

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.02.009

邻甲苯磺酰胺三元复配缓蚀剂的缓蚀性能研究

田会娟^{1*}, 赵玥¹, 郭强强², 洪岩³

(1. 唐山学院 新材料与化学工程学院, 河北 唐山 063000; 2. 唐山师范学院 化学系, 河北 唐山 063000; 3. 迁安市宏奥工贸有限公司, 河北 迁安 064400)

摘要: 为了研制出用量少、效率高的低毒高效缓蚀剂, 采用失重法、电化学和扫描电镜(SEM)研究了邻甲苯磺酰胺(OTS)、碘化钾(KI)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)复配的三元缓蚀剂在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中的缓蚀作用。通过正交试验得到三元缓蚀剂最优浓度比为OTS:KI:CTAB=15:6:5, 总浓度 $130\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 缓蚀率可达98.18%。添加三元缓蚀剂后腐蚀过程的活化能增大, 说明腐蚀反应更难发生。三元缓蚀剂符合Langmuir吸附等温式, 在碳钢表面的吸附为自发的弱化学吸附过程。极化曲线法和电化学阻抗法(EIS)计算的缓蚀率均与失重法一致。极化曲线表明三元缓蚀剂是以抑制阳极反应为主的混合型缓蚀剂。SEM微观相貌可看出添加三元缓蚀剂后, 碳钢表面几乎无腐蚀痕迹, 说明三元缓蚀剂分子之间具有缓蚀协同作用, 形成了致密牢固的保护膜。

关键词: 缓蚀剂; 邻甲苯磺酰胺; 协同效应; 碳钢

中图分类号: TG174.42

文献标识码: A

Study on corrosion inhibition of a ternary complex inhibitor composed of o-toluenesulfonamide

Tian Huijuan^{1*}, Zhao Yue¹, Guo Qiangqiang², Hong Yan³

(1. School of New Material and Chemical Engineering, Tangshan University, Tangshan 063000, China; 2. Department of Chemistry, Tangshan Normal College, Tangshan 063000, China; 3. Qian'an Hongao Industry and Trade Co., Ltd., Qian'an 064400, China)

Abstract: In order to develop a low toxicity and high efficiency corrosion inhibitor with less dosage and high efficiency, the corrosion inhibition effect of a ternary corrosion inhibitor composed of o-toluenesulfonamide (OTS), potassium iodide (KI) and cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sulfuric acid solution was studied by weight loss method, electrochemistry and scanning electron microscopy (SEM). The optimal concentration ratio of the ternary corrosion inhibitor was OTS:KI:CTAB=15:6:5, and the corrosion inhibition efficiency reached 98.18 % with the total concentration of $130\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The activation energy of corrosion process increased after the addition of ternary corrosion inhibitor, indicating that the corrosion reaction was more difficult to occur. The ternary corrosion inhibitor conformed to the Langmuir adsorption isothermal formula, and the adsorption on the surface of carbon steel was a spontaneous weak chemical adsorption process. The corrosion inhibition efficiencies calculated by polarization curve method and electrochemical impedance method were consistent with that by weight loss method. The polarization curve showed that the ternary

收稿日期: 2023-07-19

修回日期: 2023-09-01

*通信作者: 田会娟(1982—), 女, 博士, 副教授, email: hjtian82@163.com

基金项目: 唐山市科技局项目(21130232C); 河北省高等学校科学技术(青年)项目(QN202205); 唐山师范学院校内项目(2222C40)

corrosion inhibitor was a mixed type corrosion inhibitor which mainly inhibited anode reaction. SEM microscopic appearance showed that there was almost no corrosion trace on the surface of carbon steel after the addition of ternary corrosion inhibitor, indicating that there was a synergistic effect of corrosion inhibition between ternary corrosion inhibitor molecules, forming a dense and firm protective film.

Keywords: corrosion inhibitor; o-toluenesulfonamide; synergistic effect; carbon steel

碳钢由于自身优异的力学性能与加工性能,可用于石油管道、航空航天、建筑工程、机械制造等领域^[1],是目前应用最广泛的金属之一。然而,碳钢在使用过程中,由于酸洗、除垢、油井酸化等原因,极易受到含氯离子、硫酸盐、亚硝酸盐离子的酸性溶液介质的腐蚀。腐蚀是钢结构失效的主要原因^[2],将造成巨大的经济损失,甚至威胁到人的生命。因此,碳钢在酸性介质中的防护十分必要。硫酸是一种价格便宜的强酸,常用于酸洗、酸化、水处理、化学清洗等过程中,不可避免地会与碳钢接触,造成碳钢腐蚀。目前防止金属腐蚀的有阴极保护法、阳极保护法、金属表面覆盖法和缓蚀剂法等方法。缓蚀剂法是添加少量能阻止金属腐蚀或减缓金属腐蚀的物质以保护金属的方法^[3],是最常用的金属防护方法之一。

