different concentration of SDBS

从表中可以看出，相比于 2-MBI 单独作用，SDBS 加入后， $R_{ct}$  的值升高。这表明 SDBS 与 2-MBI 相似，同样可以吸附在金属表面，形成吸附膜层。随着 SDBS 浓度增加， $R_{ct}$  的值逐渐增大，缓蚀效果增强。在 SDBS 浓度为 4 mM 时，缓蚀效率达到最大。进一步升高 SDBS 浓度，缓蚀效率降低。

随着 SDBS 浓度升高，拟合得出的双电层电容  $C_{dl}$  减小，并且随着缓蚀剂浓度的增加， $C_{dl}$  的数值进一步减小。这表明随着 SDBS 浓度升高，金属表面吸附

的缓蚀剂增多。

表 3-6 P110 钢在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中加入 2mM 2-MBI 与不同浓度的 SDBS 的交流阻抗谱电化学参数

Table 3-6 Electrochemical parameters of EIS for P110 steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing 2mM 2-MBI combined with different concentration of SDBS

C <sub>SDBS</sub> (mM)	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	IE (%)
0	114.7	117	76.9
0.5	129.2	112	79.5
1	180.2	90	85.3
2	449.1	86	94.1
4	779.4	75	96.6
8	288.0	82	90.8

### 3.3.3 失重法

图 3-11 为失重法测得的 2mM 2-MBI 与不同浓度 SDBS 混合时的缓蚀效率。

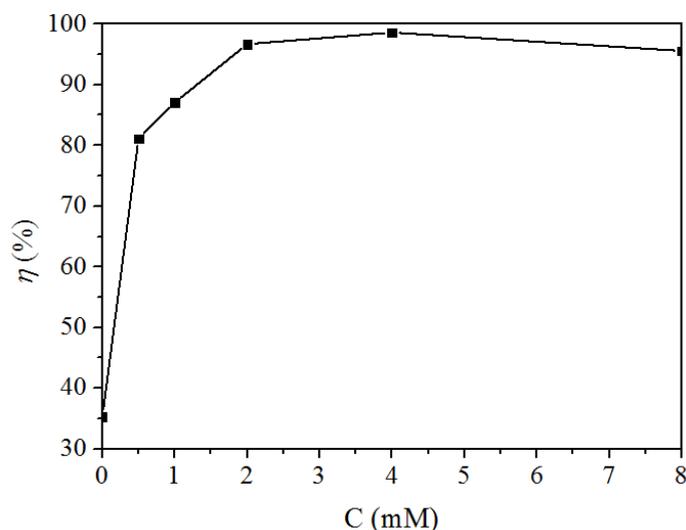


图 3-11 失重法测得 2mM 2-MBI 与不同浓度 SDBS 混合缓蚀效率

Fig.3-11 The inhibition efficiency of 2mM 2-MBI combined with of SDBS with different concentration detected byweight loss measurement

从图 3-11 中可以看出，在单独使用 2 mM 2-MBI 时，其缓蚀效率较低，为 55.7%，加入 SDBS 后，体系的缓蚀效率明显升高。在加入 5mM SDBS 时，其缓蚀效率生为 82.3%。随着 SDBS 浓度的升高，体系的缓蚀效率继续升高。在 SDBS

浓度为 4mM 时，缓蚀效率达到最大值，为 98.5%。进一步升高 SDBS 浓度，缓蚀效率反而降低。

我们计算了 SDBS 与 2-MBI 的协同系数，数计算公式如公式 3-7 所示

$$S = \frac{1-\eta_A-\eta_B+\eta_{AB}}{1-\eta_A\eta_B} \quad (3-7)$$

式中， $\eta_A$ 和 $\eta_B$ 分别为缓蚀剂 A 和缓蚀剂 B 单独使用时的缓蚀效率， $\eta_{AB}$ 为 A、B 两种缓蚀剂混合使用时的缓蚀效率（其中 A、B 缓蚀剂的浓度应与其单独使用时的浓度分别相等），s 为协同系数。当  $s>1$  时，表明体系具有协同效应， $s=1$  时，表明体系没有协同效应， $s<1$  时，表明体系有反协同效应。根据失重法所得数据，我们计算了当 2-MBI 浓度为 2 mM，SDBS 不同浓度下的协同系数，计算结果如计算两缓蚀剂的协同系数如图 3-12 所示。

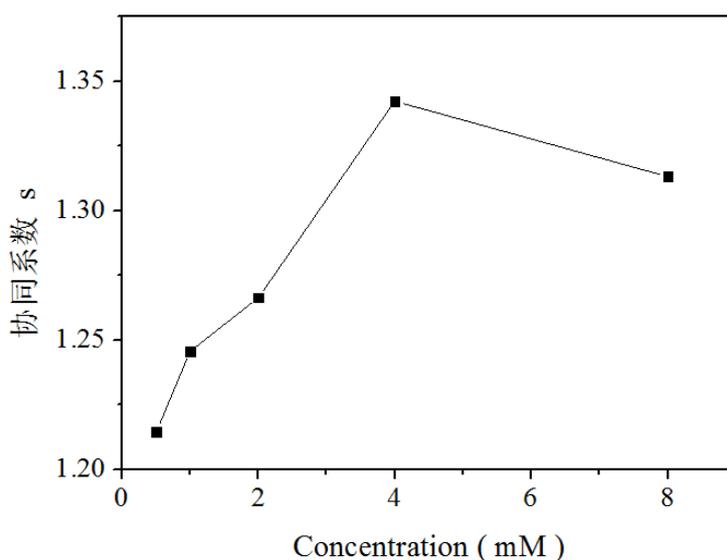


图 3-12 2mM 2-MBI 与不同浓度 SDBS 混合时的协同系数

Fig.3-12 Synergism parameter s for 2mM 2-MBI combined with of SDBS with different concentration

从图中可以看出在 SDBS 浓度为 0.5 mM 时，二者的协同系数为 1.21，即在 SDBS 浓度较低时，其与 2-MBI 在对 P110 钢在  $H_2SO_4$  中的缓蚀作用存在协同效应。随着 SDBS 浓度逐渐升高，二者的协同系数逐渐升高，在 SDBS 浓度为 1 mM、2 mM 时、其协同系数分别为 1.25、1.27。在 SDBS 浓度为 4 mM 时，二者的协同系数达到最大值，为 1.34。继续增加 SDBS 浓度，协同系数出现降低，在其浓度为 8 mM 时，协同系数降为 1.31。

### 3.3.4 小结

通过不同的实验方法所得结果可以看出，在 2 mM 2-MBI 中加入不同浓度的 SDBS 可以提高缓蚀剂在金属表面的吸附量，增强缓蚀剂体系对 P110 钢在  $H_2SO_4$  中腐蚀的抑制，提高体系的缓蚀效率。SDBS 浓度对缓蚀剂体系的缓蚀效率有着明显的影响。在 SDBS 浓度较低时，随着其浓度的升高，体系的缓蚀效率也逐渐升高，在其浓度为 4 mM 时达到最大值，进一步升高 SDBS 浓度，体系的缓蚀效率降低，但仍高于 2-MBI 单独作用的缓蚀效率。

通过计算 2-MBI 与 SDBS 的协同系数可知，SDBS 在不同浓度条件下，与 2-MBI 均存在协同效应。在 SDBS 浓度较低时，随着其浓度升高，协同效果也逐渐升高。在 SDBS 浓度为 4 mM 时，协同系数达到最大值，表明此时二者协同效果最好。继续增加 SDBS 浓度，二者的协同效果降低。

## 3.4 本章结论

(1) 从分析可以得出，当 2-MBI 单独使用时，其可以吸附在金属表面，形成多层吸附膜，抑制腐蚀的发生。随着 2-MBI 浓度逐渐升高，其在表面的吸附膜厚度增大，缓蚀效率逐渐升高，在其浓度到达 4 mM 之后，缓蚀剂在金属表面形成饱和吸附，继续增加浓度，缓蚀效率变化不大。

(2) 在 SDBS 单独加入时，同样可以在金属表面进行吸附，降低  $H_2SO_4$  对 P110 钢的腐蚀速度，但是其缓蚀效率明显低于 2-MBI。随着其浓度的升高，其缓蚀效率逐渐升高，在 4mM 时达到最大值，继续增加 SDBS 浓度，其缓蚀效率降低。

(3) 我们考察了在 2 mM 2-MBI 中加入不同浓度的 SDBS 时的协同效果，研究结果表面两者之间具有良好的协同效果，可以明显提高复配体系的缓蚀效率。在 SDBS 浓度较低时，随着其浓度的升高，体系的缓蚀效率也逐渐升高，在其浓度为 4 mM 时达到最大值；进一步升高 SDBS 浓度，体系的缓蚀效率降低，但仍高于 2-MBI 单独作用的缓蚀效率。

## 第四章 2-MBI 与 SDBS 协同缓蚀机理的分子动力学模拟研究

### 4.1 引言

作为研究缓蚀剂协同作用的最主要的手段，实验研究已经逐渐发展成熟，取得了丰富的成果，给人们认识缓蚀剂的协同机理等提供了条件。但由于实验方法本身所具有的缺陷，大部分实验只能测量宏观参量，不能深入地解释缓蚀剂分子间以及缓蚀剂分子与金属表面间的微观作用过程，因此，基于实验所推测的协同机理需要得到验证。

计算机模拟技术的发展为从微观角度研究解释缓蚀剂的作用机制提供的一条新思路。研究人员将量子化学方法以及分子动力学方法应用于缓蚀剂研究，从微观角度更直观地描述并解释了缓蚀剂的作用过程和机理，并且研究结果能够较好地解释实验结果。在协同方面的研究中，计算机模拟技术的应用更为广泛，人们将蒙特卡洛方法、分子动力学等方法应用于协同机理与协同过程的研究，同样对协同作用作出了微观的描述和解释，为人们更深一步地理解协同提供了可能。

本章以 2-MBI 和 SDBS 为研究对象，从在金属表面动态吸附的角度研究二者在硫酸条件下吸附成膜情况，通过吸附过程以及吸附后缓蚀剂膜的结构分析了缓蚀效率的变化，并合理解释了两者协同吸附的机理。

### 4.2 模型构建与模拟细节

**金属表面的构建：**在酸性环境中，溶液中的阴离子会优先吸附在金属表面，从而使金属表面带负电<sup>[53-57]</sup>。本文研究的是金属铁在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的腐蚀与缓蚀行为，所建立的吸附有  $\text{SO}_4^{2-}$  的铁表面如图 4-1 所示。其构建过程为：

首先运用 Accelrys 公司开发的 Materials Studio 软件包构建 Fe 晶胞，其晶格参数为  $a=b=c=2.8664 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ，其次将 Fe 晶胞沿着(001)面进行切割，其表面厚度为 3 层，利用表面构建模块构建一个表面  $12 \times 12$  个 Fe 原子的表面，其表面大小为  $x = y = 34.40 \text{ \AA}$ ，最后在表面嵌入  $\text{SO}_4^{2-}$  粒子，如图 4-1 所示。

