

两种缓蚀剂对 10CrSiNiCu 钢的缓蚀效果研究

王楷, 孔小东, 汤丹华, 陈珊

(海军工程大学 理学院, 武汉 430033)

摘要: 采用极化曲线等电化学研究方法研究单独添加不同类型缓蚀剂葡萄糖酸钠、钼酸钠以及二者复配后在 3%(质量分数)NaCl 溶液中对 10CrSiNiCu 低合金钢的缓蚀效果。研究表明, 葡萄糖酸钠为阴极型缓蚀剂, 而钼酸钠为阳极型缓蚀剂, 而二者复配后则缓蚀效果降低, 产生拮抗作用。

关键词: 低合金钢; 缓蚀剂; 复配; 缓蚀作用

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2013.05.016

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)05-0077-04

Corrosion Inhibition Effect of Two Inhibitors on 10CrSiNiCu

WANG Kai, KONG Xiao-dong, TANG Dan-hua, CHEN Shan

(Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

Abstract: The corrosion inhibition effects of $C_6H_{11}NaO_7$ and Na_2MoO_4 , and the combination solution of the two inhibitors on low-alloy steel were investigated in 3% NaCl solution by using polarization method. The results showed that $C_6H_{11}NaO_7$ is anodic type inhibitors; Na_2MoO_4 is cathode type inhibitors; inhibition efficiency reduces after the combination of the two inhibitors.

Key words: low-alloy steel; inhibitor; combination; inhibition efficiency

随着经济全球化的发展, 船舶运输已经成为一种重要的贸易往来和文化交流手段。在恶劣的海洋环境中, 由于空气湿度大及海水介质的复杂性等因素, 很容易对船体结构造成腐蚀^[1-2]。腐蚀不仅会对舰船以及船用零部件的安全性、可靠性和使用寿命造成极大的威胁, 还可能危及船员的生命安全, 造成巨大的损失。低合金钢是制造结构件的主要材料之一, 因此, 研究如何减缓海水条件下低合金钢的腐

蚀则变得尤为重要。

葡萄糖酸盐是一种环境友好的缓蚀剂, 且在海水中有较好的缓蚀抑制作用^[3-5], 钼酸盐也是一种优良的钢铁缓蚀剂^[6-9], 二者分属不同类型缓蚀剂。为了研究不同阴阳极作用类型缓蚀剂复配产生的效果, 文中选取 10CrSiNiCu 作为典型低合金钢代表, 利用 3%(质量分数)NaCl 溶液模拟海水体系进行研究, 以期为更好发挥缓蚀剂的作用打下基础。

收稿日期: 2013-06-04

作者简介: 王楷(1987—), 男, 河南周口人, 硕士在读, 主要研究方向为舰船腐蚀与防护。

1 试验材料制备及方法

试样选取 907 钢轧制钢材,即 10CrSiNiCu,它是 $\sigma_s \geq 390$ MPa 的低合金高强度结构钢,具有较高的低温冲击韧性和优良的耐海水腐蚀性。试验面积取 10 mm × 10 mm,其余各面用环氧树脂密封,在水磨砂纸上磨至 1200#,再用丙酮清洗后,放于干燥皿中备用。

实验采用经典的三电极体系,以带毛细管的饱和甘汞电极为参比电极,以铂电极为对电极,采用 CS350 电化学工作站,以及电子恒温不锈钢水浴锅在 25 ℃ 下对电极进行动电位扫描极化曲线实验。动电位扫描范围为 -900~-100 mV (相对于参比电极),扫描速率为 1 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 葡萄糖酸钠单独缓蚀作用研究

通过大量预实验以及阅读相关参考文献^[3-5],选取一系列不同浓度葡萄糖酸钠进行试验。

实验结果见表 1 和如图 1 所示。

表 1 葡萄糖酸钠相关电化学参数

Table 1 The related electrochemical parameters of C₆H₁₁NaO₇

ρ (C ₆ H ₁₁ NaO ₇)/(mg·L ⁻¹)	E_{corr}/V	$J/(10^{-6}A \cdot cm^{-2})$	$\eta/\%$
0	-0.428	149.506	0
10	-0.457	102.412	31.50
50	-0.460	84.815	43.27
100	-0.477	62.239	58.37
500	-0.528	56.139	62.45

