

## 环保型复合缓蚀剂的制备与性能

陈旭, 衣守志, 吴家全

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 为了解决碳钢在含有 NaCl 溶液中的腐蚀问题, 在硅酸钠溶液中复配其他缓蚀组分, 制备环保型复合缓蚀剂. 通过 Tafel 极化曲线, 盐水浸泡实验, 扫描电子显微镜 (SEM) 对缓蚀剂的性能进行表征. 实验结果表明: 在室温条件下含缓蚀剂的 NaCl 水溶液 (质量分数 5%) 对碳钢的腐蚀速率明显降低, 缓蚀率达到 85.58%, SEM 分析显示碳钢表面形成了一层致密的钝化膜; 随着腐蚀体系的温度、搅拌速度升高以及碳钢浸泡时间的延长, 缓蚀效率不断下降.

**关键词:** 缓蚀剂; 复配; 缓蚀机理

中图分类号: TG174.42

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2011)05-0039-05

## Preparation and Properties of Environmental Compound Inhibitor

CHEN Xu, YI Shou-zhi, WU Jia-quan

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** In order to resist the corrosion of carbon steel in NaCl solution, the environmental inhibitor was prepared by adding other inhibitors in sodium silicate solution. The performance evaluation of inhibitor was characterized by Tafel polarization curves, salt water immersion tests and scanning electron microscope. The experiment results show that 5% NaCl solution containing inhibitor can decrease the corrosion rate of carbon steel apparently under the condition of indoor temperature. The inhibition efficiency is 85.58%, and the photographs of SEM show that a uniform and compact passive film was formed on the surface of carbon steel, with the increase of temperature, stirring speed in corrosion system and the extension of time for carbon steel immersion in corrosion system, the efficiency of inhibitor gradually decrease.

**Keywords:** inhibitor; complex; inhibition mechanism

金属在氯化钠溶液中容易发生腐蚀<sup>[1]</sup>. 加入缓蚀剂是抑制金属在含  $\text{Cl}^-$  溶液中腐蚀的最有效办法, 对改善生产环境, 降低无效消耗具有重大意义.

传统的缓蚀剂大多含有铬酸盐、硝酸盐、汞盐等有毒有害物质, 会对生态环境造成破坏<sup>[2]</sup>, 因此环保型缓蚀剂的研究备受关注. 缓蚀剂可以广泛应用于融雪剂和工业化海水的处理中以减少  $\text{Cl}^-$  对金属、道路、桥梁、建筑造成腐蚀. 硅酸盐能有效地防止  $\text{Cl}^-$  对金属的腐蚀, 但单独使用硅酸盐效果较差<sup>[3-5]</sup>. 穆振军等<sup>[6]</sup>以硫酸锌、葡萄糖酸钙和烷基多糖苷作为主要成分, 添加硅酸钠和钨酸钠制备五元缓蚀剂, 在天然海水中能有效抑制碳钢的局部腐蚀. 李增朴等<sup>[7]</sup>开发了用于软水密闭循环系统的硅系缓蚀剂, 该缓蚀剂包括硅酸钠、多元共聚丙烯酸钠、羟基乙叉二膦酸、

巯基苯并噻唑或苯并三氮唑, 由于协同作用, 能有效防止生成硅酸盐水垢, 缓蚀性能明显提高. 本研究是在硅酸钠溶液中复配其他少量缓蚀组分制备环保型缓蚀剂, 其优点是对环境无污染, 价格相对低廉, 该缓蚀剂能显著提高金属的抗腐蚀性.

### 1 实验

#### 1.1 原料与仪器

本实验使用的钢材是 Q235 钢; 质量分数 70% 的植酸、氯化钠、硫酸锌、六次甲基四胺、硅酸钠、十二烷基苯磺酸钠, 均为分析纯; 实验所需的水溶液均用蒸馏水配制.

LK3200A 电化学综合测试系统, 天津兰立科化

学电子高技术有限公司; JEOL-6380LV 型扫描电子显微镜, 日本电子公司; 232 型饱和甘汞参比电极、213 型铂电极, 上海精密科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

将碳钢截成 12 cm × 4 cm × 0.5 cm 的样钢, 分别用 600#、800#、1000# 水砂纸打磨光滑, 经酒精清洗、丙酮脱脂、冷风吹干后备用。植酸、硫酸锌、六次甲基四胺、十二烷基苯磺酸钠和硅酸钠配成质量浓度 4 g/L 的溶液, 根据正交实验的具体用量进行再次稀释, 处理后的钢片浸入含缓蚀剂的 NaCl 水溶液(质量分数 5%)中。