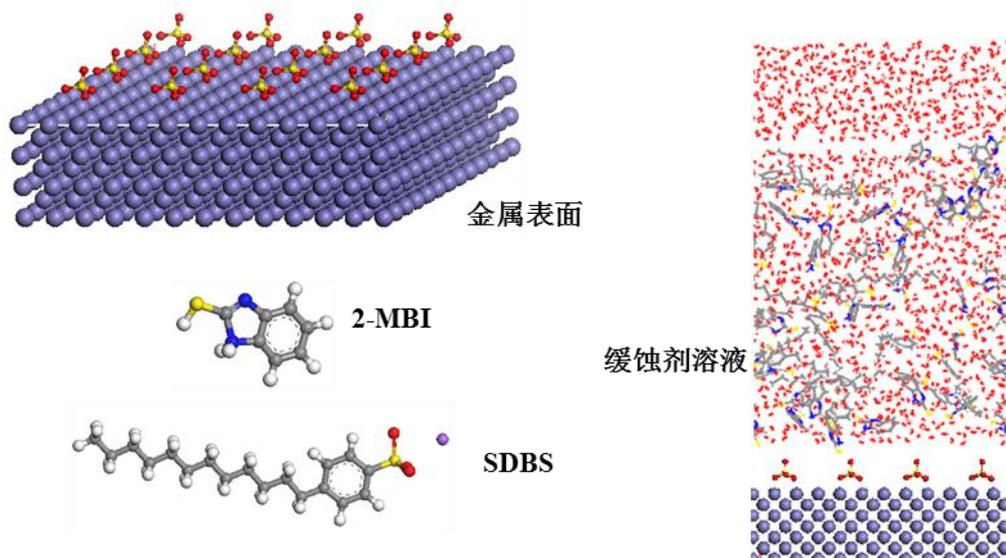


图 4-1 模型各组分及初始构型

Fig.4-1 Simulation model of constituents and initial configuration

**中间层分子的构建：**在酸性环境中，2-MBI 缓蚀剂分子以质子化形式存在于溶液中而 SDBS 则在水溶液中电离，缓蚀剂分子结构如图 4-1 所示。采用 Materials Studio 软件包中的 Amorphous Cell 模块构建缓蚀剂分子在溶液中随机分布的无定形结构，中间层包含有不同数目缓蚀剂分子和 1500 个水分子，溶液层的 X、Y 方向大小与金属表面相同；同时，为使体系电荷平衡，在溶液层中加入补偿离子（Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>）。

**吸附模型的构建：**利用 Materials Studio 软件包中的 Build layer 命令建立吸附模型，底层为 Fe (001)表面，中间层为缓蚀剂分子溶液，最上层为 80Å 的真空层，其模型图如图 4-1 所示。

**模拟细节：**

计算过程中由于金属表面原子震动十分微小，对吸附结构影响不大，因而在模拟中固定了所有的金属原子。模拟中采用 COMPASS 力场<sup>[58]</sup>，选择正则系综（NVT）<sup>[59]</sup>进行分子动力学模拟，模拟温度固定为 298K，缓蚀剂分子在金属界面的吸附体系温度控制采用 Andersen 恒温器。使用 Maxwell-Boltzmann 分布随机产生模拟体系中的各分子的起始运动速度。范德瓦尔斯势能计算采用 Atom Based，库仑相互作用势能采用 Ewald 计算。截断半径选取为 10 Å，时间步长为 1 fs，模拟总时间为 2 ns，每隔 1000 fs 输出一次构型。

### 4.3 结果与讨论

在酸性溶液中，由于金属表面对缓蚀剂的吸附作用，缓蚀剂分子能够在溶液中发生扩散并在金属表面形成吸附膜。下面我将从缓蚀剂分子的吸附构型以及水分子的吸附形态说明缓蚀剂分子在金属表面的吸附成膜机制；进一步分析浓度导致缓蚀剂膜构型差异的原因，最后考察协同对缓蚀剂吸附膜构型的影响，明确协同对缓蚀性能的影响机理。

#### 4.3.1 2-MBI 单独吸附

##### 4.3.1.1 吸附过程

缓蚀剂在溶液中经历扩散过程，最终吸附到金属表面，其吸附过程通过提取不同模拟时间的构型进行了反映，结果如图 4-2 所示。从图中可以看出，缓蚀剂 2-MBI 分子在 0 ps 时，随机分布在溶液中，呈现出无规律的状态。随着模拟的进行，在 100 ps 时，离表面比较近的缓蚀剂分子在电场力作用下吸附在金属表面上；而离金属表面较远的缓蚀剂分子则受金属表面影响较小，仍然在水相中自由扩散；随着模拟时间增加，离表面较远的缓蚀剂分子在电场力作用下逐渐向表面移动并吸附到金属表面，形成稳定的膜结构，此时仍有个别缓蚀剂未在金属表面吸附，而分散在水相中。

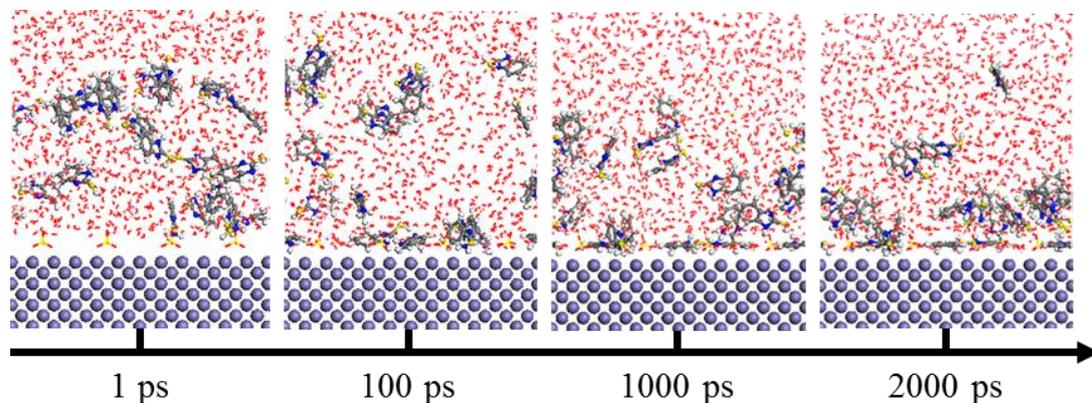


图 4-2 2-MBI 在金属表面吸附构型随模拟时间变化图

Fig.4-2 Snapshots of 2-MBI on metal surface at different simulation time

##### 4.3.1.2 2-MBI 在金属表面吸附构型分析

上一部分分析了缓蚀剂分子在金属表面的吸附过程，这一部分主要从缓蚀剂在金属表面的吸附构型来分析缓蚀剂分子在金属表面的吸附成膜机制。

从图 4-3 为最终吸附构型中 2-MBI 的吸附形态。从图中可以看出，缓蚀剂 2-MBI 在金属表面有两层吸附结构：（1）第一层水平吸附，这是因为缓蚀剂分子带正电，带负电

的金属表面的促进了其吸附，而且缓蚀剂分子水平吸附可以使其范德华力最大，达到稳定吸附构型；（2）第二层为垂直吸附，一部分缓蚀剂分子中的杂原子 N、S 具有较高的电负性，与 Fe 表面原子容易形成配位键，从而促使缓蚀剂分子通过 N、S 杂原子吸附在金属表面；另一部分由于空间位阻效应，无法直接吸附在金属表面，而是吸附在水平吸附的 2-MBI 分子上。因此 2-MBI 的缓蚀机理可能有两种：（1）覆盖活性位点，缓蚀剂分子整体或者其部分原子与金属表面紧密吸附，覆盖了腐蚀反应的活性位点，使其无法接触到腐蚀粒子与水分子，降低了腐蚀速度；（2）保护膜的形成，第一层以及第二层缓蚀剂吸附膜的形成，可以阻碍腐蚀粒子向金属表面迁移，从而起到隔绝腐蚀环境的作用，降低了腐蚀速度。

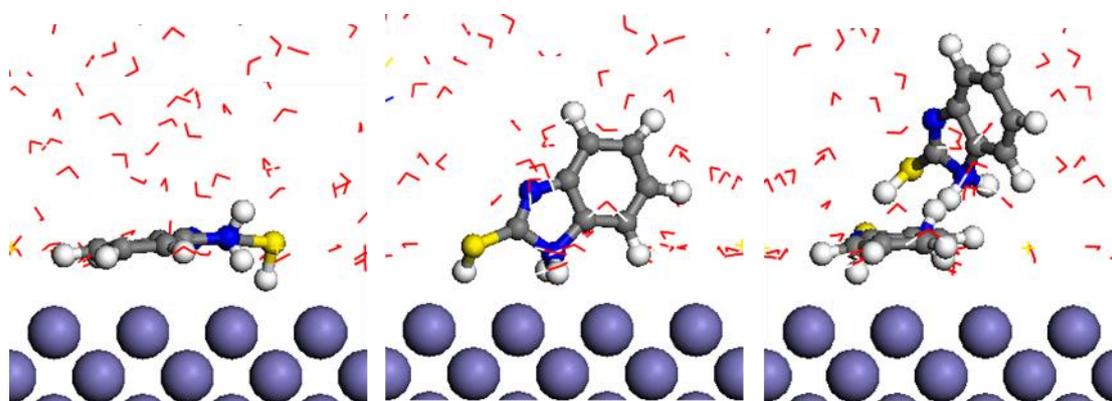


图 4-3 2-MBI 不同吸附形态

Fig.4-3 Configuration of 2-MBI adsorbed on metal surface

#### 4.3.1.3 不同浓度对缓蚀剂 2-MBI 在金属表面吸附的影响

在本部分，主要研究浓度对缓蚀剂 2-MBI 在金属表面吸附行为的影响，利用最终吸附构型、密度分布曲线、扩散系数、吸附能等参量来揭示影响机制。

图 4-4 所示为不同缓蚀剂在不同浓度下（缓蚀剂分子个数分别为 10、20、30、40）在金属表面的最终吸附构型。从图中可以看出，在缓蚀剂浓度较低时（ $N=10$ ），2-MBI 倾向于垂直吸附在 Fe 表面，由于其分子个数较少，只能覆盖一部分金属，金属表面仍吸附有大量的水分子。当缓蚀剂浓度为 20 时，有部分缓蚀剂分子水平吸附在 Fe 表面，形成第一吸附层，同时有部分缓蚀剂形成了第二吸附层，虽然第一第二吸附层减少了直接吸附在金属表面的水分子数量，当时金属表面并没有完全被覆盖，仍存在水分子通道。当 2-MBI 的浓度增加到 30 时，第一吸附层和第二吸附层都变得更加致密，Fe 表面的水分子吸附量进一步减少，此时吸附到 Fe 表面的缓蚀剂接近饱和。继续增加 2-MBI 浓度

至 40 时，增多的缓蚀剂分子无法继续在 Fe 表面继续吸附，而是呈游离态，分散在溶液中。

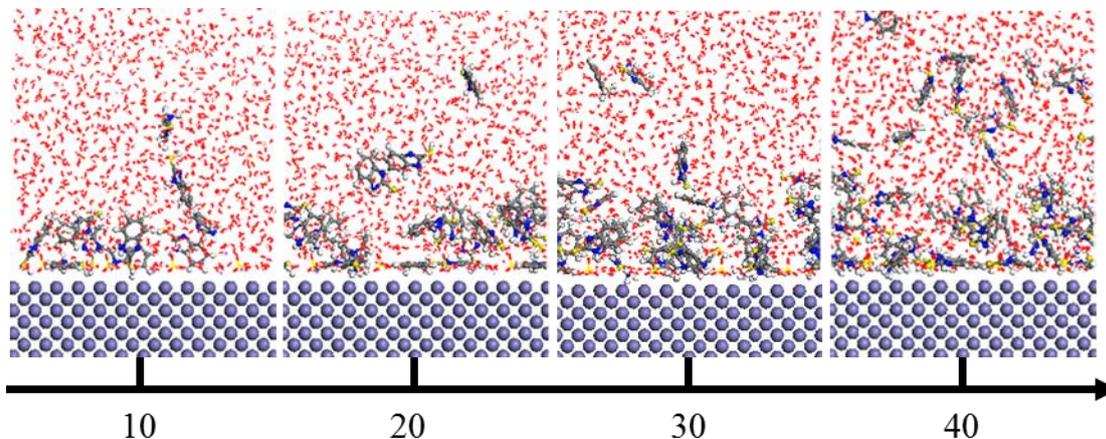


图 4-4 不同浓度 2-MBI 在金属表面最终吸附形态

Fig.4-4 Final snapshots of 2-MBI on metal surface at different concentration

从不同浓度下 2-MBI 在金属表面的吸附构型可以看出，随着缓蚀剂浓度的增加，缓蚀剂分子在金属表面聚集、吸附，形成缓蚀剂膜。在缓蚀剂已到达较高浓度后，缓蚀剂浓度进一步增大，多余的缓蚀剂分子会分散在水相中，而对表面的缓蚀剂膜影响并不大。

