



一种复配缓蚀剂对 Q235 碳钢的缓蚀性能及机理研究

刘会媛¹, 柳鑫华^{1,2}, 石春杰¹, 张红霞¹

(1. 唐山师范学院化学系, 河北唐山 063000;

2. 唐山市绿色专用化学品重点实验室, 河北唐山 063000)

[摘要] 为了进一步探究、提高绿色缓蚀剂的缓蚀性能和缓蚀机理, 研究了一种 Q235 碳钢材料的复合绿色缓蚀剂。利用重量法、阻抗图谱(EIS、Bode)、动电位极化曲线、扫描电子显微镜(SEM)及能谱分析(EDS)探讨了在自来水介质中, 钨酸钠、葡萄糖酸钠和 Zn^{2+} 对 Q235 碳钢材料的缓蚀协同作用。结果表明: 钨酸钠、葡萄糖酸钠和 Zn^{2+} 三元药剂在该体系中有较强的协同缓蚀作用。当钨酸钠、葡萄糖酸钠、 Zn^{2+} 质量浓度分别为 40、20、4 mg/L 时, 协同缓蚀效果最好, 缓蚀率最高达到 90% 以上。动电位极化数据证明该复合缓蚀剂为以抑制阳极为主的阳极型缓蚀剂, 阻抗图谱的数据表明, 三元配方药剂增强了在 Q235 碳钢表面电荷转移的阻力。采用扫描电镜(SEM)和能谱分析(EDS)分别证明了三元复合配方药剂在碳钢表面形成了保护膜和膜中的主要成分。三元复合配方药剂在碳钢表面的吸附符合 Langmuir 吸附等温式, 其是通过化学吸附和物理吸附两种方式吸附在碳钢材料表面的。

[关键词] Q235 碳钢; 协同效应; 吸附; 缓蚀; 表面分析

[中图分类号] TG174.42 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)09-0124-09

Corrosion inhibition performance and mechanism of a compound corrosion inhibitor to Q235 carbon steel

LIU Huiyuan¹, LIU Xinhua^{1,2}, SHI Chunjie¹, ZHANG Hongxia¹

(1. Department of Chemistry, Tangshan Normal University, Tangshan 063000, China;

2. Tangshan Key Laboratory of Green Specialty Chemicals, Tangshan 063000, China)

Abstract: In order to further explore and improve the corrosion inhibition performance and mechanism of green corrosion inhibitor, a compound green corrosion inhibitor to Q235 carbon steel was investigated. The synergistic effect of sodium tungstate, sodium gluconate and Zn^{2+} on corrosion inhibition to Q235 carbon steels was studied by gravimetry, impedance spectroscopy (EIS, BODE), potentiometric polarization curve, scanning electron microscope (SEM) and energy spectrum analysis (EDS) in natural tap water medium. The results showed that sodium tungstate, sodium gluconate and Zn^{2+} had strong synergistic effect in the corrosive system. The optimum synergistic effect was obtained and the inhibition rate was more than 90% when the concentrations of sodium tungstate, sodium gluconate, sodium gluconate and Zn^{2+} were 40 mg/L, 20 mg/L and 4 mg/L respectively. The potential dynamic polarization data showed that the compound corrosion inhibitor was mainly an anodic corrosion inhibitor, and the data of impedance spectrum showed that the tri-compound agent enhanced the resistance of charge transfer on the surface of Q235 carbon steel. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were used to prove respectively that the ternary compound formula formed a protective film on the surface of carbon steel and its main components. The adsorption of ternary compound formula conformed to Langmuir adsorption isotherm, which adsorbed on the surface of carbon steel by chemical and physical ways.

Key words: Q235 carbon steel; synergistic effect; adsorption; corrosion inhibition; surface analysis

[基金项目] 河北省自然科学基金(D2022105004); 唐山师范学院校内基金项目(2021B35)

碳钢具有机械性能良好、易于加工等特点,故成为工业和工程应用的关键材料,广泛应用于建筑、汽车、船舶和石化等行业^[1]。碳钢的腐蚀会造成严重的、不可避免的损失,不仅造成巨大的资源浪费,而且造成巨大的安全隐患^[2-3]。目前采用的防腐技术越来越多,包括合理选择材料、电化学保护、添加缓蚀剂和表面处理技术等^[4-8]。其中,添加缓蚀剂在碳钢表面形成超薄膜是一种简单高效的方法。缓蚀剂在金属碳钢材料表面形成的薄膜中的有效物质可以通过化学、物理等吸附作用与金属表面紧密结合,有效隔离腐蚀性介质^[9]。形成超薄膜的方法被认为是一种具有发展前景的金属腐蚀防护技术^[10-11]。目前缓蚀剂在碳钢材料表面成膜用于金属防腐蚀方面的研究主要集中在无机物的氧化膜、沉淀膜等(如钨酸盐^[12]、锌盐^[13]等)和有机物的吸附膜[如R-SH^[14]、咪唑啉^[15]、CH₃(CH₂)_nCOOH^[16]和有机磷^[17]等]。有机分子在底物上的结合力是影响薄膜稳定性的主要因素,而结合力一般包括共价键、配位键等键,以及电荷转移和静电吸引等形式^[18-19]。而配位键非常稳定,因此,这种膜与金属基板之间的结合力较大,膜的稳定性也较好^[20-21]。膦酸盐、羧酸盐、多羟基糖等可通过氧位点或金属位点吸附在氧化膜表面,形成配位键^[22-25]。