将处理后的钢片在室温下浸入质量分数 5% 的 NaCl 水溶液中, 观察钢片的腐蚀程度。

利用扫描电子显微镜观察碳钢表面的铁锈形貌, 并对缓蚀剂在碳钢表面的成膜状况进行分析。

Tafel 极化实验的方法采用三电极体系: 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂片为辅助电极, 试样为工作电极。参数设置如下: 初始电位 - 0.75 V, 终止电位 - 0.4 V, 扫描速度 0.005 V/s, 等待时间 1 s; 电流极化方式选择: 氧化, 频率 50 Hz, 放大倍数为 1 倍。将工作电极浸入含 NaCl(质量分数 5%)的腐蚀体系中浸泡 20 min 后于常温下进行电化学测试。先进行开路电位扫描, 待开路电位稳定后, 测试不同体系的 Tafel 极化曲线。通过外推法可以得到钢片在缓蚀剂作用下的腐蚀电位 E, 腐蚀电流 I, 再由公式  $J = I/S$

计算出腐蚀电流密度。S 为被测钢片的面积。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀剂的复配

以植酸、硫酸锌、十二烷基苯磺酸钠、六次甲基四胺作为硅酸钠溶液的复配物进行  $L_{16}(4^5)$  水平的正交实验, 确定复配缓蚀剂的最优配方, 正交实验设计见表 1, 正交实验的相关结果见表 2。根据极差 R 分析, R 值的顺序依次为: 植酸质量浓度 > 十二烷基苯磺酸钠质量浓度 > 六次甲基四胺质量浓度 > 硅酸钠质量浓度 > 硫酸锌质量浓度, 植酸质量浓度对缓蚀率的影响最大, 硫酸锌的影响最小, 植酸对减缓碳钢的腐蚀起主导作用。由正交实验结果确定出缓蚀剂的最优配方为: 0.08 g/L 植酸、0.10 g/L 硅酸钠、0.06 g/L 十二烷基苯磺酸钠、0.02 g/L 六次甲基四胺、0.04 g/L 硫酸锌。后期实验使用的缓蚀剂均为此最佳配比。

表 1 正交实验设计

Tab.1 Design of orthogonal experiment g/L

水平	(A) 硅酸钠	(B) 植酸	(C) 硫酸锌	(D) 十二烷基苯磺酸钠	(E) 六次甲基四胺
1	0.30	0.08	0.08	0.08	0.08
2	0.20	0.06	0.06	0.06	0.06
3	0.10	0.04	0.04	0.04	0.04
4	0.05	0.02	0.02	0.02	0.02

表 2  $L_{16}(4^5)$  正交实验结果

Tab.2  $L_{16}(4^5)$  orthogonal experiment results

实验号	A	B	C	D	E	腐蚀电流密度/( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	缓蚀率/%
1	1	1	1	1	1	1.396	82.17
2	1	2	2	2	2	1.871	76.11
3	1	3	3	3	3	2.805	64.18
4	1	4	4	4	4	2.518	67.84
5	2	1	2	3	4	1.536	80.38
6	2	2	1	4	3	2.434	68.91
7	2	3	4	1	2	2.605	66.73
8	2	4	3	2	1	2.004	74.40
9	3	1	3	4	2	1.279	83.66
10	3	2	4	3	1	2.352	69.96
11	3	3	1	2	4	1.657	78.84
12	3	4	2	1	3	3.229	58.76
13	4	1	4	2	3	1.905	75.67
14	4	2	3	1	4	1.957	75.01
15	4	3	2	4	1	2.563	67.27
16	4	4	1	3	2	3.570	54.40
$K_1$	290.30	321.88	284.32	282.67	293.80		
$K_2$	290.42	289.99	282.52	305.02	280.90		
$K_3$	291.22	277.02	297.25	268.92	266.86		
$K_4$	272.35	255.40	280.20	287.68	302.07		
R	18.87	66.48	17.05	36.10	35.21		

## 2.2 缓蚀性能表征

### 2.2.1 Tafel 极化曲线

25 °C下,向 NaCl 水溶液(质量分数 5%)中加入缓蚀剂前后的 Tafel 极化曲线如图 1 所示,相关数据见表 3. 由表 3 可知:加入最佳配比的缓蚀剂后,碳钢的腐蚀电流密度明显降低(即腐蚀速率减小),腐蚀电位向正方向移动,说明复配的缓蚀剂主要是控制电化学反应阳极过程的缓蚀剂,且该样品的缓蚀率达到 85.58%.