为了深入分析在不同浓度时，缓蚀剂在金属表面的吸附行为，我们对提取率 Z 方向缓蚀剂的浓度分布曲线。如图 4-5 所示。

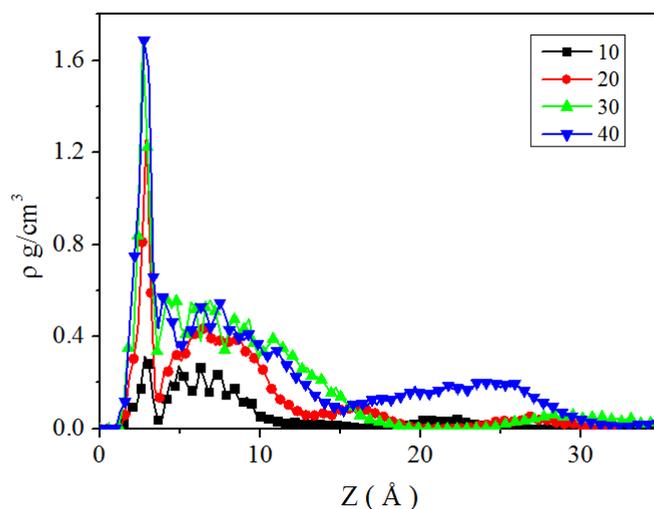


图 4-5 不同浓度 2-MBI 在金属表面密度分布

Fig.4-5 Density profiles for 2-MBI on metal surface at different concentration

从图 4-5 中可以看出，缓蚀剂在 3 Å 左右的位置有一个明显的峰值，这个峰值即代表第一吸附层的缓蚀剂分布，当缓蚀剂浓度为 10 时，其峰值很低，表明此时水平吸附

的缓蚀剂个数很少。随着缓蚀剂浓度增加，第一峰的峰值也随之上升，表明缓蚀剂浓度的升高促进了 2-MBI 在金属表面的吸附形成了更为致密的第一层缓蚀剂膜。在离第一峰位稍远处，2-MBI 浓度形成了一个鼓包，表明形成了第二吸附层。与第一吸附层的变化规律相似，随着 2-MBI 浓度的升高，鼓包的高度也随之增加，且鼓包的宽度也逐渐增加，表明随着缓蚀剂浓度增加，第二吸附层的致密度增加，吸附层厚度同时增加。在缓蚀剂浓度为 40 时，在远离表面处形成了第二个鼓包，表明有部分 2-MBI 分子没有吸附在金属表面，而是分散在溶液中。

#### 不同浓度下缓蚀剂的缓蚀机理

由上面分析可以看出，在不同浓度下缓蚀剂的吸附构型差别较大，必然会对其缓蚀效率产生影响，下面我们就分析了不同浓度下的缓蚀机理。

本部分将从吸附角度研究 2-MBI 的缓蚀性能，从缓蚀剂驱替水分子能力、缓蚀剂膜对水分子的限制能力以及缓蚀剂膜的吸附强度和稳定性解释吸附缓蚀机理。

##### (1) 驱替 Fe 表面水分子能力

当金属与水溶液接触时，溶液中的水分子会吸附在金属表面，从而使金属直接处于液相环境，易于发生腐蚀现象。在加入缓蚀剂的体系中，缓蚀剂分子会在金属表面进行吸附，与水分子发生竞争吸附，驱替部分金属表面吸附的水分子，将金属表面与液相环境隔绝开，从而抑制腐蚀的发生。因此，缓蚀剂驱替金属表面水分子的能力是影响其缓蚀能力的重要因素。

图 4-6 为不同 2-MBI 浓度下水分子的密度分布曲线。从图中可以看出，在距离表面约  $2.4\text{\AA}$  处存在一个明显的波峰，该峰值明显高于体相中水分子密度，这表明有部分水分子紧密吸附在金属表面，形成一层水膜。缓蚀剂的加入使得此波峰的峰值降低，且缓蚀剂浓度越高，峰值越低。这表明缓蚀剂吸附在金属表面，驱替了表面的水分子，从而降低其密度。缓蚀剂浓度越高，缓蚀剂在金属表面吸附量越大，在金属表面吸附的水分子数量越少。在离表面稍远处，即  $5\sim 10\text{\AA}$  范围内，随着缓蚀剂浓度的升高，水分子的密度值逐渐减小。这表明缓蚀剂在此处形成第二吸附层，随着缓蚀剂浓度升高吸附膜逐渐致密，缓蚀效率提高。

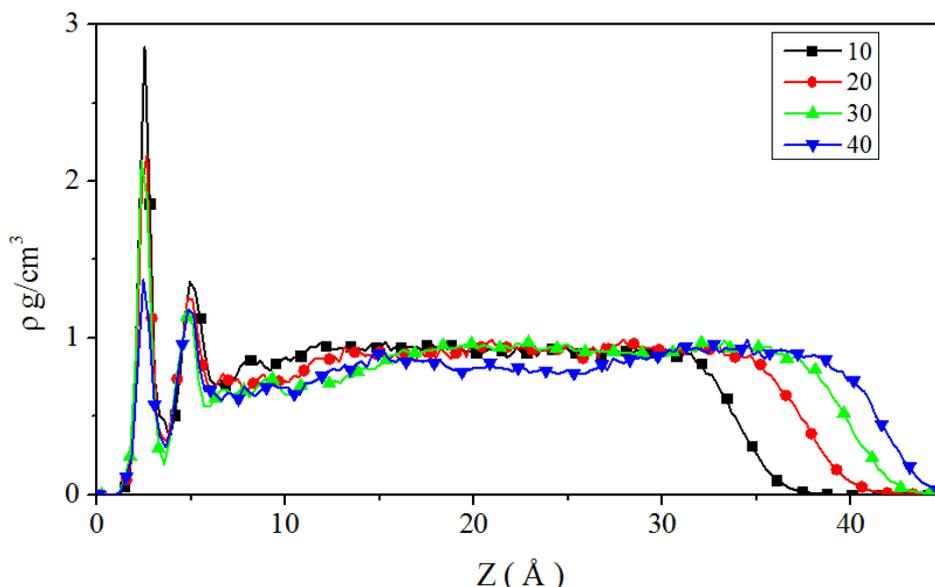


图 4-6 不同浓度 2-MBI 时水分子在金属表面密度分布

Fig.4-6 Density profiles for H<sub>2</sub>O on metal surface at different concentration of 2-MBI

(2) 缓蚀剂膜对水分子的限制能力

从理论上来说，如果缓蚀剂在金属表面形成致密度很高的缓蚀剂膜，将有可能完全隔绝腐蚀介质与金属表面的接触，从而将金属腐蚀完全抑制。但是，实际中形成的缓蚀剂膜致密度不会达到理想的程度，腐蚀粒子可以穿过缓蚀剂膜与金属表面接触从而引起腐蚀，同时腐蚀后的产物也可以穿出缓蚀剂膜而促进腐蚀的进一步发展。因此，研究腐蚀粒子在缓蚀剂膜中的扩散可以用来表征缓蚀剂膜抑制腐蚀的能力。这里我们分析了水的均方位移（Mean Square Displacement，简称 MSD）<sup>[60, 61]</sup>，水在腐蚀中起到运移腐蚀粒子和腐蚀产物的作用，其运移快慢可以有效表征腐蚀能力的大小。均方位移的原理为：

$$MSD = \left\langle [R_i(t) - R_i(0)]^2 \right\rangle \quad (4-1)$$

其中  $R_i(t)$  为第  $i$  个粒子在时间  $t$  时的位置， $R_i(0)$  为第  $i$  个分子在初始时的位置。MSD 曲线斜率的大小可以反映离子运动的快慢。腐蚀介质粒子的均方位移曲线的斜率可反映粒子在缓蚀剂膜中运动迁移的快慢，曲线越陡，其迁移越快，相反曲线越平缓，则表示其迁移越慢。

从最终的模拟构型图以及水分子的密度分布图 4-6 可以看出，模型中的水分子可以分为三层进行考察，第一层为水在金属表面的紧密吸附层，第二层为缓蚀剂膜中的水分子，第三层为体相中的水分子。图 4-7 所示为 2-MBI 个数为 20 时，不同层的水分子在模拟的最后 100ps 中的 MSD 曲线。从图中可以看出，三条曲线的斜率有明显的差异。

第一层水分子 MSD 曲线斜率最小，接近于零，说明该层水分子的迁移能力非常弱，水分子被紧紧吸附在金属表面，几乎不发生扩散。相比之下，缓蚀剂膜中的水分子所对应的曲线斜率较大，说明具有一定的运输腐蚀粒子的能力。而相对于体相中的水分子而言，缓蚀剂膜中水分子的扩散能力又明显偏弱，说明缓蚀剂吸附在金属表面，可以降低缓蚀剂膜中水分子的扩散速度，从而起到缓蚀的作用。

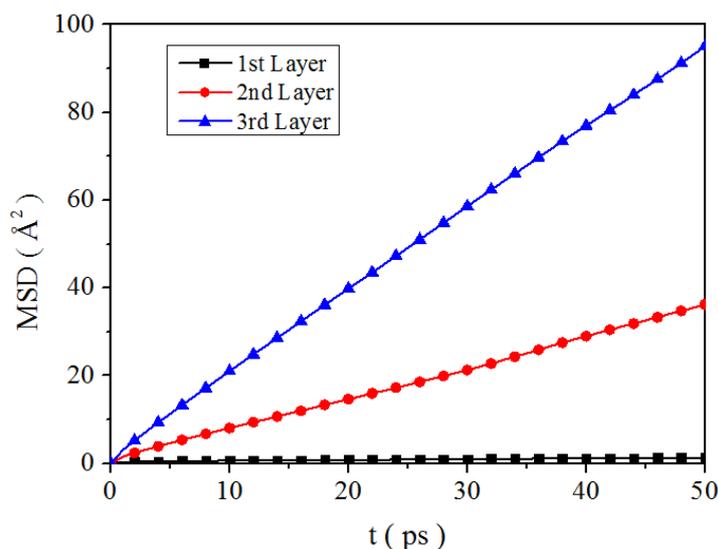


图 4-7 金属表面不同水层扩散 MSD 曲线

Fig.4-7 MSD of water molecules at different layers

从以上分析可知，缓蚀剂吸附在金属表面，驱替其表面的水分子，从而起到缓蚀作用。但是缓蚀剂并不能完全驱替金属表面的水分子，其在金属表面吸附后，金属表面仍有少量的水分子存在。然而由于表面非常强的束缚作用，这层水分子的扩散能力非常弱，因此，这层束缚水无法参与腐蚀粒子及腐蚀产物的运移，对腐蚀贡献度很小。然而，缓蚀剂膜中的水分子有一定的扩散能力，水分子可以在缓蚀剂膜中形成水分子通道，腐蚀粒子及腐蚀产物可以随水分子通过这些通道进行交换。因此，缓蚀剂膜中水分子迁移速率越小，则腐蚀粒子与金属表面的粒子交换率越低，腐蚀速率也就越慢。下面我们主要考察不同 2-MBI 浓度下缓蚀剂膜中的水分子扩散能力。