葡萄糖酸钠[CH₂OH(CHOH)₄COONa]是一种环保型的有机物,广泛应用于防腐、水处理和制药等领域。由于其结构中含有大量的羟基和醛基,与铁表面和金属离子具有良好的亲合力。近几十年来,关于葡萄糖酸钠及其复合配方缓蚀性能有了一定深度的研究。刘妍^[26]证明了葡萄糖酸钠与聚天冬氨酸复配物对在标准配制水中的碳钢具有优良的缓蚀作用,缓蚀率达到95%;仲亚男等^[27]研究了葡萄糖酸钠与苯甲酸钠对铝合金在3.5% NaCl溶液中的协同作用,缓蚀率为86.49%。另外,Ⅵ副族的钨酸盐是氧化能力很弱的阳极型缓蚀剂。而在中性水中,钨酸盐对Fe²⁺具有一定的氧化作用,促进了金属氧化膜的形成、维持和修补膜;其次,由文献[28]可知,钨酸盐不但可以改变金属的极化活化,而且可以减弱金属的点腐蚀,是改变其阳极极化行为的绿色缓蚀剂;锌离子(Zn²⁺)是一种较好的沉淀膜型缓蚀剂,

能迅速成膜,与很多缓蚀剂都有较好的复配效果,且价格低廉,投加量小^[28-29]。鉴于葡萄糖酸钠具有络合金属离子的强大能力,钨酸钠可以有效地抑制金属表面的点蚀,少量锌盐可以迅速成膜而且能具有较好的复配特性,笔者把3种物质复配使用(组成绿色复合配方),以更大地发挥其效能,自发吸附在铁基体上,与金属阳离子结合形成组装膜,可以得到更厚、更致密的保护膜,发挥协同效果。

本研究利用钨酸盐、葡萄糖酸钠及锌盐(微量使用)这3种缓蚀剂在Q235钢材料表面成膜发生作用,通过简便的失重浸泡法优化了该绿色缓蚀剂复配物配方。研究了该绿色缓蚀剂在Q235钢表面的表面形貌、膜的结构和腐蚀抑制行为,并探讨了该绿色缓蚀剂复配物形成的复合膜的缓蚀机理。

1 实验部分

1.1 实验材料

采用72.4 mm×11.5 mm×2.0 mm的Q235钢板(购于高邮市秦邮仪器化工有限公司,表面积20 cm²)作为金属基底制备自组装膜。在所有实验之前,Q235钢板样品用丙酮擦拭去油和无水乙醇冲洗,然后风干。葡萄糖酸钠、二水钨酸钠、七水硫酸锌,天津市致远化学试剂公司,分析纯;羟基亚乙基二膦酸(HEDP)、2-磷酸基-1,2,4-三羧酸丁烷(PBTCA)购于山东泰和水处理剂厂,工业纯。

1.2 绿色缓蚀剂复配物膜及其平均缓蚀率的计算

将碳钢试样经过清洗和称重后,分别浸入模拟冷却空白水溶液和含有绿色缓蚀剂及其复配物水溶液的烧杯中,然后置于一定温度的水浴中。在72 h的浸泡试验结束时,将Q235碳钢试片从模拟溶液中取出,用酸(5% HCl和3 g/L的六亚甲基四胺)清洗。然后用去离子水冲洗,干燥后测定处理后试样的质量^[30]。称重精度为0.000 1 g。最后,腐蚀速率(X)和缓蚀率(η)分别按式(1)、式(2)计算:

$$X=W/(S \times T) \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta=(X_0-X)/X_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中:W——无缓蚀剂和有缓蚀剂时钢样的质量差值,mg;

S——模拟溶液中暴露试样的表面积,cm²;

T——浸泡时间,h;

X_0 、 X ——分别为 Q235 试片在空白、加入缓蚀剂试验溶液中的腐蚀速率。

1.3 表征

利用 SIGMA300 型场发射扫描电子显微镜 (SEM, 德国蔡司) 在 15 kV 的加速电压下对薄膜的表面形貌及薄膜成分 (EDS 能谱) 进行表征。

1.4 电化学测量

用电化学工作站 (德国札纳公司) 对 Q235 钢浸泡在空白实验溶液和加入缓蚀剂实验溶液、在温度为 40 °C 的条件下测定电化学阻抗谱 (EIS、Bode) 和极化曲线。Q235 钢材料样本 (暴露面积 1 cm²) 作为工作电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 和铂电极 (Pt) 分别作为参比和对电极。每次电化学测量前, 对 Q235 试样进行打磨、抛光处理。在水溶液中浸泡 30 min, 以获得稳定的开路电位。

在振幅为 ±10 mV 的正弦波电压扰动下进行 EIS 测量, 测量频率范围为 100 kHz~0.01 Hz。以 1 mV/s 的电位扫描速度扫描阴极侧至阳极侧制得极化曲线, 扫描范围 ±250 mV, 拟合并计算试样的腐蚀电位 (E_{corr}) 和电流密度 (i_{corr})^[31-32]。利用 Zahner Analysis 软件对测量的 EIS/Bode 数据和动电位极化数据进行分析, 确定拟合参数的值。缓蚀效率 (η) 利用式 (3)、(4) 计算。

$$\eta = (R_{\text{total}} - R_{\text{total}}^0) / R_{\text{total}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\eta = (i_{\text{total}}^0 - i_{\text{total}}) / i_{\text{total}}^0 \times 100\% \quad (4)$$

式中: R_{total}^0 和 i_{corr}^0 ——分别为在空白水溶液中 Q235 钢电荷转移电阻和腐蚀电流密度;

R_{total} 和 i_{corr} ——分别为在加入绿色缓蚀剂及其配方溶液体系中 Q235 钢表面带有自组装膜的极化电阻和腐蚀电流密度。

2 结果与讨论

2.1 配方的筛选

温度 40 °C 时钨酸钠对 Q235 钢的缓蚀试验曲线见图 1。

由图 1 可知, 在空白水溶液中, 钨酸钠对 Q235 钢试片的缓蚀率随其浓度的升高而升高, 整体呈递增趋势。当钨酸钠的质量浓度为 25~40 mg/L 时, 钨酸钠对碳钢材料的缓蚀能力有一定的提高, 缓蚀率