根据化学成分的不同,缓蚀剂主要分为无机缓蚀剂和有机缓蚀剂两大类。早期,无机缓蚀剂使用较多,但随着研究的深入,大多数无机缓蚀剂的毒性较大,在低剂量下容易引起局部腐蚀。有机缓蚀剂符合可持续发展的理念,对环境友好,大多数分子中含有杂原子(氮、氧、硫或磷)、不饱和键或分子结构中具有平面共轭结构的芳环^[4],可提供孤对电子对与Fe²⁺结合,使缓蚀剂分子吸附在碳钢表面,形成化学吸附。缓蚀剂分子与带电荷的碳钢表面之间的静电相互作用也可以形成物理吸附^[5]。缓蚀剂分子的吸附可以在金属表面形成一层保护层,取代覆盖在金属表面的水分子层,减少反应的活性位点或改变电荷转移的反应机理,从而减缓金属的腐蚀速度^[6]。常见的有机缓蚀剂有酰胺类^[7-8]、有机杂环类^[9-11]、氨基酸类^[12-14]及植物提取物^[15-17]等缓蚀剂。

本文选用邻甲基苯磺酰胺(OTS)为缓蚀剂,研究了其在硫酸介质中对碳钢的缓蚀作用,OTS分子中除含有氮、硫和氧等杂原子外,还含有苯环,可有效吸附在碳钢表面形成防护层,目前对其缓蚀效果的研究尚未见报道。为了进一步提高缓蚀率,降低添加量,利用缓蚀剂之间的协同效应进行了三元复

配,研制出了以OTS为主剂的三元复配缓蚀剂。

1 实验

1.1 材料与仪器

本实验主要实验材料及仪器见表1和表2,实验用去离子水为自制。II型碳钢片的表面积为20 cm²。邻甲基苯磺酰胺(OTS)结构式如图1所示。

表 1 实验材料
Tab.1 Experimental materials

名称	规格	生产厂家
邻甲基苯磺酰胺(OTS)	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
碘化钾(KI)	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫酸	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
无水乙醇	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
碳钢片	II型	高邮市秦邮仪器化工有限公司

表 2 实验仪器
Tab.2 Experimental instruments

名称	型号	厂家
电子天平	AR124CN	奥豪斯仪器(常州)有限公司
数显恒温水浴锅	HH-6	江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司
电化学工作站	Zennium Pro	德国札纳电化学公司
场发射扫描电镜	SIGMA300	卡尔蔡司光学有限公司

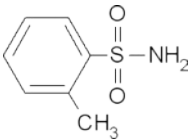


图 1 邻甲基苯磺酰胺的结构式
Fig.1 Structural formula of o-toluenesulfonamide

1.2 失重法测试

碳钢片是无油封包装,只需用脱脂棉蘸取无水乙醇后擦拭碳钢片表面,冷风干燥后在电子天平上称重,精确到0.0001 g。将碳钢片悬挂在一定温度下添加了缓蚀剂的0.5 mol·L⁻¹硫酸溶液中(将碳钢片全部浸入溶液中,并使其顶端距离溶液表面1 cm以上)。浸泡腐蚀8 h后,取出碳钢片,先用去离子水冲洗,再用橡皮擦拭除去腐蚀产物,蒸馏水冲洗,乙醇擦拭,冷风干燥后,称重。设计空白对照组,只加入腐蚀介质,不加入任何缓蚀剂。

实验结果用腐蚀速率 v 和缓蚀率来表示,计算公式如式(1)和(2)所示。

$$v = \frac{m_0 - m}{st} \quad (1)$$

式中: v 是碳钢腐蚀速率,g·cm⁻²·h⁻¹; m_0 是浸泡前的碳钢片质量,g; m 是腐蚀后的碳钢片质量,g; s 是碳钢片的表面积,20 cm²; t 是腐蚀时间,8 h。

$$\eta_v = \frac{v_0 - v}{v_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η_v 是失重法的缓蚀率,%; v_0 是未添加缓蚀剂硫酸介质中碳钢片的腐蚀速率,g·m⁻²·h⁻¹; v 是添加了缓蚀剂硫酸介质中碳钢片的腐蚀速率,g·m⁻²·h⁻¹。

1.3 电化学测试

电化学测试在30℃、0.5 mol·L⁻¹硫酸溶液中进行,采用三电极体系,对电极为铂电极、参比电极为饱和甘汞电极和工作电极为处理过的碳钢片,用环氧树脂涂抹碳钢片表面,留下1 cm×1 cm的工作面积,固化24 h后即可作为工作电极。三个电极被放置在电解池中,并确保它们之间有一定距离,尽量让对电极与参比电极保持平行。将工作电极浸泡在腐蚀溶液中至少30 min,保持开路电位稳定后,再进行电化学测试。