图 4-8 所示给出了不同 2-MBI 浓度下，缓蚀剂膜中水分子的 MSD 曲线。

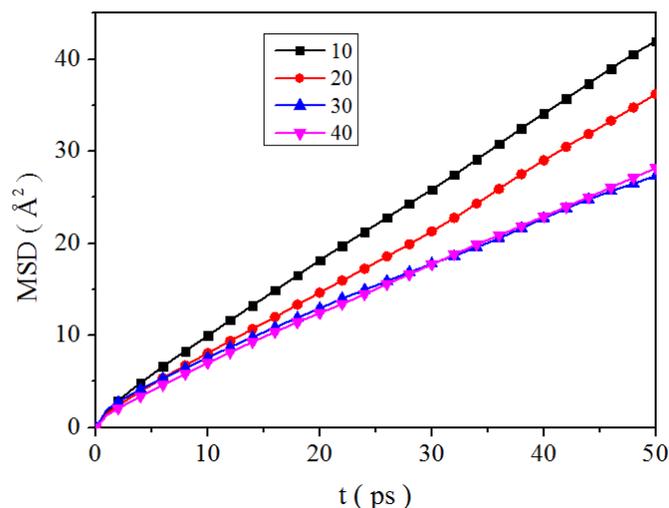


图 4-8 不同 2-MBI 时缓蚀剂膜中水层扩散 MSD 曲线

Fig.4-8 MSD of water molecules in inhibitor films with different concentration of 2-MBI

图中各曲线其对应不同的扩散系数，按 2-MBI 浓度从低到高，相应的水分子扩散系数分别为  $1.37 \times 10^{-9}$ ,  $1.20 \times 10^{-9}$ ,  $0.91 \times 10^{-9}$ ,  $0.94 \times 10^{-9} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ 。从计算结果可知，所有缓蚀剂膜中的水分子扩散系数都明显小于体相中水分子的扩散系数  $2.39 \times 10^{-9} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ ，表明缓蚀剂膜的存在可以有效抑制水分子的扩散；其次，随着缓蚀剂浓度的增加，缓蚀剂膜中水分子扩散系数逐渐减小，这表明提高缓蚀剂浓度可以增强其缓蚀性能。

### (3) 缓蚀剂膜的吸附强度及稳定性

以上的分析表明，水分子在金属表面的分布以及其扩散能力，对不同浓度下 2-MBI 的缓蚀能力有着重要影响。同样，缓蚀剂吸附膜的性能对缓蚀能力也有重要的作用。缓蚀剂膜的稳定性差则导致缓蚀性能下降。这里我们通过考察缓蚀剂膜吸附强度以及自扩散性对其稳定性进行了评价。缓蚀剂与表面的相互作用能可以用来表征缓蚀剂膜的吸附强度，相互作用能可以用以下公式计算：

$$E_{inhibitor/surface} = E_{total} - (E_{inhibitor} + E_{surface}) \quad (4-2)$$

式中  $E_{inhibitor/surface}$  表征相互作用能； $E_{inhibitor}$  和  $E_{surface}$  分别被用来表征缓蚀剂分子和独立金属表面所具有的能量； $E_{total}$  指整个体系所具有的总能量；同时，相互作用能中来自范德瓦尔斯相互作用能  $E_{vdw}$  及静电相互作用能  $E_{ele}$  也被计算，用以说明缓蚀剂分子与金属表面作用的方式，所计算的相互作用能列在表 4-1 中。

表 4-1 不同浓度 2-MBI 与金属表面相互作用能

Table 4-1 Interaction energy between 2-MBI and metal surface

Inhibitor Concentration (N)	10	20	30	40
$E_{total}$ (kJ/mol)	-10033	-18812	-34683	-34970.5
$E_{vdw}$ (kJ/mol)	-166.59	-370.246	-457.075	-623.967
$E_{elec}$ (kJ/mol)	-9866.41	-18441.7	-34225.9	-34346.5

在不同浓度条件下，表中所有的相互作用能均为负值，表明缓蚀剂分子与金属表面间存在相互吸引力。随着缓蚀剂浓度增大，缓蚀剂分子与表面的相互作用能的绝对值逐渐增大，从而使缓蚀剂膜吸附更稳定。缓蚀剂的吸附强度与缓蚀剂的缓蚀效率密切相关，一般而言，缓蚀剂膜的吸附强度越大，缓蚀效率越高。因此，从缓蚀剂吸附角度来分析，提高缓蚀剂浓度有助于提高缓蚀效率。

缓蚀剂膜的自扩散系数可以衡量缓蚀剂膜在金属表面的稳定性，其自扩散系数越大，表明缓蚀剂的运动越剧烈，从而会使缓蚀剂膜形成较多的孔隙。孔隙的形成会破坏膜的整体性，为水分子等腐蚀粒子的流动提供通道，加速腐蚀粒子在膜中的扩散，进而降低其缓蚀效率。

我们计算了不同浓度下 2-MBI 的自扩散系数分别为  $3.21 \times 10^{-11}$ 、 $2.74 \times 10^{-11}$ 、 $1.86 \times 10^{-11}$ 、 $1.81 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  计算结果表明，随着缓蚀剂浓度的增加，缓蚀剂膜在金属表面的自扩散系数逐渐减小。从缓蚀剂膜自扩散的角度来看，缓蚀剂在高浓度下具有更好的缓蚀效果。

综合以上对金属表面的水层以及关于缓蚀剂 2-MBI 吸附膜稳定性的分析可知，随着缓蚀剂浓度的增加，缓蚀剂的缓蚀效率逐渐提高。高浓度下缓蚀剂 2-MBI 具有较高的缓蚀性能，主要取决于以下三个因素：（1）更多的 2-MBI 分子在金属表面紧密吸附，减少了水分子在金属表面的吸附；（2）缓蚀剂膜对水分子等腐蚀粒子的扩散能力抑制增强，降低了腐蚀粒子及腐蚀产物的交换速率，降低了腐蚀速度；（3）提高了缓蚀剂膜本身的吸附强度及稳定性。

通过考察浓度对缓蚀剂 2-MBI 在金属表面吸附行为的影响，可以得到随着浓度变化，缓蚀效率与缓蚀剂吸附成膜之间的关系：当缓蚀剂浓度较低时，缓蚀剂分子倾向于

垂直吸附在金属表面，此时的缓蚀剂膜比较稀疏，不能完全覆盖金属表面，缓蚀效率较低；升高缓蚀剂浓度，2-MBI 在金属表面的吸附膜变地致密，且有部分缓蚀剂分子水平吸附在金属表面，形成第一吸附层，对表面的覆盖度增强，缓蚀效率升高，此时第二吸附层仍比较稀疏；进一步增加 2-MBI 浓度，第一和第二吸附层的吸附量增加，吸附膜变得更加致密，缓蚀效率得到进一步提高；继续增加 2-MBI 浓度时，由于金属表面吸附的缓蚀剂分子已达到饱和状态，多余的缓蚀剂分子无法继续在金属表面继续吸附，而是分散在水相中，继续增加缓蚀剂浓度对缓蚀效率的影响不大。

#### 4.3.2 SDBS 单独吸附

##### 4.3.2.1 SDBS 吸附过程

图 4-9 给出了 SDBS 单独使用时，其吸附构型随模拟时间变化情况。

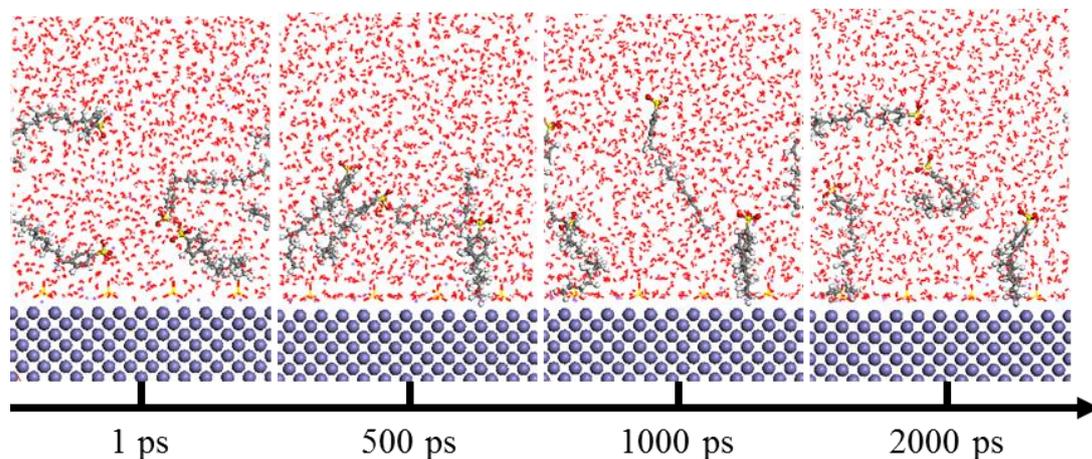


图 4-9 2-MBI 与 SDBS 协同使用时在金属表面吸附构型随模拟时间变化图

Fig.4-9 Snapshots of 2-MBI and SDBS on metal surface at different simulation time

从 4-9 图中可以看出，在模拟时间为 0 ps 时，缓蚀剂分子 SDBS 随机分布在水相中；随着模拟时间的增加，到 500 ps 时，缓蚀剂分子整体上呈现向金属表面迁移的现象，个别 SDBS 分子已经吸附在金属表面；模拟时间进一步增加，已吸附的 SDBS 分子基本保持不变，未吸附的分子反而出现了远离表面的现象；在模拟的最后，即 2000 ps 时，离散的 SDBS 分子更加远离金属表面，而已吸附的分子仍保持稳定的吸附状态。

##### 4.3.2.2 SDBS 在金属表面的吸附构型分析

从上一部分的分析可以看出，在 SDBS 单独作用时，其并不能在金属表面形成有一定致密度的吸附膜，而是倾向于分散在溶液中，只有个别缓蚀剂分子吸附在金属表面。

在这一部分，主要分析吸附态的 SDBS 在金属表面的具体构型，如图 4-11 所示。

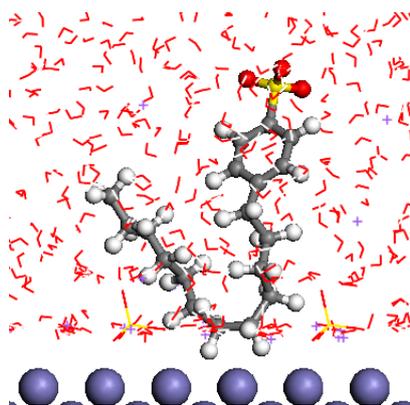


图 4-10 SDBS 在金属表面的吸附构型

Fig.4-10 Adsorption configuration of SDBS on metal surface

上图为铁表面呈吸附态的 SDBS 分子的最终吸附构型。从图中可以看出，缓蚀剂分子通过尾链的一部分吸附在金属表面，而磺酸根远离金属表面插入水相中。从缓蚀剂的最终吸附形态可以推测出可能的腐蚀机理。缓蚀剂 SDBS 与表面的相互作用主要为两种：

(1) 范德华作用，SDBS 有着较大的分子量，而且尾链较长，当尾链与金属表面相聚较近时，在范德华力作用下，SDBS 会吸附在金属表面；(2) 静电相互作用，SDBS 的苯磺酸根带负电，Fe 表面由于特殊吸附了  $\text{SO}_4^{2-}$  离子，同样带有负电，双方的静电斥力导致苯磺酸根远离 Fe 表面，从而导致 SDBS 分子不易在 Fe 表面吸附。因此，SDBS 的吸附过程为：SDBS 在溶液中均匀分布，受到金属表面原子对其的范德华力吸引，而向金属表面运动。在 SDBS 向表面移动过程中，有的分子因其尾链与表面距离很小，从而通过范德华力吸附在金属表面。其他分子由于受到的库仑斥力力增强，使苯磺酸根向远离表面的方向运动。SDBS 在范德华力和库仑力的同时作用下，无法进一步在金属表面吸附，通过热运动在溶液中分散。