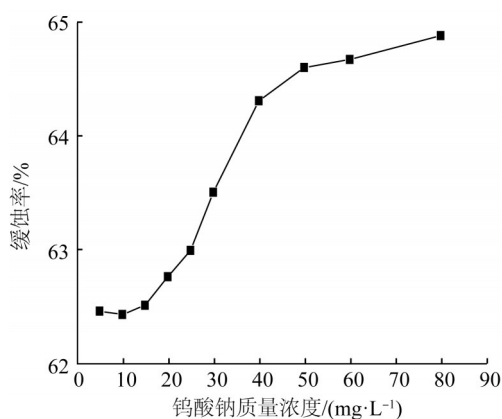


图 1 钨酸钠对 Q235 钢的缓蚀性能

Fig. 1 Corrosion inhibition performance of sodium tungstate on Q235 carbon steel

由 62.99% 上升至 64.3%。但钨酸钠的质量浓度达到 40 mg/L 以后即使继续升高浓度, 缓蚀率上升则不再明显, 质量浓度增加到 80 mg/L 时, 缓蚀率也仅为 64.87%, 单独使用钨酸钠并不能对自来水中的碳钢试片起到很好的缓蚀作用, 因此选取钨酸钠质量浓度为 40 mg/L 参与复合缓蚀剂的复配。

钨酸钠分别和葡萄糖酸钠、HEDP、PBTCA 进行二元复配后的缓蚀效果见图 2。

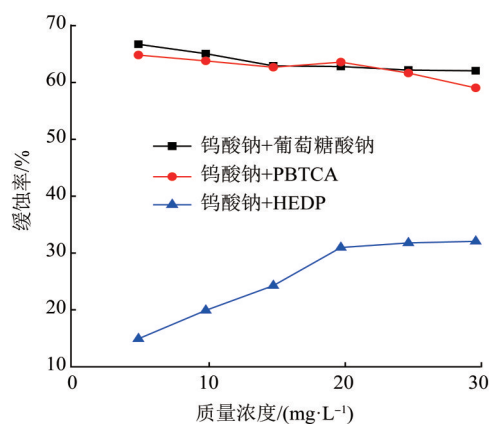


图 2 二元复配物对 Q235 钢缓蚀性能

Fig. 2 Corrosion inhibition performance of binary compound to Q235 carbon steel

由图 2 可知, 当钨酸钠和葡萄糖酸钠进行二元复配时, 上下浮动范围不大, 缓蚀率最高达到 66.66%, 最低为 62.00%。当钨酸钠与 PBTCA 进行二元复配时, 缓蚀率上下浮动如同与葡萄糖酸钠一样, 浮动程度较小, 缓蚀率最高达到 64.76%, 最低 58.98%。当与 HEDP 进行复配时, 缓蚀率上下波动较大, 但是缓蚀

率最高才32.06%,缓蚀效率低,较单一使用钨酸盐作为缓蚀剂,其缓蚀率非但没有上升,反而下降了很多。综合对比这3种试剂与钨酸钠复配的情况发现,葡萄糖酸钠、PBTCA均有较好的复配效果。但二元缓蚀剂的缓蚀效果还是不太理想,因此,在选用钨酸钠+葡萄糖酸钠、钨酸钠+PBTCA两组二元复配的基础上继续筛选第三种缓蚀剂,以研制高效缓蚀剂的三元配方。

钨酸钠+葡萄糖酸钠和钨酸钠+PBTCA分别和 Zn^{2+} (质量浓度根据文献选取为4 mg/L^[12, 28-29])三元复配,固定钨酸钠投加质量浓度为40 mg/L,考察葡萄糖酸钠或PBTCA投加量变化对三元复配缓蚀剂缓蚀效果的影响,结果见图3。

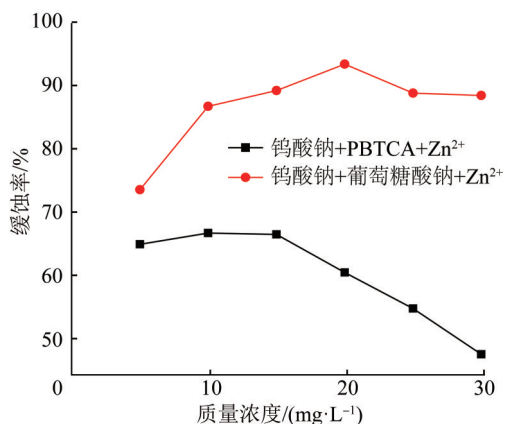


图3 三元复配物对Q235钢的缓蚀性能

Fig. 3 Corrosion inhibition performance of ternary compound to Q235 carbon steel

由图3可知,当钨酸钠(40 mg/L)、葡萄糖酸钠(20 mg/L)、 Zn^{2+} 三元复配时,碳钢试片在自来水溶液中的腐蚀率为0.033 22 mm/a,缓蚀率达90%以上。但在相同的条件下,钨酸钠、PBTCA与 Zn^{2+} 三元复配作为缓蚀剂,碳钢试片在自来水溶液中的腐蚀率为0.058 90 mm/a,缓蚀率仅为61.02%,与未加入 Zn^{2+} 相比,缓蚀率变化不明显,这可能是由于自来水的水质情况、温度、pH等因素对PBTCA的使用效果具有显著影响^[33]。因此在三元复配时,含有PBTCA的三元缓蚀剂缓蚀效能较低。综上所述,葡萄糖酸钠与钨酸钠、 Zn^{2+} 的协同配合效应明显大于PBTCA,而且也符合绿色缓蚀剂发展的要求。