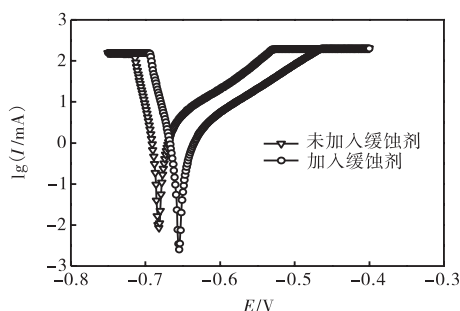


图 1 加入缓蚀剂前后的 Tafel 极化曲线

Fig.1 Tafel polarization curves before and after adding inhibitor

表 3 加入缓蚀剂前后的 Tafel 极化曲线数据

Tab.3 Data of Tafel polarization curves before and after adding inhibitor

样品	$E/mV$	$J/(\mu A \cdot cm^{-2})$	缓蚀率/%
空白	-683	7.830	—
加入缓蚀剂	-655	1.129	85.58

### 2.2.2 盐水浸泡实验

进行盐水浸泡实验可以更加直接地观察 NaCl 水溶液(质量分数 5%)加入缓蚀剂前后对碳钢的实际腐蚀状况,选取正交实验的最佳结果进行盐水浸泡实验,结果见表 4.

表 4 盐水浸泡对比实验结果

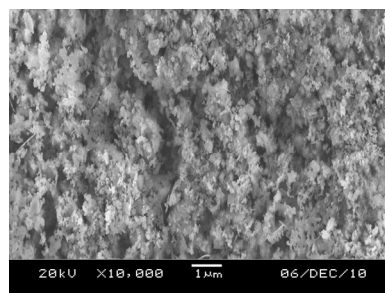
Tab.4 Comparing results of carbon steel immersing into the salt solution

样品	实验现象
未加缓蚀剂 浸泡 12 h	碳钢表面已经开始腐蚀,形成一层黄绿色浮锈.
未加缓蚀剂 浸泡 24 h	碳钢表面被深度腐蚀,黄绿色浮锈进一步氧化成黄色铁锈沉积在碳钢表面.
加入缓蚀剂 浸泡 24 h	碳钢表面仍光亮无锈.

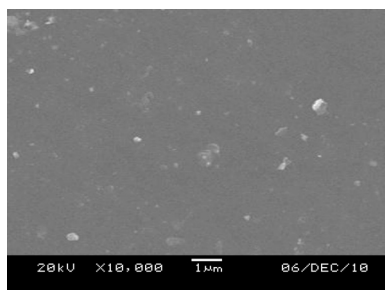
由实验现象可知:当腐蚀介质中未加入缓蚀剂,随着浸泡时间的增长碳钢的腐蚀速率加快;然而,碳钢浸泡在加有缓蚀剂的腐蚀介质中 24 h 后,表面依然光亮,没有锈斑生成.

### 2.2.3 碳钢表面腐蚀形貌

图 2 是使用扫描电子显微镜观察到的钢片表面的铁锈形貌. 图 2(a) 显示钢片浸泡在未加入缓蚀剂的含 NaCl 的水溶液(质量分数 5%)24 h 后,其表面覆盖了大面积铁锈;图 2(b)中的钢片浸入加有缓蚀剂的腐蚀介质浸泡 24 h 后,表面形成了一层致密均匀的钝化膜,只有零星的细小锈点附着于表面,说明复配物六次甲基四胺、植酸、十二烷基苯磺酸钠在金属表面发生化学吸附形成的单分子保护膜使碳钢表面钝化<sup>[8-11]</sup>,硫酸锌在溶液中电离出的  $Zn^{2+}$  和阴极反应产物  $OH^-$  作用生成难溶性物质  $Zn(OH)_2$  的沉积,使保护膜更加致密均匀<sup>[12]</sup>,复配物的添加可以弥补硅酸钠成膜的缺陷.



(a) 未加入缓蚀剂



(b) 加入缓蚀剂

图 2 碳钢表面的铁锈形貌

Fig.2 Surface morphology of iron rust on the carbon steel surface

## 2.3 缓蚀性能的影响因素

### 2.3.1 搅拌速度

25 °C时,在不同搅拌速度下,碳钢在含缓蚀剂的 NaCl 溶液(质量分数 5%)中的 Tafel 极化曲线如图 3 所示. 由表 5 数据可知在 10、20、25 r/s 的搅拌条件下,碳钢的缓蚀率分别为 79.50%、73.66%和 65.17%,随着搅拌速度的增大,缓蚀率不断下降. 这是由于搅拌速度的增加使缓蚀剂在碳钢表面形成的保护膜容易脱落,同时还加速了溶解氧在腐蚀介质中的扩散速度<sup>[13]</sup>,导致碳钢的缓蚀率下降.