#### 4.3.2.3 不同浓度对 SDBS 在金属表面吸附构型的影响

在这一部分，通过构型图来考察 SDBS 浓度对其在 Fe 表面吸附形态的影响。图 4-11 为 SDBS 在不同浓度条件（2、4、6、8）下在金属表面的最终构型图。

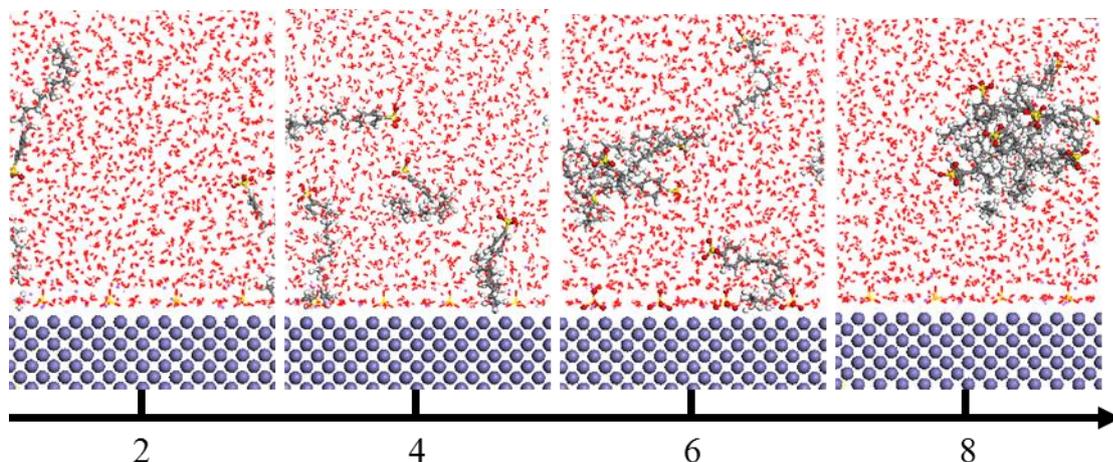


图 4-11 不同浓度 SDBS 在金属表面最终吸附形态

Fig.4-11 Final snapshots of SDBS on metal surface at different concentration

从图中可以看出，在 SDBS 个数为 2 时，有一个分子通过尾链竖直吸附在金属表面，而另一个分子分散在溶液中。当缓蚀剂个数为 4 时，吸附的 SDBS 分子个数变为 2 个，表明升高 SDBS 的浓度有助于其在 Fe 表面进行吸附，从而提高其缓蚀效率。进一步增加 SDBS 浓度，当其分子个数变为 8 个时，SDBS 分子在溶液中聚集成胶束，而不在 Fe 表面进行吸附，这表明在 SDBS 浓度较高时，继续升高其浓度，会导致其在金属表面的吸附量减小，从而降低其缓蚀效率。这与实验结果相符。

从以上分析可以看出，SDBS 在金属表面的吸附量较小，低浓度时增加其浓度，有助于提高其在 Fe 表面的吸附量，但不能形成致密的缓蚀剂吸附膜，其驱替金属表面水分子能力，以及抑制金属表面水分子扩散的能力都较弱，因此 SDBS 的缓蚀效率偏低。这与实验结果一直，实验上在其浓度为 4 mM 时，其缓蚀效率仅为 28.8%。

SDBS 与 2-MBI 的吸附构型及缓蚀效率都有着明显的差异。2-MBI 可以在 Fe 表面形成致密的吸附膜，而 SDBS 不可以在 Fe 表面形成膜结构，导致 2-MBI 的缓蚀效率明显高于 SDBS 的缓蚀效率，因此当二者协同使用时，2-MBI 应作为主要的缓蚀剂，而 SDBS 作为助剂，增强体系的缓蚀效率。

### 4.3.3 2-MBI 与 SDBS 协同吸附

#### 4.3.3.1 协同吸附过程

为确保不同体系的模型具有可比性，在本部分研究中，所有模型中的缓蚀剂总数，即 SDBS 和 2-MBI 的和，保持不变，均为 40 个。图 4-12 为 2-MBI 与 SDBS 协同使用时缓蚀剂分子随模拟时间变化在金属表面的吸附构型图。其中 2-MBI 与 SDBS 分子个数分别为 36 和 4。

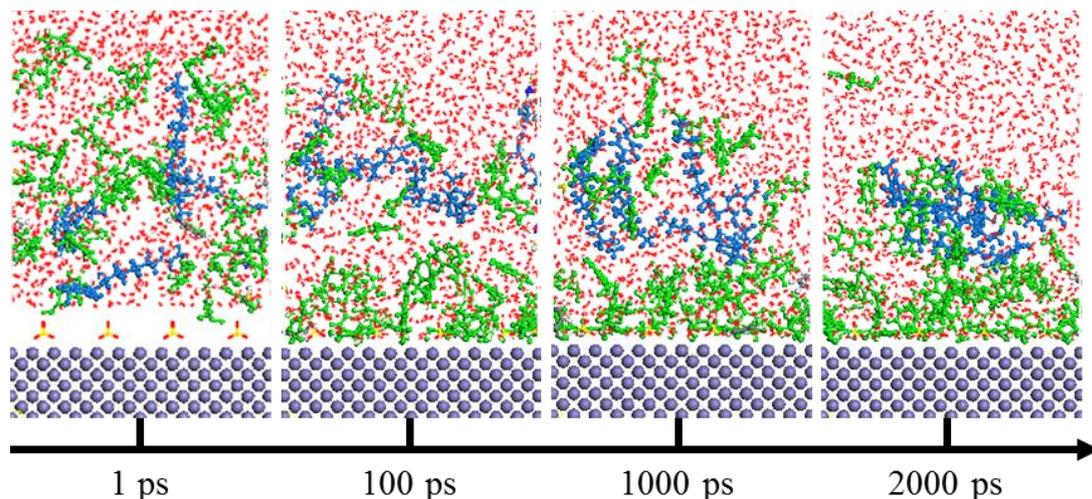


图 4-12 SDBS 与 2-MBI 在金属表面的最终吸附形态:其中 2-MBI（绿色）、SDBS（蓝色）

Fig.4-12 Final snapshots of SDBS 2-MBI on metal surface: 2-MBI (green)、SDBS (blue)

从图中可以看出，在模拟时间为 0 ps 时，缓蚀剂分子 SDBS 与 2-MBI 混合、均匀、无序地分布在溶液中，随着模拟进行，在 100 ps 时已有部分 2-MBI 分子吸附在金属表面，而 SDBS 分子却远离表面，在距表面较远的溶液中无序分布；随着模拟进行，2-MBI 在表面的吸附量逐渐增多，其致密度也逐渐提高，形成与其单独吸附时相似的两层吸附膜结构，而分散在溶液中的 SDBS 开始向表面运动；随着模拟时间的进一步增加，SDBS 与离散的 2-MBI 分子共同吸附在 2-MBI 的吸附膜上共同形成第三吸附层，此时在溶液中几乎没有分散的缓蚀剂。

#### 4.3.3.2 协同吸附的吸附构型分析

为了进一步研究两种缓蚀剂的吸附构型，下面对两缓蚀剂在金属表面的浓度分布曲线进行了分析，如图 4-13 所示。

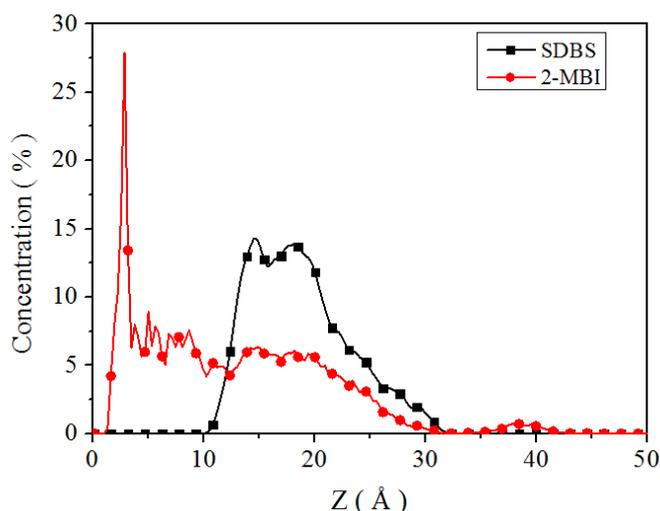


图 4-13 2-MBI 与 SDBS 协同使用时其在金属表面的密度分布曲线

Fig.4-13 Density profiles for 2-MBI and SDBS in synergism

从图中可以看出，在离金属表面较近的位置，2-MBI 的浓度出现明显的峰值，表明 2-MBI 紧密吸附在金属表面形成第一吸附层。在第一吸附层之后，2-MBI 浓度仍维持较高浓度，表明缓蚀剂分子在此处形成第二吸附层。但是，对于 SDBS，在金属表面 ( $Z < 10 \text{ \AA}$ ) 其 SDBS 的浓度为零，表明 SDBS 在金属表面没有吸附。随着与表面距离的进一步增加，在 2-MBI 第二吸附层的范围内，SDBS 浓度迅速升高，形成较大的鼓包，表明 2-MBI 与 SDBS 在此区域内混合，共同形成第三吸附层。

将此浓度分布曲线中的 2-MBI 的浓度与单独使用 2-MBI (40 个) 时相对比，结果如图 4-14 所示。可以得出，二者在  $12 \text{ \AA}$  之前并没有明显区别，表明在两种条件下，2-MBI 可在表面形成致密度与厚度相似的吸附膜，SDBS 的加入不会影响 2-MBI 在表面的吸附。随着距离表面浓度的进一步增加，即与表面距离超过  $12 \text{ \AA}$  时，二者的浓度区别显现。在 2-MBI 单独使用时，距表面超过  $12 \text{ \AA}$  后，其浓度持续下降，在  $15 \text{ \AA}$  左右达到最小值，这表示 2-MBI 的第二层吸附膜在此处基本结束。随着距离的进一步增加，2-MBI 浓度继续维持一定的浓度，但是这部分缓蚀剂分子没有吸附在金属表面，而是呈游离态，分散在液相中，其并不会产生缓蚀的效果。在两缓蚀剂共同作用条件下，与表面距离超过  $12 \text{ \AA}$  时，2-MBI 仍可保持较高浓度，其数值明显高于 2-MBI 单独使用时的浓度，说明更多的 2-MBI 分子进入第二吸附层，对缓蚀效率有所贡献。。