综上所述,选取最佳缓蚀配方组分:40 mg/L钨酸钠+20 mg/L葡萄糖酸钠+4 mg/L Zn^{2+} 。

2.2 吸附缓蚀性能的热力学与协同作用的研究

通过上面配方的研究发现,钨酸钠属于无机类缓蚀剂,主要起钝化作用; Zn^{2+} 属于沉淀膜型缓蚀剂,将碳钢材料与腐蚀介质隔开而起到缓蚀作用;葡萄糖酸钠属于有机类缓蚀剂,其主要与碳钢材料的表面发生吸附作用。因此,本研究在固定钨酸钠质量浓度(40 mg/L)和 Zn^{2+} (4 mg/L)质量浓度的条件下,改变葡萄糖酸钠的浓度研究其在碳钢表面的吸附性能。

采用失重法得到的缓蚀率作为葡萄糖酸钠在碳钢试片表面的覆盖度。如果葡萄糖酸钠在Q235钢材表面的吸附符合Langmuir吸附模型,则葡萄糖酸钠的浓度及其在碳钢表面的覆盖度(C/θ)应满足以下公式^[34]:

$$C/\theta = 1/K + C \quad (5)$$

式中: K ——吸附平衡常数, L/mg;

C ——葡萄糖酸钠的质量浓度, mg/L。

对葡萄糖酸钠的浓度与其在碳钢表面的覆盖度进行线性回归,结果见图4,相关参数见表1。

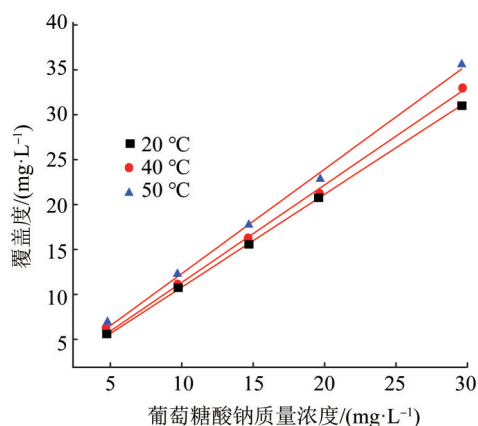


图4 碳钢在含有钨酸钠、 Zn^{2+} 缓蚀剂自来水中的 $C-C/\theta$ 关系

Fig. 4 $C-C/\theta$ relationship with sodium gluconate concentration to carbon steel in tap water containing corrosion inhibitor

表1 葡萄糖酸钠在含有钨酸钠、 Zn^{2+} 缓蚀剂自来水中的吸附参数

$T/^\circ\text{C}$	$K/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	斜率	R^2	$\Delta G^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
20	0.988 6	1.000 5	1.000	-33.6
40	0.969 6	1.049 5	0.996 5	-35.871
50	0.809 6	1.124 1	0.997 1	-36.5

由图4、表1可知,在含有复配缓蚀剂的自来水中, C/θ 与 C 基本呈线性相关,而且得到的直线斜率接近于1。这也就是说在所测温度范围内,葡萄糖酸钠在碳钢试片表面的吸附基本符合Langmuir吸附模型^[35]。在温度分别为40、50℃时, C/θ 与 C 斜率有一定的偏离,说明在温度较高时在碳钢表面药剂分子相互之间可能存在一定的作用力。虽然 $K(20\text{℃}) > K(40\text{℃}) > K(50\text{℃})$,但相差不大,说明本复配缓蚀剂对温度的变化有一定的适用性。另外,药剂分子在碳钢表面与溶液界面的吸附主要是通过取代碳钢材料表面的溶剂分子,药剂分子在碳钢材料表面的 ΔG^0 在20、40、50℃都呈负值,证明药剂分子在碳钢材料的表面都有较强的吸附性能。 ΔG^0 小于0,说明药剂分子在Q235钢表面的吸附过程是自发过程,且其绝对值在20~40 kJ/mol的范围内,证明药剂分子在吸附作用的过程中是物理和化学吸附共同作用的结果^[35]。这也进一步证明该复合配方适应温度的范围较宽。

实验过程中,当单独使用钨酸钠作为缓蚀剂研究碳钢在自来水中的缓蚀性能时,缓蚀率最高才达到了64.87%;而当钨酸钠、葡萄糖酸钠及 Zn^{2+} 进行三元复配时,缓蚀率达到90%以上。主要归因于钨酸钠、葡萄糖酸钠及 Zn^{2+} 之间存在较强的相互协同作用。

本实验利用静态失重法所得数据,对葡萄糖酸钠和 Zn^{2+} 之间的协同效应进行评价。由实验结果可知,添加极少量的 Zn^{2+} ,缓蚀率高达93.67%。缓蚀率的提高要归因于碳钢试片表面富集的 Zn^{2+} 起到快速成膜的作用以及钨酸钠、葡萄糖酸钠与 Zn^{2+} 之间的复配协同效应。参数 S 可反映两种物质之间的相互协同缓蚀作用^[36],而且参数 S 可由式(6)计算得出。

$$S = (1 - \eta_A - \eta_B + \eta_{AB}) / (1 - \eta_A \eta_B) \quad (6)$$

式中: η_A 、 η_B 、 η_{AB} ——分别为添加缓蚀剂A、B以及A+B时碳钢试片在自来水中的缓蚀率,%。

参考文献[37]表明,当参数 $S=1$ 时,就说明缓蚀剂A、B之间没有协同作用;当参数 $S>1$ 时,证明缓蚀剂A、B之间存在较强的协同作用;相反,当参数 $S<1$

