

钼系复合缓蚀剂性能研究

向云刚^{1a}, 崔益顺^{1a}, 譙康全^{1b,2}

(1. 四川理工学院 a. 材料与化学工程学院;b. 分析测试中心, 四川 自贡 643000;
2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要:以钼酸钠为主缓蚀剂,通过与硫酸锌、硅酸钠和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的复配制得钼系复合缓蚀剂,考察其对 3.5% NaCl 介质中碳钢的缓蚀性能。通过动电位极化曲线法和正交实验方法确定了最优缓蚀剂配方:钼酸钠 50 mg/L、SDBS 30 mg/L、硅酸钠 5 mg/L、硫酸锌 2 mg/L。动电位极化曲线和失重实验结果一致表明:该复合缓蚀剂的缓蚀性能优异,对碳钢在 3.5% NaCl 介质的缓蚀率高达 90%。同时用扫描电镜研究了碳钢表面的微观形貌变化。

关键词:钼系复合缓蚀剂;NaCl;碳钢

中图分类号:TG174.42

文献标志码:A

引言

基于绿色化学的观念,从缓蚀剂的分子设计、合成路线、复配增效、应用性能等方面出发,综合评价和认识缓蚀剂应用开发的环境负荷及经济效益是缓蚀剂及其技术发展的方向^[1-4]。然而,许多高效的缓蚀剂往往具有一定的毒性,直接往水体中排放会造成环境污染,这使其应用范围受到限制。1988 年,我国颁布实施的地面水环境质量标准(GB3838—88)和污水综合排放标准(GB8978—88)都未将钼列入参数项目和污染物项目^[5]。因此,钼酸盐已被公认为无公害物质、低毒性。目前,钼系复合缓蚀剂因其低毒、无公害的优势正在逐渐被发掘研究,但单独使用钼酸盐,存在使用剂量较大时,才能获得最佳的缓蚀效果,且价格昂贵等问题,这在一定程度上限制了它的开发与应用。因此研究钼酸盐复合配方具有减少钼酸盐的用量、降低处理费用和提高缓蚀率的意义。

本文在单因素实验基础上,考察钼酸钠、SDBS、硅酸钠和硫酸锌四元缓蚀剂的复配,以缓蚀率为考察指标,通过正交实验方法得出最优配方。然后采用失重法、动电位极化曲线法和扫描电镜研究其缓蚀性能。

1 实验部分

1.1 主要实验仪器、材料及药品

Q235 碳钢试片,金相砂纸,电化学工作站(chi660D,上海辰华仪器有限公司),恒温水浴锅(HH-2,金坛市宏华仪器厂),参比电极为甘汞电极(213 型),对电极为铂电极(213 型,上海光电仪器厂),工作电极自制(圆柱形 Q235 碳钢,工作表面为圆形截面,面积 0.785 cm²,非工作表面用环氧树脂密封)。碳钢材料分析见表 1。

钼酸钠(AR,重庆北碚化学试剂厂),硫酸锌(AR,天津市北方天医化学试剂厂),硅酸钠(AR,上海化学试

收稿日期:2014-11-18

基金项目:材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金项目(2011CL13)

作者简介:向云刚(1987-),男,四川遂宁人,硕士生,主要从事金属缓蚀剂方面的研究,(E-mail)yungangxiang@163.com

崔益顺(1969-),女,四川威远人,教授,主要从事无机精细化工方面的研究,(E-mail)cuiyishun@163.com

表1 Q235 碳钢化学成分及其质量百分比(wt%)

| 成分 | 碳(C) | 锰(Mn) | 硅(Si) | 硫(S) | 铜(Cu) | 磷(P) | 铁(Fe) |
|----|------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 含量 | 0.33 | 0.53 | 0.063 | 0.031 | 0.019 | 0.0009 | 99.018 |

剂总厂所属上海试剂四厂),十二烷基苯磺酸钠 SDBS (AR,中国医药集团上海化学试剂公司),氯化钠(AR,成都市科龙化工试剂厂)。配制用水为实验室自制二次蒸馏水。

1.2 工作电极前处理

工作电极用金相砂纸逐级打磨抛光至 1600#,丙酮除酯、二次蒸馏水冲洗、乙醇超声,干燥后备用。

1.3 试验方法

(1) 失重法

失重试验参照 GB10124-1988^[6]。

(2) 电化学法

采用 chi660D 电化学工作站进行动电位极化曲线测试。当电位小于 0.2 mV/min 后,以扫描速率 2 mV/s、开路电位 ± 150 mV 进行动电位极化曲线测试。