由图 1 可以看出,相对于空白实验,加入葡萄糖酸钠以后,腐蚀电流密度 J 均减小,说明缓蚀剂发挥了作用。腐蚀电位都负移,阴极塔费尔斜率随葡萄糖酸钠浓度的增大逐渐增大,这说明葡萄糖酸钠是一种阴极型缓蚀剂。在葡萄糖酸钠质量浓度为 500 mg/L 时,缓蚀效率 η 达到 62.45%。其缓蚀机理为:参与电化学反应的阳极 Fe 失去电子生成 Fe²⁺ 和 Fe³⁺,易与带负电的 (C₆H₁₁O₇)⁻ 以及 (C₆H₅COO)⁻ 结合,反应方程式为:

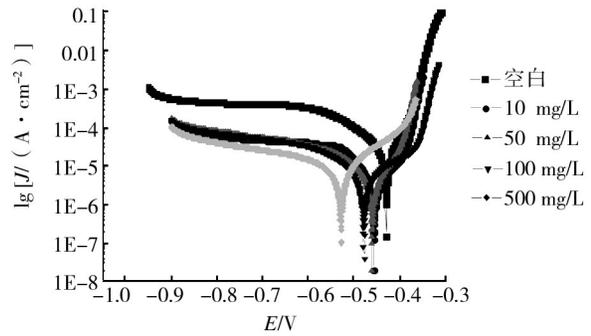
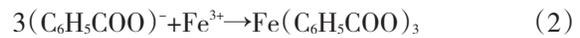


图 1 低合金钢在含不同浓度葡萄糖酸钠的 3%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of low-alloy steel in 3% NaCl solution with different concentrations of C₆H₁₁NaO₇



其中 (C₆H₁₁O₇)⁻ 以及 (C₆H₅COO)⁻ 中的 O 提供了孤对电子,增加葡萄糖酸钠浓度可在钢样表面形成较厚的沉淀膜,阻止腐蚀的进一步进行,从而提高缓蚀剂效率。

2.2 钼酸钠单独缓蚀作用研究

通过预实验以及相关文献^[6-9],取下列不同浓度钼酸钠进行试验,结果见表 2 和如图 2 所示。

表 2 Na₂MoO₄ 相关电化学参数

Table 2 The related electrochemical parameters of C₆H₁₁NaO₇

ρ (Na ₂ MoO ₄)/(mg·L ⁻¹)	E_{corr}/V	$J/(10^{-6}A \cdot cm^{-2})$	$\eta/\%$
0	-0.483	72.005	0
100	-0.441	30.255	57.98
500	-0.328	3.794	94.73
1000	-0.407	25.488	64.60

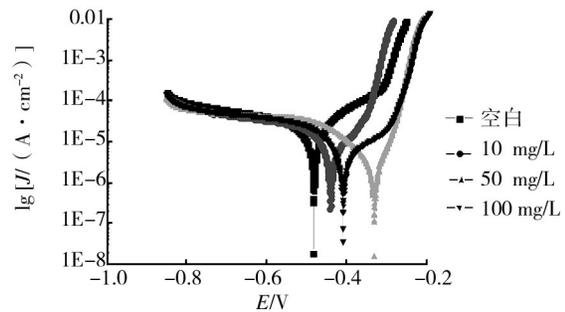
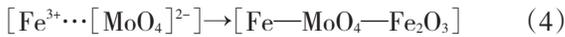
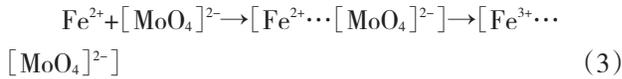


图 2 低合金钢在含不同浓度钼酸钠的 3%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of low-alloy steel in 3% NaCl solution with different concentrations of Na₂MoO₄

由图2可以看出,加入钼酸钠以后,腐蚀电位相对于空白实验都发生正移,腐蚀电流密度均减小,其有效地抑制了钢样的腐蚀,在一定范围内缓蚀率随钼酸钠浓度的增大而增加,即浓度越大缓蚀效果越好。当添加质量浓度为500 mg/L时缓蚀剂效率达到了94.73%,缓蚀机理为:当腐蚀介质中加入 Na_2MoO_4 后, MoO_4^{2-} 容易发生聚合生成 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 等聚钼阴离子,这些阴离子及 MoO_4^{2-} 与腐蚀性的Cl发生竞争吸附,减弱了腐蚀性Cl在界面的吸附,同时,这些聚钼阴离子及 MoO_4^{2-} 与基体金属发生下列反应:



产物为 $[\text{Fe}-\text{MoO}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3]$,即为钝化膜的主要成分^[10-11]。钼酸盐单独使用时,低浓度的 MoO_4^{2-} 不足以在基体上形成具有保护作用的膜层,这也是刚开始缓蚀剂效率低的原因,只有当浓度提高到一定程度时,具有保护作用的钝化膜才能形成。当浓度继续增大时,缓蚀率反而下降,这可能是因为过多的 MoO_4^{2-} 堆积在试样表面,阻止了反应进行,造成试样重新腐蚀。

2.3 扫描电镜分析

取试验后的空白试样以及分别添加500 mg/L⁻¹葡萄糖酸钠和钼酸钠溶液中的试样在扫描电镜下进行观察,电镜图片如图3所示。

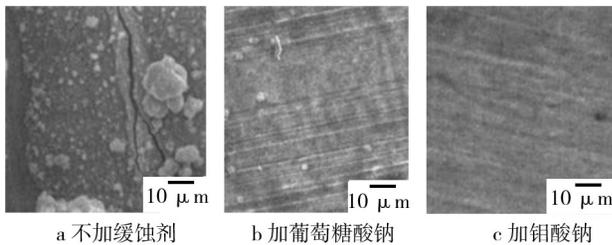


图3 扫描电镜图

Fig. 3 SEM images of the specimen

由图3可以看出,未添加缓蚀剂的试样表面出现了明显的腐蚀产物,而当添加了葡萄糖酸钠以及钼酸钠以后,试样表面都变得较为平整,腐蚀产物大量减少,甚至消失,再次说明添加的缓蚀剂很好地抑制了3%NaCl溶液对10CrSiNiCu低合金钢的腐蚀。

2.4 2种缓蚀剂复配后缓蚀作用研究

为验证2种缓蚀剂复配后效果,做以下研究^[12],将2种缓蚀剂以不同浓度比混合,其总质量浓度设为500 mg/L,极化曲线图如图4所示,相关参数见表3。

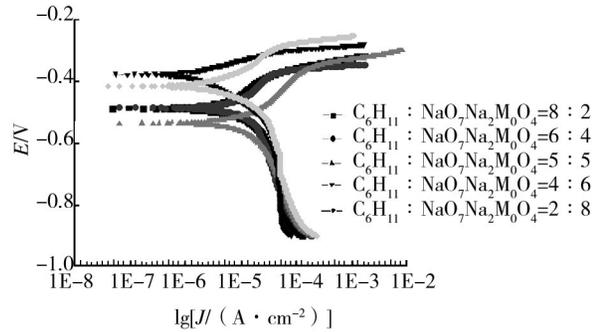


图4 2种缓蚀剂复配后极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of the two inhibitors combination

表3 复配后相关电化学参数

Table 3 The related electrochemical parameters of the two inhibitors combination

ρ (葡萄糖酸钠): ρ (Na_2MoO_4)	E_{corr}/V	$J/(10^{-6} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$
8:2	-0.485	46.115	28.83
6:4	-0.483	41.025	36.68
5:5	-0.536	43.056	33.55
4:6	-0.376	15.355	76.30
2:8	-0.415	38.564	59.42

通过以上极化曲线以及表3不难看出,当复配缓蚀剂中葡萄糖酸钠含量占多数时,自腐蚀电位负移;当钼酸钠含量占多数时,自腐蚀电位正移。二者复配后缓蚀效率均不高,当 ρ (葡萄糖酸钠): ρ (Na_2MoO_4)=4:6时,也只是达到76.30%。说明复配效果不理想,下面通过效应系数进行进一步说明。

2.5 效应系数评价

有时单一使用1种缓蚀剂效果并不好,而不同类型缓蚀剂配合使用后,起到在低剂量即获得较好的缓蚀效果称为协同效应。相反,如果不同类型缓蚀剂共同使用时反而降低各自的缓蚀效率,则称为拮抗效应。评价公式可用 $S=(1-\eta_B-\eta_A+\eta_A\eta_B)/(1-\eta_{AB})$ 表示^[13],其中 η_A , η_B 为2种缓蚀剂单独作用时的效率,而 η_{AB} 为2种缓蚀剂复配后的效率,需要

特别指出的是 η_{AB} 中 2 种缓蚀剂浓度之和必须与 A, B 单独作用时的浓度相等。当 $S > 1$ 时, 有缓蚀协同作用; 当 $S < 1$ 时, 有拮抗作用; 当 $S = 1$, 无任何相互作用。总质量浓度为 500 mg/L 时, 不同浓度比的缓蚀剂复配后对应的效应系数结果见表 4。