时,缓蚀剂A、B之间没有协同作用,反而存在拮抗作用。根据公式(6)并利用静态失重法所得数据来计算钨酸钠+葡萄糖酸钠与 Zn^{2+} 之间的三元复配协同效应,结果见表2。

表2 碳钢试片在含有不同缓蚀剂的自来水中测得的缓蚀率以及计算得到的 S 值

Table 2 Corrosion inhibition efficiency and S values calculated to carbon steel samples measured containing different corrosion inhibitors in tap water

钨酸钠/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	葡萄糖酸钠/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Zn^{2+} / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\eta/\%$	S
40	20	—	62.75	—
40	—	4	41.94	—
40	20	4	93.67	3.42

由表2可知,当钨酸钠与 Zn^{2+} 、葡萄糖酸钠进行三元复配时, S 远大于1。这就表明葡萄糖酸钠与 Zn^{2+} 之间有很强的复配协同效应,扩大了缓蚀剂在碳钢试片表面的覆盖率^[36-37],提高了缓蚀率。

2.3 电化学极化曲线与阻抗图谱的研究

在三元配方缓蚀剂存在和不存在的条件下,在温度为40℃时浸没在测试溶液介质中的碳钢极化曲线见图5。

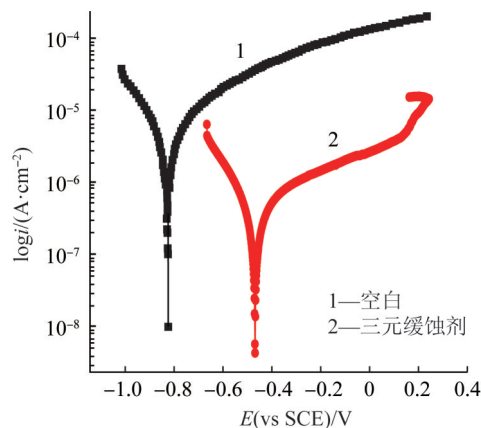


图5 空白体系及三元体系的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of blank system and ternary system

极化参数 E_{corr} 、 I_{corr} 、阳极斜率 $[\text{slope}_{\text{anode}}(b_a)]$ 、阴极斜率 $[\text{slope}_{\text{cathode}}(b_c)]$ 和 η 见表3。

由表3可知,三元缓蚀剂通过极化的腐蚀电流得出的缓蚀率达到95.5%,这与失重法得出的缓蚀率基本相符。三元缓蚀剂的加入使 b_a 变化较大, b_c 变化较小。此外,加入三元缓蚀剂体系的 E_{corr} 值明

表3 空白及三元缓蚀剂体系中的极化参数

Table 3 Polarization parameters of blank system and ternary system

极化参数	$b_a/(\text{V}\cdot\text{dec}^{-1})$	$b_c/(\text{V}\cdot\text{dec}^{-1})$	$I_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$\eta/\%$
空白溶液	0.586	0.863	0.017 7	-786	—
三元缓蚀剂	0.242	0.811	0.000 791	-443	95.5

显增大, I_{corr} 值降低。综上所述,三元复合配方是一种对阳极区域影响更为显著的阳极型缓蚀剂。这可以解释为缓蚀剂和沉积在钢表面的 Fe^{2+} 之间形成了复合物,导致阳极反应由隔离膜控制。

碳钢在含有三元缓蚀剂和空白溶液中的 EIS 谱图见图 6。

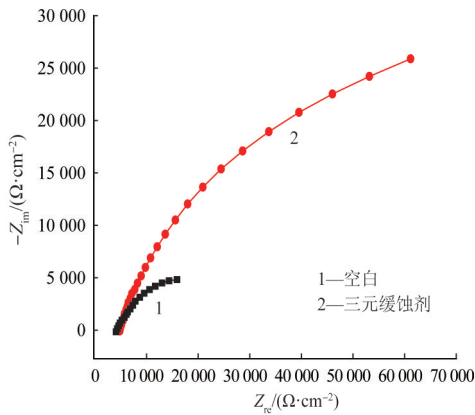
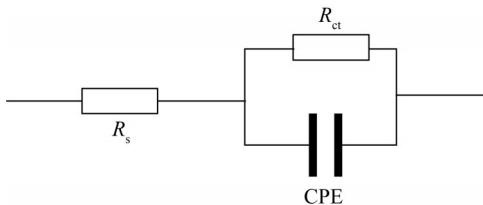


图6 Q235在空白和加入三元缓蚀剂体系中的Nyquist图
Fig. 6 Nyquist plots of blank system and ternary formula system

由图 6 可知,碳钢在被测溶液中的阻抗谱在 10 000~0.01 Hz 的频率范围内都表现为一个近似的半圆。使用 ZahnerAnalysis 软件分析,在空白和加有三元配方的药剂溶液中,Nyquist 图拟合得到适合的等效电路见图 7,实验数据见表 4。

由图 6、图 7、表 4 可知,空白和加有缓蚀剂配方的 Nyquist 图谱不是完整的半圆形状,主要因为



注: R_{ct} 为缓蚀体系电荷转移的电阻; R_s 为缓蚀体系溶液电阻; 由于 Q235 碳钢材料的表面不平整性由 CPE 代替理想的电容器。

图7 对抗谱拟合的等效电路图
Fig. 7 Equivalent circuit used to fit the impedance spectra

表4 拟合电化学参数及缓蚀效率

Table 4 Fitting electrochemical parameters and protection efficiency

影响因子	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_{\text{ct}}/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$C_{\text{dl}}/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$
空白	7.10	4.98	35.1	—
加入缓蚀剂	4.63	95.3	6.32	94.8