(3) 扫描电镜测试法

将大小为 10 mm \times 10 mm \times 2 mm 的 Q235 钢片用金相砂纸逐级打磨抛光至 1600#,水冲洗、丙酮超声、室温干燥,然后分别悬挂浸泡于 25 $^{\circ}$ C 下未添加缓蚀剂和含不同浓度缓蚀剂的 3.5% NaCl 溶液中,静置 72 h 后取出钢片,水冲洗、干燥后,在扫描电镜下观察钢片表面的微观形貌。

2 实验结果与讨论

2.1 复配正交试验结果

25 $^{\circ}$ C 下,在单因素实验的基础上,选用钼酸钠、SDBS、硅酸钠和硫酸锌四种缓蚀剂进行复配,以缓蚀率为考察指标,选用 $L_9(3^4)$ 正交表,进行复配实验。因素水平表见表 2,极差分析结果见表 3。

表2 因素水平表

| 水平 | 因素 | | | |
|----|------------------|------------------|-------------------|------------------|
| | A 钼酸钠 /(mg/L) | B 硅酸钠 /(mg/L) | C SDBS/ (mg/L) | D 硫酸锌 /(mg/L) |
| 1 | 50 | 30 | 2 | 1 |
| 2 | 60 | 60 | 5 | 2 |
| 3 | 100 | 90 | 10 | 4 |

根据极差分析结果,由表 3 得出四种缓蚀剂的影响主次为:A > C > D > B,最优水平为:A₁B₁C₂D₂,即四元复合缓蚀剂的最优质量配比为:钼酸钠:硅酸钠:十二烷基苯磺酸钠:硫酸锌 = 5:3:0.5:0.2。在 25 $^{\circ}$ C 条件下,3.5% NaCl

表3 正交实验结果

| 实验号 | 因素 | | | | 缓蚀率 H/% |
|----------------|-------|-------|-------|-------|------------|
| | A | B | C | D | |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 83.57 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 86.34 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 81.75 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 3 | 78.57 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 1 | 75.46 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 2 | 78.46 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 2 | 81.58 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 1 | 81.86 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 3 | 83.38 |
| k ₁ | 85.22 | 81.24 | 81.30 | 80.29 | |
| k ₂ | 77.49 | 81.22 | 82.76 | 82.13 | |
| k ₃ | 82.27 | 81.17 | 79.61 | 81.23 | |
| R | 7.73 | 0.07 | 3.15 | 1.84 | |

溶液中,添加钼酸钠 50 mg/L、硅酸钠 30 mg/L、SDBS 5mg/L、硫酸锌 2 mg/L,进行验证实验。最优方案进行动电位极化曲线试验,结果如图 1 所示。

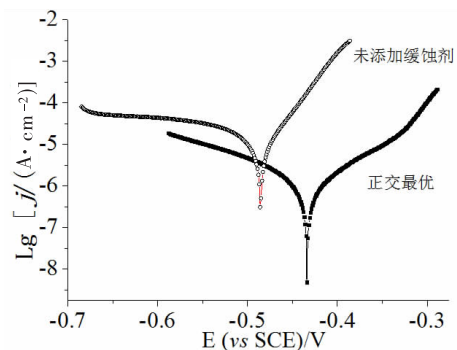


图1 动电位极化曲线图

由图 1 可知:(1)最优配方下,根据 Tafel 拟合计算缓蚀效率高达 90%,高于表 3 中最优水平试验结果 86.34%。(2)当加入缓蚀剂后,阴极极化曲线和阳极极化曲线均显著向低电流方向移动,表明复配缓蚀剂同时抑制了阳极和阴极反应。(3)含缓蚀剂的溶液较未添加缓蚀剂腐蚀电位正移明显,自腐蚀电位升高,这表明复合缓蚀剂类型是典型的阳极型缓蚀剂。

2.2 失重法结果

在 25 $^{\circ}$ C 的 3.5% NaCl 溶液配制 5 组溶液,见表 4。

表4 挂片试验溶液添加表

| 试验号 | 缓蚀剂 |
|-----|---|
| 1# | 未添加缓蚀剂 |
| 2# | 50 mg/LNa ₂ MoO ₄ |
| 3# | 50 mg/LNa ₂ MoO ₄ + 30 mg/LNa ₂ SiO ₃ |
| 4# | 50 mg/LNa ₂ MoO ₄ + 30 mg/LNa ₂ SiO ₃ + 2 mg/LZnSO ₄ |
| 5# | 50 mg/LNa ₂ MoO ₄ + 30 mg/LNa ₂ SiO ₃ + 2 mg/LZnSO ₄ + 5 mg/LLAS |