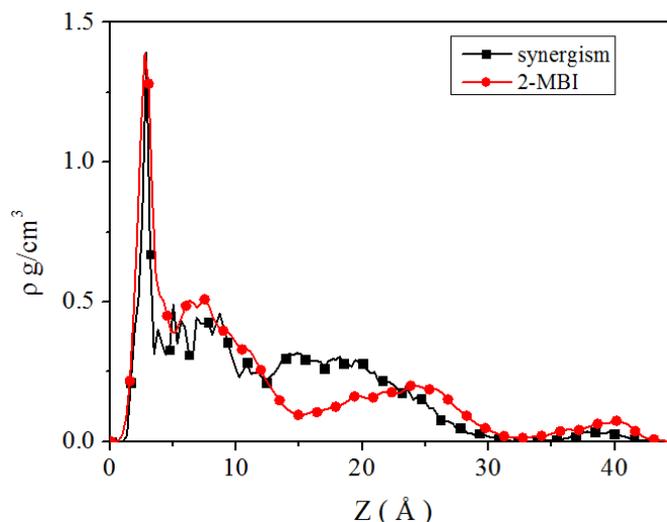


图 4-14 在单独使用及协同使用时 2-MBI 在金属表面密度分布曲线

Fig.4-14 Density profiles for 2-MBI adsorbing alone and in synergism

#### 4.3.3.3 协同性能评价及机理分析

由以上分析可知，在两缓蚀剂混合使用时，吸附膜中缓蚀剂分子的数目大于 2-MBI 单独使用的缓蚀剂分子数目。但此参数并不能直接衡量缓蚀剂的缓蚀性能，从而无法判断两缓蚀剂是否有协同作用。在本部分，将从缓蚀剂驱替表面水分子能力、缓蚀剂膜对水分子扩散的限制能力、以及缓蚀剂膜的吸附强度及吸附稳定性三个方面对两种缓蚀剂协同使用及 2-MBI 单独使用进行对比，从而衡量二者的协同效果。

##### (1) 驱替表面水分子能力

图 4-15 为 2-MBI 单独使用以及两缓蚀剂使用作用时水分子的密度分布图。从图中可以看出，在距表面 10 Å 以内，两条密度分布曲线几乎完全重合，表明在此区域内，两种条件下，缓蚀剂对 Fe 表面水分子的驱替能力相同。随着与表面距离的增加，在 2-MBI 单独作用时，水分子的密度迅速达到与体相相当的密度值，这表示在此处，缓蚀剂膜的驱替作用消失。在 SDBS 与 2-MBI 混合使用时，在与表面距离大于 10 Å 时，水分子密度仍明显低于体相中的密度，且可以在一定距离内保持低密度，这表明在此处的缓蚀剂吸附膜仍可以明显地对水分子的分布起到驱替的作用，表现出协同效果。

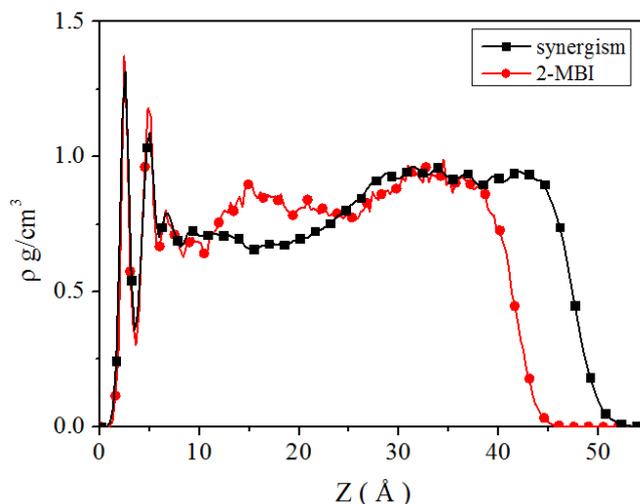


图 4-15 在 2-MBI 单独使用及协同使用时水分子在金属表面密度分布曲线

Fig.4-15 Density profiles for water molecules with 2-MBI adsorbing alone and in synergism

(2) 缓蚀剂膜对水分子的限制能力

从上面 4.3.1.3 部分的分析可知，水分子在缓蚀剂膜中的扩散系数越小，则表明缓蚀剂对水分子扩散的抑制能力越强，缓蚀剂的缓蚀效果也就越好。因此，在本部分将考察 2-MBI 与 SDBS 混合使用与 2-MBI 单独使用时缓蚀剂膜中水的扩散系数。因为 2-MBI 单独吸附时没有第三吸附层，为了使计算结果有对比性，两个体系均选取第二吸附层内的水分子计算其扩散系数。图 4-16 为在 2-MBI 单独使用及协同使用时第二层水分子 MSD 曲线。

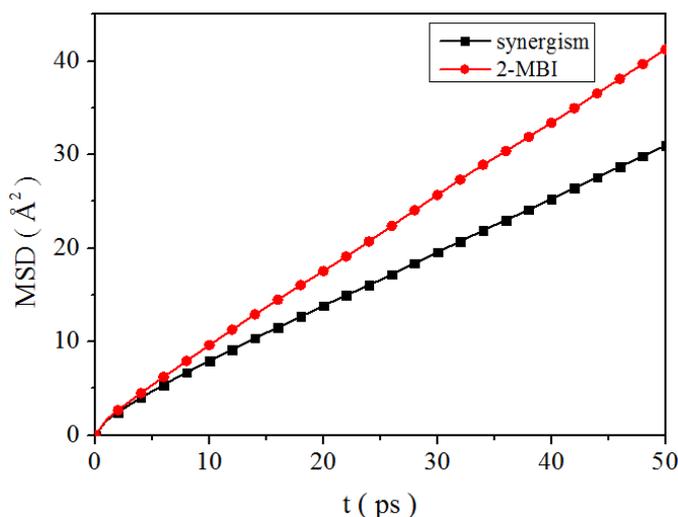


图 4-16 在 2-MBI 单独使用及协同使用时第二层水分子 MSD 曲线

Fig.4-16 MSD of water in the second layer with 2-MBI adsorbing alone and in synergism

通过计算，两缓蚀剂混合吸附时，相应的水分子扩散系数为  $1.07 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ，小于

2-MBI 单独作用时的  $1.41 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 。这表明在混合体系中，缓蚀剂膜对水分子扩散的抑制作用大于 2-MBI 单独使用的情况，即两缓蚀剂有协同的作用。

从上部分的分析可知，在混合使用及 2-MBI 单独使用时，缓蚀剂膜在前两个吸附层的致密度以及对水的驱替作用都没有明显的区别，是什么原因导致了协同使用时缓蚀剂膜有更强的抑制水分子扩散的能力？

### （3）缓蚀剂膜的稳定性

利用 4-2，可以计算得到缓蚀剂膜在 Fe 表面的吸附强度。同样地，为了使计算结果具有对比性，在计算吸附膜吸附强度以及稳定性时，仅计算第一、二吸附层内的 2-MBI 分子。

通过计算可得， $E_{\text{total}}$  为 -34336.08 kJ/mol，其中， $E_{\text{vdw}}$  为 -428.38 kJ/mol， $E_{\text{elc}}$  为 -33907.70 kJ/mol。相互作用能为负，表明缓蚀剂膜与金属表面存在相互吸引力。库仑力所产生的吸附能远远大于范德华力所产生的吸附能，表明库仑力仍是缓蚀剂膜吸附的主要作用力。与 2-MBI 单独吸附时相比，相应的能量差别很小，表明表面在两种情况下对缓蚀剂膜的吸引能力相近。

缓蚀剂膜的自扩散系数可以用来衡量缓蚀剂膜在金属表面的动态稳定性，经计算，在两缓蚀剂混合吸附条件下，缓蚀剂膜的扩散系数为  $1.77 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ，小于 2-MBI 吸附时的扩散系数小的自扩散系数表明吸附膜更稳定，可以更好地抑制水分子的扩散，从而具有更高的缓蚀效率。这就解释了在混合吸附及 2-MBI 单独吸附两种情况下，前两层缓蚀剂膜的密度几乎完全相同，但是混合条件下缓蚀剂膜对水分子扩散的抑制能力更强。

由于两种条件下，前两层缓蚀剂膜的结构几乎相同，因此我们推测当混合吸附时，第三层吸附膜的存在可能抑制了前二层缓蚀剂膜的扩散能力。为验证此猜测，计算了第三层与前两层缓蚀剂膜之间的相互作用能，计算结果为  $E_{\text{total}}$  为 -3296.62 kJ/mol，其中  $E_{\text{vdw}}$  为 -22.16 kJ/mol， $E_{\text{elc}}$  为 -3274.46 kJ/mol。相互作用能为负值，表明第三层的缓蚀剂膜对前两层缓蚀剂有吸引作用，此吸引力会抑制前两层缓蚀剂膜中缓蚀剂分子的扩散，从而提高缓蚀剂膜的稳定性，增强其对水分子扩散的抑制能力。

通过以上的分析，可以得出 2-MBI 与 SDBS 混合使用时，其缓蚀效率优于 2-MBI 单独使用的缓蚀效率。

由于 Fe 在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中带负电，质子化的 2-MBI 在库仑力的作用下迅速在金属表

面进行吸附。随着吸附量的增加，表面的负电荷逐渐被中和，此时缓蚀剂吸附膜与 2-MBI 单独吸附时相似。带正电荷的 2-MBI 缓蚀剂吸附层对溶液中呈电离态带负点的 SDBS 具有吸引作用，从而促使其向表面运动。SDBS 分子与其周围的 2-MBI 共同吸附在 2-MBI 已形成的吸附膜上，形成第三吸附层。

与 2-MBI 单独吸附相比，混合吸附对缓蚀的影响分为两个方面：（1）第三吸附层的存在增加了吸附膜的厚度，增强了缓蚀剂膜对金属表面水分子的驱替能力，减小了缓蚀剂膜中的扩散速度，从而提高了缓蚀效率；（2）第三吸附层与前两吸附层有吸引作用，此作用可以抑制前两层内缓蚀剂分子的扩散作用，增强缓蚀剂膜的稳定性，从而增强其对膜内水分子的扩散能力的抑制，达到提高缓蚀效果的作用。

#### 4.3.3.4 配比对协同效果的影响

本部分研究了不同配比时 2-MBI 与 SDBS 在金属表面的吸附情况，并通过分析水分子密度分布曲线、缓蚀剂膜中水分子扩散系数解释了配比对两种缓蚀剂协同效果的影响。

图 4-17 给出了不同配比时缓蚀剂 2-MBI 与 SDBS 在 Fe 表面的最终吸附构型图。从图中可以看出，在 SDBS 的含量较低时全部吸附在 2-MBI 所形成的吸附膜之上，但是由于其浓度过低，而无法形成完整的第三层膜；随着 SDBS 浓度的升高，吸附在 2-MBI 膜上的 SDBS 分子增多，可以与其周围的 2-MBI 分子形成第三层吸附膜，从而提高膜的性质。继续增加 SDBS 的比例，2-MBI 仍可在金属表面吸附成膜，但 SDBS 分子不会吸附在已形成的 2-MBI 吸附膜上，而会在溶液中聚集，形成胶束结构，部分 2-MBI 分子由于库仑力的作用，聚集在 SDBS 附近。

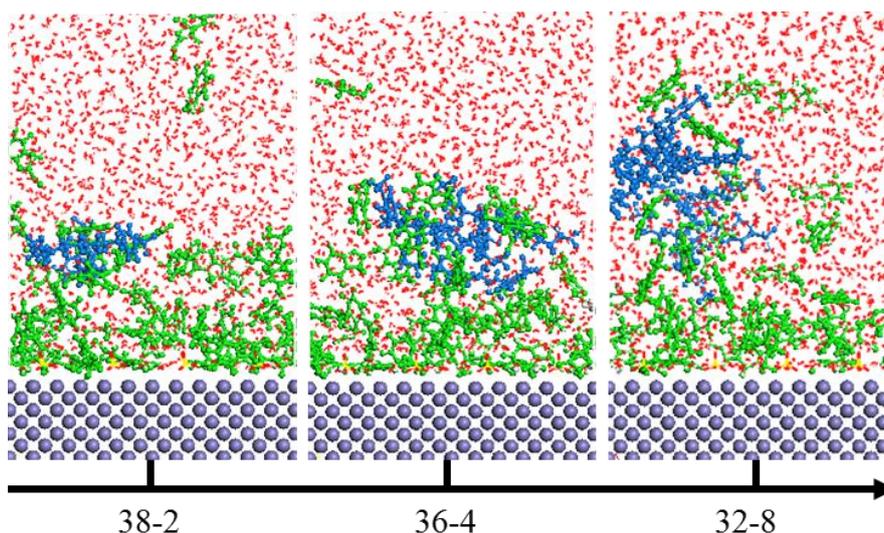


图 4-17 不同 2-MBI 与 SDBS 配比的最终吸附形态

Fig.4-17 Final snapshots of inhibitor molecules in different matching ratio between 2-MBI and SDBS