注: C_{dl} 为缓蚀体系双电层电容。

Q235 碳钢材料的表面的不平整性所致;模拟电荷转移电阻在加入三元缓蚀药剂后明显增加,因此抑制效率增加,这与 Q235 碳钢表面形成一层保护抑制膜有关;双电层电容减小,这意味着介电常数较小的三元药剂分子逐渐取代了吸附在碳钢表面的水分子和其他腐蚀性分子。

空白和加入三元缓蚀剂体系中的 Bode 图见图 8。

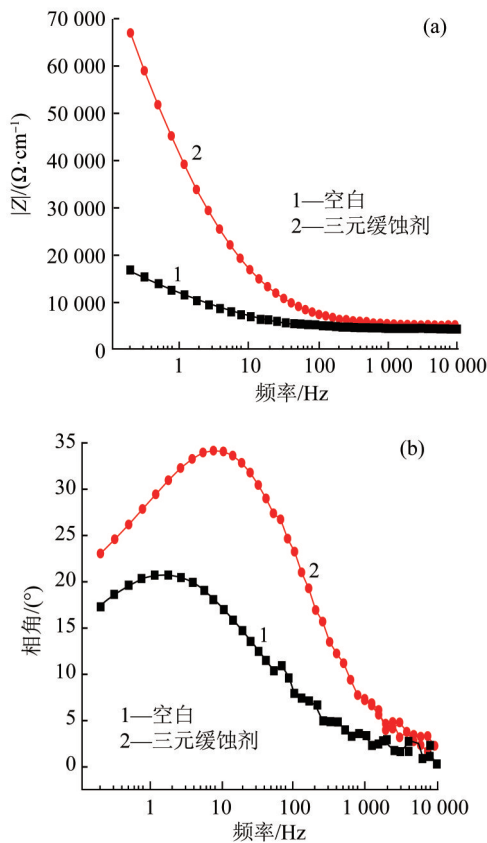


图8 空白和加入三元缓蚀剂体系中的Bode图
Fig. 8 Bode plots of blank system and ternary formula system

由图 8 可知,加入三元配方药剂的缓蚀体系阻抗值明显加大,在整个腐蚀过程中,Bode 相图中出现了一个波峰,显示的相位角均为负值,且相位峰往负向移动;对应的 Nyquist 图由一个容抗弧组成,表

明为一个时间常数。根据以上分析,由于三元药剂分子在 Q235 碳钢表面的吸附具有良好的缓蚀效果^[38]。从阻抗测量得到的缓蚀性能与极化测量和失重测试计算的结果一致。

2.4 SEM和EDS分析

Q235 碳钢试片在空白体系和三元缓蚀配方体系中的SEM和EDS见图9。

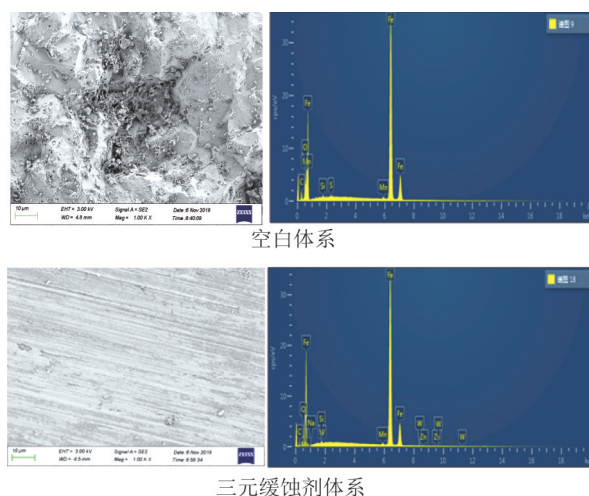


图9 Q235碳钢试片在空白体系和三元缓蚀配方体系中的SEM和EDS

Fig. 9 SEM and EDS of Q235 carbon steel specimen in blank system and three-way corrosion inhibition formula system

由图9的SEM分析结果可知,没有添加缓蚀剂的体系中的碳钢表面受到了严重腐蚀,添加了三元配方缓蚀剂后,没有明显的腐蚀产物,形成了一层致密的保护层,腐蚀程度极低。

由图9、表5的EDS元素分析结果可知,空白体

表5 在空白体系和三元体系中碳钢试片表面膜的EDS元素分析

Table 5 EDS elemental analysis of surface film of carbon steel specimen in blank system and ternary system

元素	空白		三元缓蚀剂	
	质量分数	原子百分比	质量分数	原子百分比
C	7.46	25.17	4.63	17.74
O	4.09	10.35	1.70	4.89
Fe	87.42	63.47	92.12	75.88
S	0.12	0.15	—	—
Si	0.25	0.36	0.27	0.45
Mn	0.67	0.49	0.71	0.59
W	—	—	0.28	0.07
Zn	—	—	0.16	0.11
Na	—	—	0.13	0.26
合计	100.00	100.00	100.00	100.00

系中,碳钢表面存在的铁、硅、锰、碳均属于碳钢自身所含有的物质,除此之外,碳钢表面存在大量的氧,说明铁被腐蚀主要以氧化物的形式滞留在碳钢表面。添加了三元配方缓蚀剂后,碳钢表面还含有一定量的氧(与空白体系相比降低)和大量的单质铁,说明部分铁元素以氧化物的形式沉积于碳钢试片表面膜中,在加入缓蚀剂后, Fe^{2+} 被部分氧化成为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 又与钨酸钠中的阴离子结合在碳钢表面或者次表面均匀成膜。与此同时,含有缓蚀剂的碳钢试片表面存在一定量的锌。这可能是由于 Zn^{2+} 与 OH^- 结合生成沉淀膜,留在碳钢表面。