表 4 复配后效应系数

Table 4 Effect coefficient after combination

ρ (葡萄糖酸钠)/(mg·L ⁻¹)	ρ (Na ₂ MoO ₄)/(mg·L ⁻¹)	η /%	S
500	0	62.45	
400	100	28.83	0.026
300	200	36.68	0.029
250	250	33.55	0.028
200	300	76.30	0.078
100	400	59.42	0.046
0	500	94.73	

由表 4 反映出的数据可以看出, S 均小于 1, 说明葡萄糖酸钠与钼酸钠之间存在拮抗效应, 该 2 种缓蚀剂不适宜进行复配。因为复配后不仅缓蚀效率没有提高, 反而对缓蚀剂作用的发挥产生抑制。

3 结论

1) 葡萄糖酸钠是一种阴极型缓蚀剂, 其质量浓度为 0~500 mg/L 时, 在 3% NaCl 溶液中对 10CrSiNiCu 低合金钢的缓蚀效率随浓度的增大而增大。

2) 钼酸钠是一种阳极型缓蚀剂, 其质量浓度为 0~1000 mg/L 时, 在 3% NaCl 溶液中对 10CrSiNiCu 低合金钢的缓蚀效率随浓度的增大先增大后减小。当浓度为 500 mg/L 时, 缓蚀效率为 94.73%。

3) 葡萄糖酸钠与钼酸钠复配后有拮抗作用, 不利于二者缓蚀作用的发挥, 因此在使用缓蚀剂时, 应

避免二者混合使用, 至于二者抑制机理还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] MU Guan-nan, LI Xiang-hong, QU Qing, et al. Synergistic Effect on Corrosion Inhibition by Cerium (IV) Ion and Sodium Molybdate for Cold Rolled Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. Acta Chimica Sinica, 2004, 62 (24) : 2386—2390.
- [2] 杨敏. 钢在干湿交替下的大气腐蚀[J]. 装备环境工程, 2010, 4(4): 6—9.
- [3] 吴荫顺. 电化学保护和缓蚀剂应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [4] 李乃胜. 葡萄糖酸钠与苯甲酸钠体系对铸铁片缓蚀协同研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(4): 314—318.
- [5] 李言涛. 羧甲基壳聚糖与其他缓蚀剂的协同缓蚀作用[J]. 装备环境工程, 2010, 7(1): 1—5.
- [6] MU Guan-nan, LI Lin. The Corrosion Inhibition Synergism of Rare Earth Cerium (IV) ion and Anion-surfactant Formild Steel[J]. Corrosion and Protection, 2000, 21 (8) : 351—352.
- [7] 陈旭俊. 孔蚀缓蚀剂及其理论研究评述—铁基合金孔蚀缓蚀剂与缓蚀作用理论[J]. 材料保护, 1991, 24(6): 6.
- [8] 于丽花. 环境友好型钼酸盐三元缓蚀剂的复配研究[J]. 水处理技术, 2010, 36(10): 53—55.
- [9] 房娟娟. 钼酸盐缓蚀剂研究进展及发展趋势[J]. 山东化工, 2008, 37(11): 17—19.
- [10] 李玉明, 刘静敏. 钼酸盐与磷酸盐、硅酸盐复配缓蚀剂的研究[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(6): 248—251.
- [11] 刘福国, 杜敏. 复合缓蚀剂在 31% NaCl 溶液中的缓蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(10): 523—524.
- [12] 成雷. Ce 盐与葡萄糖酸钠在 3.5% NaCl 溶液中对碳钢的缓蚀作用[J]. 南京工业大学学报, 2010, 32(6): 16—19.
- [13] 罗立新, 江勇, 郭云霞. 宝浪油田腐蚀因素及防护技术研究与应用[J]. 河南石油, 2003, 17(3): 40—43.

(上接第 76 页)

- 随应力的变化规律研究[J]. 航空计算技术, 2009, 39(1): 8—14.
- [5] 胡正东, 夏清, 张士峰, 等. 导弹精度评估的非参数 Bootstrap 方法[J]. 飞行器测控学报, 2007, 26(5): 73—77.
 - [6] 董满才. 多管火箭落点分布和射程与密集度试验评估方

法研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.

- [7] 谢桂华, 张家生, 刘荣桂. 沉降计算系数的 Bootstrap 置信区间估计[J]. 中南大学学报, 2011, 42(9): 2843—2847.
- [8] WILLIAM O H, THOMAS L P. Application of the Bootstrap Statistical Method in Deriving Vibroacoustic Specifications [J]. NASA/TM, 2006.