通过水分子的密度分布以及缓蚀剂膜中水分子的扩散系数可以更好地评价不同配比下缓蚀剂的缓蚀能力。

图 4-18 给出了不同配比时，金属表面水分子的密度分布图。从图中可以看出，三条曲线在  $10 \text{ \AA}$  之前几乎完全重合，在  $10 \text{ \AA}$  之后，其差异逐渐显现。在配比为 38-2 与 36-4 时，随着距离增加，水分子密度均逐渐减小，且其密度最小值也相近，表明在此处缓蚀剂膜驱替水分子能力相近。随着距离进一步增加，配比为 38-2 时水分子浓度首先恢复到体相水平，而配比为 36-4 时水的密度缓慢增加，表明在此条件下缓蚀剂膜的厚度更大，在离表面更远处仍有驱替水分子能力。在配比为 32-8 时，当与表面距离大于  $10 \text{ \AA}$  时，随着距离增加，水的密度并没有降低，表明在此处缓蚀剂对水分子的驱替作用很小。随着距离的进一步增加，水的密度出现降低现象，这是由于 SDBS 在溶液中团聚减少了水分子的分布，此处水分子的减少并不会对缓蚀效果产生明显影响。

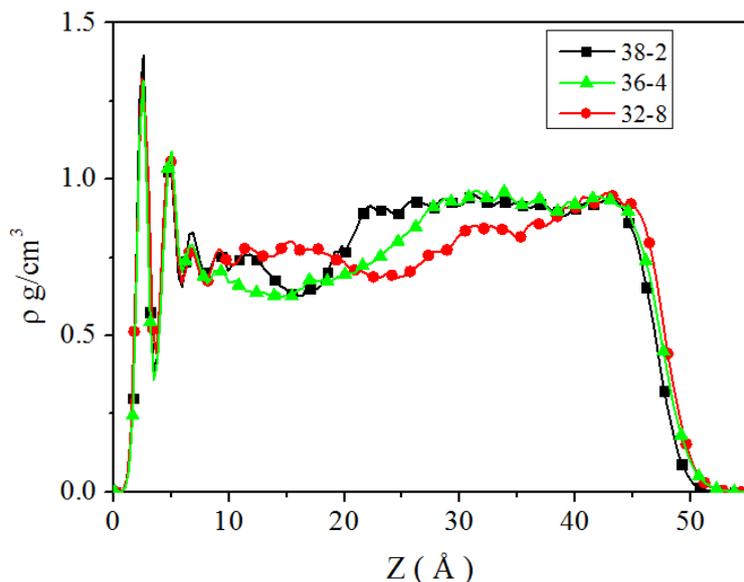


图 4-18 2-MBI 与 SDBS 不同配比时水分子密度分布图

Fig.4-18 Density profiles of water molecules with inhibitor molecules in different Matching

图 4-19 为不同配比时，缓蚀剂膜中水分子的 MSD 曲线。

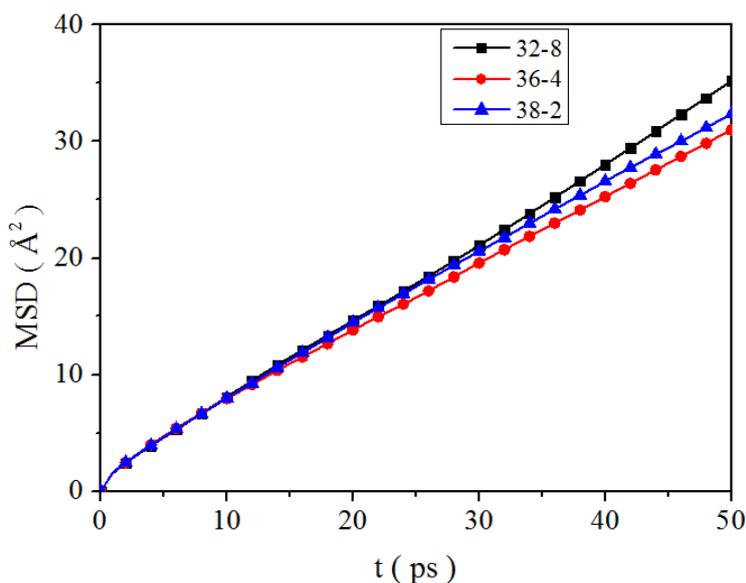


图 4-19 2-MBI 与 SDBS 不同配比时第二层水分子 MSD 曲线

Fig.4-19 MSD of water molecules in the second layer with inhibitor molecules in different Matching

经计算，其对应的扩散系数分别为：38-2,  $1.22 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ; 36-4,  $1.07 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ; 32-8,  $1.13 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 。而 2-MBI 单独吸附时，相应的水分子扩散系数为  $1.41 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ，大于协同体系中的相应数值，可以得出混合体系对水分子扩散的抑制作用大于 2-MBI 单独使用，即两缓蚀剂存在协同作用。SDBS 的加入量较小时，增加其比例，其相应的水分子扩散系数降低，协同效果升高。当 SDBS 的比例增至 32-8 时，水分子的扩散系数

升高,表明 SDBS 比例过高时,缓蚀剂膜对水分子扩散的抑制作用减弱,协同效果降低。

#### 4.4 本章结论

本章采用分子动力学模拟的方法研究 2-MBI 与 SDBS 在 Fe 表面的吸附,考察了浓度对其吸附的影响,并且进一步研究了协同对缓蚀性能的影响,并对其协同机理进行解释,主要结论如下:

(1) 2-MBI 单独作用时,缓蚀剂分子会在 Fe 表面吸附形成缓蚀剂膜。缓蚀剂膜中的缓蚀剂分子可以分为两种吸附状态,包括垂直吸附、水平吸附。随着 2-MBI 浓度升高,缓蚀剂吸附量增加,吸附膜逐渐致密,对表面水分子的抑制作用增强。在 2-MBI 浓度较高时,进一步升高其浓度对金属表面的 2-MBI 吸附膜影响不大,多余的 2-MBI 分子分散在溶液中;

(2) SDBS 单独作用时,仅有少数 SDBS 分子通过尾链吸附在金属表面,不能形成缓蚀剂吸附膜,其余分子分散在溶液中。随着其浓度的升高,其在表面的吸附量呈现出先升高后降低的趋势。在较高浓度时,其在溶液中形成胶束,降低了在表面的吸附量;

(3) 在 2-MBI 与 SDBS 混合使用时,2-MBI 优先吸附在 Fe 表面,形成吸附膜,同时改变表面电性,使表面带正电。SDBS 在电场力作用下吸附在 2-MBI 膜上,增加缓蚀剂吸附量,提高了吸附膜的稳定性。二者配比不同会对吸附产生影响;在 SDBS 浓度较低时,可以吸附在 2-MBI 膜表面形成第三吸附层,随着其浓度增加,SDBS 吸附层的厚度增加。但当其浓度较高时,继续增加的 SDBS 分子倾向于在溶液中形成胶束,而不再吸附在 2-MBI 膜的表面,协同效果减弱,这表明二者存在最佳协同比例。

## 第五章 结论

本文以 2-MBI 与 SDBS 为研究对象，通过实验（包括失重法、极化曲线法、交流阻抗谱法）与模拟两种方法，考察了这两种缓蚀剂在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中对 P110 钢缓蚀作用的协同现象。首先，通过实验方法考察 2-MBI 与 SDBS 单独作用与混合使用时的缓蚀效率，明确二者存在协同现象；然后采用分子模拟的方法，考察缓蚀剂在金属表面的吸附情况，解释二者的协同机理。通过研究，本文取得的主要结论如下：

(1) 2-MBI 在单独使用时，可以吸附在金属表面形成多层吸附膜，抑制腐蚀的发生。随着 2-MBI 浓度逐渐升高，其在表面的吸附膜厚度增大，缓蚀效率逐渐升高，在其浓度到达 4 mM 之后，继续增加浓度，缓蚀效率变化不大。分子动力学计算表明，随着 2-MBI 浓度升高，缓蚀剂吸附量增加，吸附膜逐渐致密，对表面水分子的抑制作用增强。在 2-MBI 浓度较高时，进一步升高其浓度对金属表面的 2-MBI 吸附膜影响不大。

(2) SDBS 在单独作用时，同样可以在金属表面进行吸附，但是其缓蚀效率明显低于 2-MBI。随着其浓度的升高，其缓蚀效率逐渐升高，在 4 mM 时达到最大值，继续增加 SDBS 浓度，其缓蚀效率降低。在模拟中，随着 SDBS 浓度的升高，其在表面的吸附量呈现出先升高，后降低的趋势；

(3) 在浓度为 2 mM 的 2-MBI 中加入不同浓度的 SDBS 可以提高体系的缓蚀效率。在 SDBS 浓度较低时，随着其浓度的升高，体系的缓蚀效率也逐渐升高，在其浓度为 4 mM 时达到最大值，进一步升高 SDBS 浓度，体系的缓蚀效率降低，但仍高于 2-MBI 单独作用的缓蚀效率。分子动力学模拟结果表明，二者混合使用时，2-MBI 优先吸附在 Fe 表面，使表面带正电。SDBS 在电场力作用下吸附在 2-MBI 膜上，增加缓蚀剂吸附量，提高了吸附膜的稳定性，从而起到协同的效果。

综上所述，通过对 2-MBI 与 SDBS 协同缓蚀作用的实验和分子动力学模拟研究，完善了二者协同作用理论，探索出了一条利用实验和分子模拟相结合的研究协同机理的新方法。

## 参考文献

- [1] 孙霜青, 耿玉凤, 贾晓琳等. 异恶唑衍生物缓蚀剂缓蚀性能的分子动力学模拟[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2012, 36(1): 154-157
- [2] 高国, 梁成浩. 气相缓蚀剂的研究现状及发展趋势[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, (04): 252-256
- [3] 严川伟, 林海潮, 曹楚南. MBO 缓蚀膜中 Cu 的价态及成膜机制[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, (01): 12-15
- [4] Okafor P., Liu X., Zheng Y. Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO<sub>2</sub>-saturated solution[J]. Corrosion science, 2009, 51(4): 761-768
- [5] Kosec T., Milošev I., Pihlar B. Benzotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(22): 8863-8873
- [6] Zhang X., Wang F., He Y., et al. Study of the inhibition mechanism of imidazoline amide on CO<sub>2</sub> corrosion of Armco iron[J]. Corrosion science, 2001, 43(8): 1417-1431
- [7] Cruz J., Martinez R., Genesca J., et al. Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 566(1): 111-121
- [8] 赵永生, 庞正智, 李顺来. 咪唑及其衍生物作为铜的盐酸酸洗缓蚀剂的量子化学研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2002, (05): 53-55
- [9] Feng L., Yang H., Wang F. Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)<sub>2</sub> solution[J]. Electrochimica Acta, 2011, 58: 427-436
- [10] Bereket G., Hür E., Öğretir C. Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium[J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2002, 578(1): 79-88
- [11] Ju H., Kai Z.-P., Li Y. Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: a quantum chemical calculation[J]. Corrosion science, 2008, 50(3): 865-871
- [12] Khalil N. Quantum chemical approach of corrosion inhibition[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(18): 2635-2640
- [13] Gece G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies[J]. Corrosion science, 2008, 50(11): 2981-2992
- [14] Zhang J., Zhang Q., Ren H., et al. Inhibition performance of 2-mercaptobenzothiazole derivatives in CO<sub>2</sub> saturated solution and its adsorption behavior at Fe surface[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(18): 7416-7422
- [15] Bartley J., Huynh N., Bottle S., et al. Computer simulation of the corrosion inhibition of copper in acidic solution by alkyl esters of 5-carboxybenzotriazole[J]. Corrosion science, 2003, 45(1): 81-96
- [16] Fu J., Zang H., Wang Y., et al. Experimental and theoretical study on the inhibition