2.5 缓蚀剂在缓释体系中对Q235碳钢试片的缓蚀机理

缓蚀体系中的溶解氧将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,同时,钨酸钠和葡萄糖酸钠与 Fe^{3+} 在阳极发生相互作用。钨酸根与 Fe^{3+} 结合生成钝化膜覆盖在碳钢表面;葡萄糖酸钠中的羧基与 Fe^{3+} 相互整合形成沉淀膜吸附在碳钢表面;而 Zn^{2+} 则在阴极部位形成沉淀膜而起到缓蚀作用。除此之外,葡萄糖酸钠中的多羟基(—OH)很好地稳定了体系中的 Zn^{2+} ,与 Zn^{2+} 相互协同作用,有效抑制了碳钢的腐蚀,提高了缓蚀率。

3 结论

(1)钨酸盐、葡萄糖酸钠、 Zn^{2+} 复配组成的复合缓蚀剂,当钨酸盐、葡萄糖酸钠、 Zn^{2+} 分别为40、20、4 mg/L时,碳钢试片在自来水中的缓蚀率达到93.67%,具有强大的缓蚀能力。

(2)该三元配方缓蚀剂的三种药剂之间有很好的协同效应;该复合缓蚀剂为主要以抑制阳极腐蚀为主的阳极型缓蚀剂。

(3)采用扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)对使用和不使用三元复合配方药剂时碳钢的表面形貌进行了分析,结果表明碳钢表面形成了保护膜。三元复合配方药剂在碳钢表面的吸附符合Langmuir吸附等温线,通过化学吸附和物理吸附两种方式吸附在碳钢表面。

参考文献

- [1] PENG Yu, HUGHES A E, DEACON G B, et al. A study of rare-earth 3-(4-methylbenzoyl)-propanoate compounds as corrosion inhibitors for AS1020 mild steel in NaCl solutions[J]. Corrosion Sci-

- ence, 2018, 145:199-211.
- [2] GOYAL M, KUMAR S, BAHADUR I, et al. Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 256:565-573.
 - [3] LI Xiaogang, ZHANG Dawei, LIU Zhiyong, et al. Share corrosion data[J]. Nature, 2015, 527:441-442.
 - [4] JIANG Shaobo, JIANG Linhua, WANG Zhuyin, et al. Deoxyribonucleic acid as an inhibitor for chloride-induced corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions[J]. Construction and Building Materials, 2017, 150:238-247.
 - [5] LU Hao, ZHANG Shengtao, LI Weihua, et al. Synthesis of graphene oxide-based sulfonated oligoanilines coatings for synergistically enhanced corrosion protection in 3.5% NaCl solution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(4):4034-4043.
 - [6] FAN Baomin, WEI Gang, ZHANG Zhan, et al. Characterization of a supramolecular complex based on octadecylamine and β -cyclodextrin and its corrosion inhibition properties in condensate water[J]. Corrosion Science, 2014, 83:75-85.
 - [7] XING Xuteng, XU Xiaoyang, WANG Jihui, et al. Preparation and inhibition behavior of ZnMoO_4 /reduced graphene oxide composite for Q235 steel in NaCl solution[J]. Applied Surface Science, 2019, 479:835-846.
 - [8] EL-LATEEF H A, KHALAF M M. Novel dispersed Ti_2O_3 - SiO_2 /polyaniline nanocomposites: *In-situ* polymerization, characterization and enforcement as a corrosion protective layer for carbon-steel in acidic chloride medium[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 573:95-111.
 - [9] SHE Zhe, DI FALCO A, HÄHNER G, et al. Electrodeposition of gold templated by patterned thiol monolayers[J]. Applied Surface Science, 2016, 373:51-60.
 - [10] YU Fei, CHEN Shougang, LI Houmin, et al. Application of Self Assembled 6-aminohexanol layers for corrosion protection of 304 stainless steel surface[J]. Thin Solid Films, 2012, 520(15):4990-4995.
 - [11] HILL D, HOLLIMAN P J, MCGETTRICK J, et al. Study of the tribological properties and ageing of alkyphosphonic acid films on galvanized steel[J]. Tribology International, 2018, 119:337-344.
 - [12] 柳鑫华, 王红, 孙彩云. 海水中钨酸盐复合缓蚀剂对碳钢的缓蚀性能[J]. 材料保护, 2009, 42(8):16-18.
LIU Xinhua, WANG Hong, SUN Caiyun. Inhibition behavior and mechanism of tungstate compound inhibitor for carbon steel in seawater[J]. Materials Protection, 2009, 42(8):16-18.
 - [13] 徐仲斌, 张天红. 有关锌盐缓蚀剂问题的进一步探讨[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(9):398-401.
XU Zhongbin, ZHANG Tianhong. Some problems of Zn^{2+} salt corrosion inhibitors[J]. Corrosion & Protection, 2000, 21(9):398-401.
 - [14] HU Shuai, CHEN Zhenyu, GUO Xingpeng. Inhibition effect of three-dimensional(3D) nanostructures on the corrosion resistance of 1-dodecanethiol self-assembled monolayer on copper in NaCl solution[J]. Materials, 2018, 11(7):1225.
 - [15] QIANG Yujie, FU Shulei, ZHANG Shengtao, et al. Designing and fabricating of single and double alkyl-chain indazole derivatives self-assembled monolayer for corrosion inhibition of copper[J]. Corrosion Science, 2018, 140:111-121.
 - [16] ALONSO FRANK M, MELTZER C, BRAUNSCHWEIG B, et al. Functionalization of steel surfaces with organic acids: Influence on wetting and corrosion behavior [J]. Applied Surface Science, 2017, 404:326-333.
 - [17] ZHANG Lincai, XU Mingzhu, HU Youdong, et al. Biofunctionalization of biodegradable magnesium alloy to improve the *in vitro* corrosion resistance and biocompatibility [J]. Applied Surface Science, 2018, 451:20-31.
 - [18] BARTH J V. Molecular architectonic on metal surfaces [J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2007, 58:375-407.
 - [19] FOSTON M, HUBBELL C, PARK D Y, et al. Surface modification by electrostatic self-assembly followed by covalent fixation[J]. Angewandte Chemie, 2012, 51(8):1849-1852.
 - [20] KRISTAN M E, HAJDARI G Z, OTMAČIĆ Ć H. Modification of cupronickel alloy surface with octadecylphosphonic acid self-assembled films for improved corrosion resistance [J]. Corrosion Science, 2018, 134:189-198.
 - [21] ZHANG X H, LIAO Q Q, NIE K B, et al. Self-assembled monolayers formed by ammonium pyrrolidine dithiocarbamate on copper surfaces in sodium chloride solution[J]. Corrosion Science, 2015, 93:201-210.
 - [22] MAHO A, DENAYER J, DELHALLE J, et al. Electro-assisted assembly of aliphatic thiol, dithiol and dithiocarboxylic acid monolayers on copper[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(11):3954-3962.
 - [23] KWOK S C T, CIUCCI F, YUEN M M F. Chemisorption threshold of thiol-based monolayer on copper: Effect of electric potential and elevated temperature[J]. Electrochimica Acta, 2016, 198:185-194.
 - [24] CUI Mengqi, NG W S, WANG Xu, et al. Enhanced electrochromism with rapid growth layer-by-layer assembly of polyelectrolyte complexes [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(3):401-408.
 - [25] PAKIET M, TEDIM J, KOWALCZYK I, et al. Functionalised novel gemini surfactants as corrosion inhibitors for mild steel in 50 mmol/L NaCl: Experimental and theoretical insights[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 580:123699.
 - [26] 刘妍. 聚天冬氨酸及其与葡萄糖酸钠复配物对碳钢缓蚀性能的研究[J]. 新疆有色金属, 2011, 34(6):68-70.