失重法实验表明:(1)目测可知(图 2),随着缓蚀剂种类的增加,挂片液更加澄清,钢片腐蚀更小。(2)由表 5 知,随着缓蚀剂种类的增加,缓蚀效率增加,碳钢的表面腐蚀受到抑制,这与图 2 相符,表明各种缓蚀剂之间存在协同机理,从而减缓了碳钢的腐蚀。(3)5#液(正交最优条件)缓蚀率为 90.8%,与图 1 的动电位极化曲线法拟合所得的缓蚀效率 90% 基本相符。

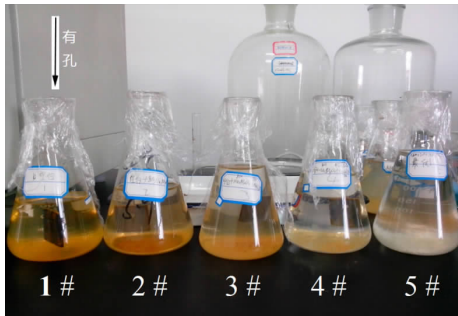


图 2 挂片 72 h 后目测图

表 5 失重法结果

| 编 号 | 1 # | 2 # | 3 # | 4 # | 5 # |
|-------|-----|-----|-----|------|------|
| 缓蚀率/% | — | 25 | 50 | 79.9 | 90.8 |

2.3 电镜扫描结果

25 °C 下,Q235 钢片在表 4 溶液中浸泡 72 h 后,碳钢表面腐蚀前后的微观形貌如图 3 所示(放大 2000 倍的 SEM 图)。

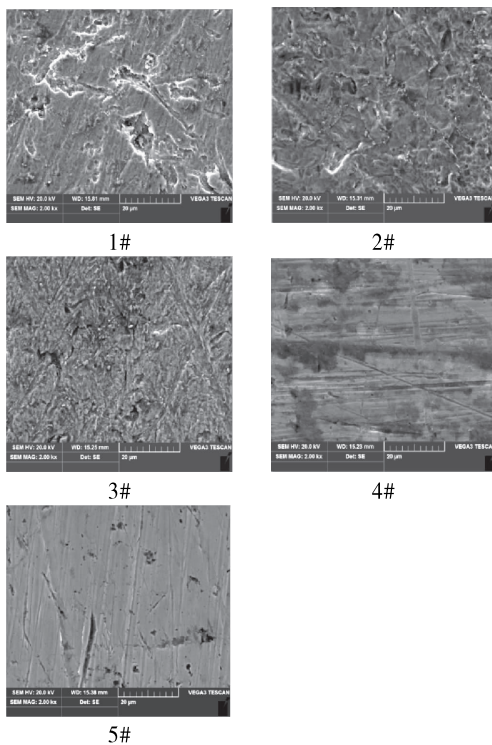


图 3 腐蚀形貌图

由图 3 知:(1)添加了 5#溶液的试样 SEM 图可以观察到试片表面较平滑,说明正交试验得出的最优水平有很好的缓蚀效果。(2)将未添加缓蚀剂和添加不同种类缓蚀剂的试样 SEM 图对比可知,随着缓蚀剂种类的增加,碳钢表面腐蚀逐渐减小,这进一步说明增加的缓蚀剂种类体现出协同作用,使得吸附在钢表面的吸附膜更加致密,从而有效抑制 Q235 钢在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀。

3 结 论

(1)通过正交试验得出复配缓蚀剂的最优配方为: 50 mg/L Na_2MoO_4 、30 mg/L Na_2SiO_3 、2 mg/L ZnSO_4 和 5 mg/L SDBS。缓蚀率达 90%。

(2)失重法和电化学测试法结果表明,复合缓蚀剂种类增加,其缓蚀性能提高,说明各种缓蚀剂之间存在协同作用。

(3)电镜扫描结果表明,添加复合缓蚀剂的试片与未添加缓蚀剂的试片相比,试片表面更加趋于平滑,这说明试片在钼系复合缓蚀剂中的腐蚀速度减小。

参 考 文 献:

- [1] 王国瑞,刘峥,刘二喜,等.绿色缓蚀剂研究现状与展望[J].腐蚀与防护,2009,30(10):732-737.
- [2] 张大全.缓蚀技术研究进展及在能源工业中的应用[J].上海电力学院学报,2013,29(4):355-363.
- [3] Pandian B R,Mathur G S.Natural Products as Corrosion Inhibitor for Metals in Corrosive Media-A Review[J].Materials Letters,2008,62(1):113-116.
- [4] 张世红,齐振伟,王梦迪,等.柚子皮提取物对 C38 的缓蚀作用[J].表面技术,2014,43(1):50-54.
- [5] 王大中.循环冷却水的钼系缓蚀剂[J].工业水处理,1991(3):8-17.
- [6] Yan Y,Li W H,Cai L K,et al.Electrochemical and quantum chemical study of purines as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution[J].Electrochemical Acta,2008,53(7):5953-5960.

(下转第 16 页)