- performances of quinoxaline and its derivatives for the corrosion of mild steel in hydrochloric acid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(18): 6377-6386
- [17] Wang X., Liu L., Wang P., et al. How the Inhibition Performance Is Affected by Inhibitor Concentration: A Perspective from Microscopic Adsorption Behavior[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(43): 16785-16792
- [18] BUCK III W. R., Leidheiser Jr H. The activation and inhibition of corrosion of metals by metallic cations[J]. *Corrosion*, 1958, 14(7): 22-26
- [19] 王静, 汤兵, 陈欣义. 酸洗缓蚀协同机理研究与进展[J]. *腐蚀与防护*, 2007, (05): 217-220
- [20] Rao B. V. A., Rao M. V., Rao S. S., et al. Surface Analysis of Carbon Steel Protected from Corrosion by a New Ternary Inhibitor Formulation Containing Phosphonated Glycine,  $Zn^{2+}$  and Citrate[J]. 2013, 3: 28-42
- [21] Jabeera B., Shibli S., Anirudhan T. Synergistic inhibitive effect of tartarate and tungstate in preventing steel corrosion in aqueous media[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(10): 3520-3524
- [22] Suzuki T., Nishihara H., Aramaki K. The synergistic inhibition effect of octylmercaptopropionate and 8-quinolinol on the corrosion of iron in an aerated 0.5 M  $Na_2SO_4$  solution[J]. *Corrosion science*, 1996, 38(8): 1223-1234
- [23] Ramji K., Cairns D. R., Rajeswari S. Synergistic inhibition effect of 2-mercaptobenzothiazole and Tween-80 on the corrosion of brass in NaCl solution[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(15): 4483-4493
- [24] Huang D., Hu J., Song G.-L., et al. Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the corrosion of Mg-10Gd-3Y-0.5 Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(27): 10166-10178
- [25] Gopi D., Govindaraju K., Prakash V. C. A., et al. A study on new benzotriazole derivatives as inhibitors on copper corrosion in ground water[J]. *Corrosion science*, 2009, 51(10): 2259-2265
- [26] Zhou H., Huang Q., Liang M., et al. Investigation on synergism of composite additives for zinc corrosion inhibition in alkaline solution[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 128(1): 214-219
- [27] Gao H., Li Q., Dai Y., et al. High efficiency corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy[J]. *Corrosion science*, 2010, 52(5): 1603-1609
- [28] Qu Q., Jiang S., Bai W., et al. Effect of ethylenediamine tetraacetic acid disodium on the corrosion of cold rolled steel in the presence of benzotriazole in hydrochloric acid[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(24): 6811-6820
- [29] Tavakoli H., Shahrabi T., Hosseini M. Synergistic effect on corrosion inhibition of copper by sodium dodecylbenzenesulphonate (SDBS) and 2-mercaptobenzoxazole[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 109(2): 281-286
- [30] Hosseini M., Tavakoli H., Shahrabi T. Synergism in copper corrosion inhibition by

- sodium dodecylbenzenesulphonate and 2-mercaptobenzoimidazole[J]. *Journal of applied electrochemistry*, 2008, 38(11): 1629-1636
- [31] Villamil R., Corio P., Rubim J., et al. Sodium dodecylsulfate - benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper | chloridric acid interfaces[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 535(1): 75-83
- [32] Villamil R. F., Corio P., Agostinho S. M., et al. Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, 472(2): 112-119
- [33] Zhao J., Chen G. The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO<sub>2</sub>-saturated brine solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 69: 247-255
- [34] Cenoui M., Dkhireche N., Kassou O., et al. Synergistic influence of molybdate ions with TDMTAA on corrosion inhibition of ordinary steel in cooling water system[J]. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2010, 1(2): 84-95
- [35] Iyer J., Mendenhall J. D., Blankschtein D. Computer Simulation—Molecular-Thermodynamic Framework to Predict the Micellization Behavior of Mixtures of Surfactants: Application to Binary Surfactant Mixtures[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(21): 6430-6442
- [36] Poorgholami-Bejarpasi N., Hashemianzadeh M., Mousavi-Khoshdel S. M., et al. Investigation of the mixing behavior of surfactants by lattice Monte Carlo simulation[J]. *Journal of molecular modeling*, 2010, 16(9): 1499-1508
- [37] Poorgholami-Bejarpasi N., Hashemianzadeh M., Mousavi-khoshdel S. M., et al. Role of interaction energies in the behavior of mixed surfactant systems: a lattice Monte Carlo simulation[J]. *Langmuir*, 2010, 26(17): 13786-13796
- [38] Zhu W., Romanski F. S., Meng X., et al. Atomistic simulation study of surfactant and polymer interactions on the surface of a fenofibrate crystal[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2011, 42(5): 452-461
- [39] Zhu W., Romanski F. S., Dalvi S. V., et al. Atomistic simulations of aqueous griseofulvin crystals in the presence of individual and multiple additives[J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 73: 218-230
- [40] Tran D. N., Prime E. L., Plazzer M., et al. Molecular interactions behind the synergistic effect in mixed monolayers of 1-octadecanol and ethylene glycol mono-octadecyl ether[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(13): 3603-3612
- [41] Ranatunga R. U., Nguyen C. T., Wilson B. A., et al. Molecular dynamics study of nanoparticles and non-ionic surfactant at an oil–water interface[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(15): 6942-6952
- [42] Chadwick D., Hashemi T. Electron spectroscopy of corrosion inhibitors: surface films formed by 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzimidazole on copper[J]. *Surface Science*, 1979, 89(1): 649-659
- [43] Wang L., Pu J.-X., Luo H.-C. Corrosion inhibition of zinc in phosphoric acid solution by 2-mercaptobenzimidazole[J]. *Corrosion science*, 2003, 45(4): 677-683

- [44] Amar H., Tounsi A., Makayssi A., et al. Corrosion inhibition of Armco iron by 2-mercaptobenzimidazole in sodium chloride 3% media[J]. *Corrosion science*, 2007, 49(7): 2936-2945
- [45] Mahdavian M., Ashhari S. Corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(5): 1720-1724
- [46] Wang L. Evaluation of 2-mercaptobenzimidazole as corrosion inhibitor for mild steel in phosphoric acid[J]. *Corrosion science*, 2001, 43(12): 2281-2289
- [47] Alder B., Wainwright T. Phase transition for a hard sphere system[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1957, 27(5): 1208
- [48] Lees A., Edwards S. The computer study of transport processes under extreme conditions[J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1972,5(15):1921
- [49] Gerretsen J., Visser A. Inhibitor performance under liquid droplet impingement conditions in CO<sub>2</sub>-containing environment[J]. *Corrosion science*, 1993, 34(8): 1299-1310
- [50] Obot I., Obi-Egbedi N., Umoren S. Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl[J]. *Corrosion science*, 2009, 51(8): 1868-1875
- [51] Zhang S., Tao Z., Li W., et al. The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1M hydrochloric acid[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(15): 6757-6763
- [52] Sekine I., Hirakawa Y. Effect of 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid on the corrosion of SS41 steel in 0.3% sodium chloride solution[J]. *Corrosion*, 1986, 42(5): 272-277
- [53] Bentiss F., Traisnel M., Lagrenee M. The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media[J]. *Corrosion science*, 2000, 42(1): 127-146
- [54] Tang L., Li X., Li L., et al. Interfacial behavior of 4-(2-pyridylazo) resorcin between steel and hydrochloric acid[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(1): 384-388
- [55] Amin M. A., Khaled K., Mohsen Q., et al. A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids[J]. *Corrosion science*, 2010, 52(5): 1684-1695
- [56] Babic-Samardzija K., Lupu C., Hackerman N., et al. Inhibitive properties and surface morphology of a group of heterocyclic diazoles as inhibitors for acidic iron corrosion[J]. *Langmuir*, 2005, 21(26): 12187-12196
- [57] Tang Y., Yang X., Yang W., et al. Experimental and molecular dynamics studies on corrosion inhibition of mild steel by 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole[J]. *Corrosion science*, 2010, 52(1): 242-249
- [58] Sun H. COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(38): 7338-7364

- [59] Berendsen H. J., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(8): 3684-3690
- [60] Cichocki B., Hinsen K. Dynamic computer simulation of concentrated hard sphere suspensions: I. Simulation technique and mean square displacement data[J]. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 1990, 166(3): 473-491
- [61] Kärgel J. Straightforward derivation of the long-time limit of the mean-square displacement in one-dimensional diffusion[J]. *Physical Review A*, 1992, 45(6): 4173

## 攻读硕士期间取得的学术成果

发表的文章

[1] Xiao Wang, **Liang Liu**, Pan Wang, Wen Li, Jun Zhang, and Youguo Yan, How the Inhibition Performance Is Affected by Inhibitor Concentration: A Perspective from Microscopic Adsorption Behavior. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 16785-16792.

[2] Jun Zhang, Wen Li, Youguo Yan, Yefei Wang, Bing Liu, Yue Shen, Haixiang Chen and **Liang Liu**, Molecular insight into nanoscale water films dewetting on modified silica surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 451-458.

[3] Jun Zhang, **Liang Liu**, Wen Li, Youguo Yan, Synergistic Mechanism of SDBS and 2-MBI for Cu Corrosion Inhibition in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: A Molecular Dynamic Simulation Study, *Corrosion Science*.(prepare)

## 致 谢

不知不觉,进入课题组快四年了。马上就要离开了,心中充满着怀念与不舍。回首这几年自己的变化,我想对曾经影响过我的人说一声:谢谢。

首先要感谢的是我的导师,张军教授。我研究生的道路并不顺利,张老师及时地发现我身上的问题,不厌其烦地开导我、教育我,使我及时认识到问题所在,调整心态。在科学研究上,张老师一丝不苟、严于律己,同时张老师从学生角度入手手把手教我科研的敏锐思维以及发现问题、解决问题的方法技巧;在成人成才上,张老师以切身经历作示范教导我们如何做一个社会有贡献的人,教导我先学做人后学做事。要有责任心,要积极乐观,我相信这会影响我的一生。真诚地祝愿张老师身体健康,工作顺利,家庭美满幸福!

真诚的感谢燕友果副教授的悉心指导,论文中的点点滴滴都凝聚着他的心血和汗水。燕老师在本科期间就是我的班主任,有了燕老师的指引,我才能进入现在的课题组,从而对科研有了第一次的接触。在科研上,他的治学严谨,培养了我发现问题、解决问题的能力,令我受益匪浅。生活中,他教导我们树立正确的人生观,确立自己的人生目标与规划,给予我们无微不至的关怀,

感谢各位师兄、师弟师妹对我的帮助,感谢杜建平师兄在本科毕设期间对我的指导,特别感谢王晓师姐在研究生期间对我科研及其他方面的指导与关心,感谢课题组中每一个人。

有一群好朋友陪我一起度过这学生生涯的最后一段,是我非常开心的一件事情。李文、李振、陈海香和我,对方的一切我们都感同身受。还有曾经同一课题组的马云飞、廉兵杰、张超、陈银娟、张田田、王维,你们共同创造了我的回忆,曾经有一段日子,每天的三分之二我们在一起度过。想对你们说:生活有你们,真好。

最后,我要感谢我的家人,让我成长的回忆里充满快乐。