- LIU Yan. Study on corrosion inhibition of polyaspartic acid and its compound with sodium gluconate on carbon steel[J]. Journal of Materials Protection, 2011, 34(6): 68-70.
- [27] 仲亚男, 闵鹏飞, 卞达, 等. 葡萄糖酸钠对 7003 铝合金的缓蚀性能及其与苯甲酸钠的协同作用[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2015, 43(6): 54-58.
- ZHONG Yanan, MIN Pengfei, BIAN Da, et al. Inhibition effect of sodium gluconate on corrosion of 7003 aluminum alloy and the synergistic effect with sodium benzoate[J]. Journal of Shaanxi Normal University(Natural Science Edition), 2015, 43(6): 54-58.
- [28] 于静敏, 柳鑫华, 梁英华. 海水中碳钢钨系复合缓蚀剂的研究[J]. 材料保护, 2007, 40(2): 17-19.
- YU Jingmin, LIU Xinhua, LIANG Yinghua. Tungstate species corrosion inhibitor for protection of carbon steel in seawater[J]. Materials Protection, 2007, 40(2): 17-19.
- [29] 霍宇凝, 蔡张理, 赵岩, 等. 聚天冬氨酸及其与锌盐的复配物对碳钢缓蚀性能的影响[J]. 华东理工大学学报, 2001, 27(6): 669-672.
- HUO Yuning, CAI Zhangli, ZHAO Yan, et al. Effect of the corrosion inhibition behavior of polyaspartic acid and its mixture of zinc ion on carbon steel[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2001, 27(6): 669-672.
- [30] 柳鑫华, 贾静娴, 张红霞, 等. 乙醇胺改性聚环氧琥珀酸衍生物的合成及其阻垢缓蚀性能[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 292-301.
- LIU Xinhua, JIA Jingxian, ZHANG Hongxia, et al. Synthesis of ethanolamine modified polyepoxysuccinic acid derivatives and their corrosion inhibition properties[J]. Surface Technology, 2020, 49(8): 292-301.
- [31] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 94-99.
- [32] MENDONÇA G L F, COSTA S N, FREIRE V N, et al. Understanding the corrosion inhibition of carbon steel and copper in sulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to molecular modelling methods[J]. Corrosion Science, 2017, 115: 41-55.
- [33] 文明通. 2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸的缓蚀阻垢性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2001.
- [34] KHAN G, BASIRUN W J, KAZI S N, et al. Electrochemical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by Quinazoline Schiff base compounds in hydrochloric acid solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 502: 134-145.
- [35] LUO Xiaohu, PAN Xinyu, YUAN Song, et al. Corrosion inhibition of mild steel in simulated seawater solution by a green eco-friendly mixture of glucomannan (GL) and bisquaternary ammonium salt (BQAS)[J]. Corrosion Science, 2017, 125: 139-151.
- [36] 张晨. CO₂/H₂S 腐蚀体系中缓蚀剂的缓蚀机理及协同效应研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- ZHANG Chen. Study of the corrosion inhibition mechanism and the synergistic corrosion inhibition effect of inhibitors in CO₂/H₂S system[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.
- [37] EL-SABBAH M M B, BEDAIR M A, ABBAS M A, et al. Synergistic effect between natural honey and 0.1 mol/L KI as green corrosion inhibitor for steel in acid medium[J]. Zeitschrift Für Physikalische Chemie, 2019, 233(5): 627-649.
- [38] CHEN Jianxin, WANG Cai, HAN Jian, et al. Corrosion inhibition performance of threonine-modified polyaspartic acid for carbon steel in simulated cooling water[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(15): 47242.
- [作者简介] 刘会媛(1970—), 本科, 高级实验师。电话: 0315-3863393, E-mail: huiyuanliu123@sina.com。
- [收稿日期] 2022-07-18(修改稿)