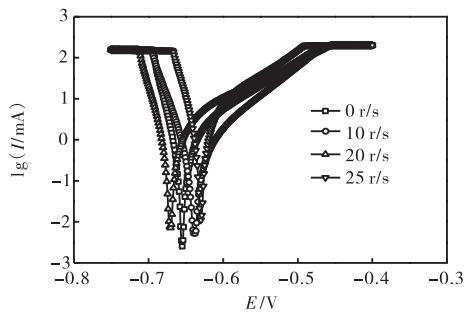


图3 搅拌速度对 Tafel 极化曲线的影响

Fig.3 Effect of stirring speed on Tafel polarization curves

表5 不同搅拌速度下的 Tafel 极化曲线数据

Tab.5 Data of Tafel polarization curves with different stirring speed

搅拌速度/(r·s <sup>-1</sup> )	E/mV	J/(μA·cm <sup>-2</sup> )	缓蚀率/%
0	-655	1.129	85.58
10	-639	1.065	79.50
20	-671	2.062	73.66
25	-629	2.727	65.17

### 2.3.2 体系温度

图4是不同温度下碳钢在含缓蚀剂的NaCl溶液(质量分数5%)中的Tafel极化曲线,由表6可知碳钢的缓蚀率随着温度的升高在一直下降,在高温情况下,溶液中的腐蚀离子活性较强,缓蚀剂的吸附性能减弱,导致保护膜很难在碳钢表面形成,增大了Cl<sup>-</sup>对碳钢表面的直接接触面积<sup>[13]</sup>,加速了金属的电化学反应,该缓蚀剂在碳钢表面的化学吸附是放热反应。

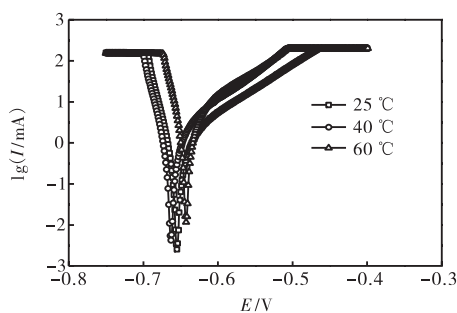


图4 温度对 Tafel 极化曲线的影响

Fig.4 Effect of temperature on Tafel polarization curves

表6 不同温度下的 Tafel 极化曲线数据

Tab.6 Data of Tafel polarization curves with different temperature

体系温度/°C	E/mV	J/(μA·cm <sup>-2</sup> )	缓蚀率/%
25	-655	1.129	85.58
40	-663	1.654	78.88
60	-643	3.201	59.13

### 2.3.3 浸泡时间

图5是25 °C下,碳钢在含缓蚀剂的NaCl溶液(质量分数5%)中经不同浸泡时间的Tafel极化曲线.由表7可知碳钢在腐蚀体系中浸泡1、2、3 h,缓蚀率分别为84.67%、83.05%和80.92%,缓蚀率变化不显著,说明缓蚀剂的抗时间性能较好;但随着浸泡时间的变长,缓蚀效率会开始下降,原因可能是浸泡时间的增加导致碳钢表面形成的保护膜的吸附性在下降,保护膜不够致密均匀,出现了缺陷。

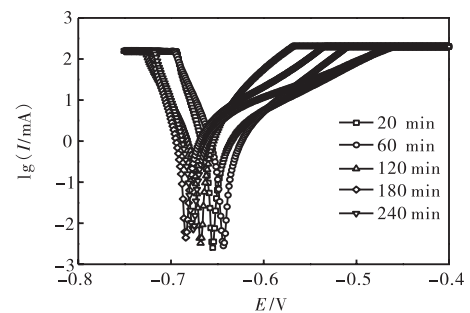


图5 浸泡时间对 Tafel 极化曲线的影响

Fig.5 Effect of immersion time on Tafel polarization curves

表7 不同浸泡时间下的 Tafel 极化曲线数据

Tab.7 Data of Tafel polarization curves with different immersion time

时间/min	E/mV	J/(μA·cm <sup>-2</sup> )	缓蚀率/%
20	-655	1.129	85.58
60	-643	1.200	84.67
120	-669	1.327	83.05
180	-684	1.494	80.92
240	-676	1.815	76.82

## 3 结论

(1)本研究是在硅酸钠溶液中复配其他缓蚀组分,制备成一种环保型复合缓蚀剂,其最优配方为:植酸0.08 g/L、硅酸钠0.10 g/L、十二烷基苯磺酸钠0.06 g/L、六次甲基四胺0.02 g/L、硫酸锌0.04 g/L。

(2)浸泡在加有缓蚀剂的NaCl水溶液(质量分数5%)24 h后的碳钢表面依然光亮,没有铁锈等氧化物沉积,缓蚀剂在碳钢表面发生化学吸附形成一层致密均匀的钝化膜,能够有效地阻止Cl<sup>-</sup>、O<sub>2</sub>等与碳钢表面的接触,在腐蚀体系中碳钢的缓蚀率达到85.58%。

(3)缓蚀剂在碳钢表面发生的化学吸附是放热反应,缓蚀率随着腐蚀介质流动性的加快而降低,将碳钢浸泡在加有缓蚀剂的腐蚀体系中1~3 h,缓蚀率变化不大。

## 参考文献:

- [1] 鲁道荣,翟海涛. NaCl 溶液中植酸(肌醇六磷酸酯)对 A3 钢的缓蚀作用[J]. 有色金属, 2010, 62(3): 35-38.
- [2] 白玮,李向红,屈庆,等.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  和 EDTA 在 HCl 溶液中对冷轧钢的缓蚀协同效应[J]. 腐蚀与保护, 2007, 28(9): 449-451.
- [3] 倪铁军,王文西,蔡兰坤. 水溶液中硅酸盐缓蚀剂与碳钢表面氧化物相互作用的研究[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(11): 479-482.
- [4] Salasi M, Shahrabi T, Roayaei E, et al. The electrochemical behaviour of environment-friendly inhibitors of silicate and phosphonate in corrosion control of carbon steel in soft water media [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 104(1): 183-190.
- [5] Aramaki K. Synergistic inhibition of zinc corrosion in 0.5 M NaCl by combination of cerium(III) chloride and sodium silicate[J]. Corrosion Science, 2002, 44(2): 871-886.
- [6] 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[J]. 中国海洋大学学报, 2004, 34(2): 238-244.
- [7] 李增朴. 用于软水密闭循环冷却系统的硅系缓蚀剂: 中国, 95117456. 8[P]. 2000-05-24.
- [8] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 32-116.
- [9] 谷宁,李春梅. 表面活性剂对碳钢的缓蚀作用及与缓蚀剂的协同效应[J]. 表面技术, 2003, 32(1): 57-58.
- [10] 许淳淳,何海平. 钨酸钠与十二烷基苯磺酸钠协同缓蚀作用研究[J]. 表面技术, 2005, 34(3): 33-35.
- [11] 徐群杰,齐航,周小晶,等. 新型绿色缓蚀剂植酸的研究进展[J]. 腐蚀与保护, 2009, 30(2): 75-77.
- [12] 刘阳升. 3%NaCl 介质中碳钢的缓蚀剂研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2008.
- [13] 孙丽红. 模拟海水介质中黄铜复合缓蚀剂的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.

(上接第 38 页)

(2)无机类型黏合剂可为净化器衬垫提供良好的抗张强度,但制成衬垫的耐折性能相对较差.

(3)B-3(丙烯酸酯类)黏合剂能赋予衬垫相对较好的强度性能. B-3 黏合剂在海泡石/玻璃纤维与海泡石/陶瓷纤维体系中的用量分别以 6%、8%为最佳,所制作的海泡石衬垫不仅均达到国内外同类产品水平,而且降低了价格.

## 参考文献:

- [1] 宋婧,曾令可. 汽车尾气净化器用催化剂载体的研究现状[J]. 陶瓷, 2007(9): 13-15.
- [2] 勾宝利,王乐安,提宝山. 汽车尾气催化净化器的应用[J]. 城市车辆, 2000(4): 35-37.
- [3] 李俊. 汽车尾气催化净化器[J]. 汽车与驾驶维修, 1994(4): 14-15.
- [4] 谢丽英. 国内外汽车尾气净化器生产厂家状况[J]. 稀土信息, 2009(9): 29-31.
- [5] 雷霞. 汽车尾气催化净化器的研究[J]. 汽车工艺与材料, 2000(3): 26-28.
- [6] 高玉杰,李静. 非金属矿物纤维制作汽车尾气净化器衬垫的研究[J]. 天津科技大学学报, 2009, 24(5): 40-44.