极化曲线扫描范围为-250~+250 mV,扫描速率为0.5 mV·s⁻¹。由极化曲线可以得到腐蚀电流密度与腐蚀电位之间的关系,并采用式(3)计算极化曲线法的缓蚀率^[18]。

$$\eta_i = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: η_i 是极化曲线法的缓蚀率,%; i_{corr}^0 是未添加缓蚀剂硫酸介质(空白溶液)中碳钢片的腐蚀电流密度,μA·cm⁻²; i_{inh} 是添加缓蚀剂硫酸介质中碳钢片的腐蚀电流密度,μA·cm⁻²。

电化学阻抗谱测试频率为10 mHz~10 kHz,并利用阻抗分析软件对阻抗结果进行拟合。采用式(4)计算电化学阻抗谱法的缓蚀率。

$$\eta_R = \frac{R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}}^0}{R_{\text{ct}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: R_{ct}^0 是未添加缓蚀剂硫酸介质中碳钢片的电荷转移电阻,Ω·cm²; R_{ct} 是添加了缓蚀剂的硫酸介质中碳钢片的电荷转移电阻,Ω·cm²。

2 结果与讨论

2.1 失重法分析

2.1.1 单一缓蚀剂

首先采用失重法对OTS在30℃、0.5 mol·L⁻¹硫酸溶液中OTS浓度对碳钢片的腐蚀速率和缓蚀率进行了研究,实验结果如图2所示。从图2可以看出,随着OTS浓度的增大,缓蚀率逐渐增大,腐蚀速率逐渐减小。在实验浓度范围内,当OTS的浓度为800 mg·L⁻¹时,缓蚀率可达到70.76%,之后随着浓度增加到1000 mg·L⁻¹时,缓蚀率稍微有所提高,但考虑到经济因素,选取800 mg·L⁻¹为最佳浓度。OTS含有苯环、氨基、S原子和O原子等,会吸附在金属表面形成保护膜,抑制碳钢片的腐蚀。

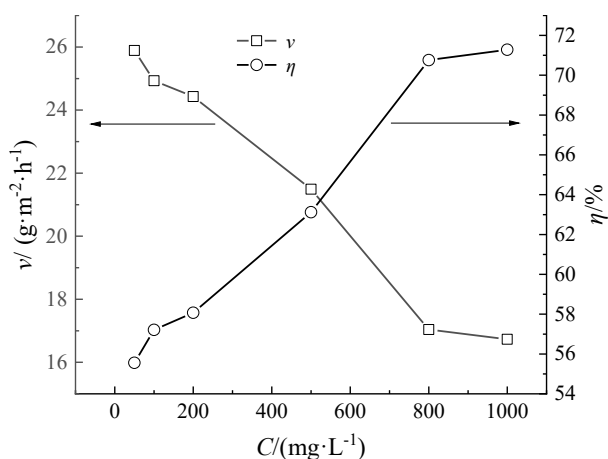


图2 OTS浓度对碳钢片的腐蚀速率和缓蚀率的影响
Fig.2 Influence of OTS concentration on corrosion rate and corrosion inhibition efficiency of carbon steel

2.1.2 三元复配缓蚀剂

为了进一步提高缓蚀率,同时减少缓蚀剂用量,降低经济成本,利用缓蚀剂间的协同效应^[19]进行了缓蚀剂的复配研究。有机物与卤素离子的缓蚀协同效应的研究开展较早,且对协同机理认识较清楚,有机胺、季铵盐类、硫脲等均与卤素离子在酸性介质中

存在明显的缓蚀协同效应。在缓蚀剂中加入少量的表面活性剂,可增强竞争吸附和协同效应,从而提高缓蚀率^[19]。经过实验筛选,选取 KI 和 CTAB 与 OTS 进行三元复配。设计正交试验并确定各组分浓度,通过实验探索确定了实验的因素和水平如表 3 所示。选取 $L_9(3^4)$ 正交表,进行三元复配,如表 4 所示,分别计算出相应的腐蚀速率和缓蚀率,并进行极差分析得到 $R_B > R_A > R_C$,表明 3 种缓蚀剂浓度对缓蚀率均有影响^[20],其中 KI 浓度影响最大,其次为 OTS 浓度,影响最小的为 CTAB 浓度。经分析可知,最优组合为 $A_3B_3C_3$, OTS 浓度为 $75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, KI 浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, CTAB 浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,即三元缓蚀剂总浓度为 $130 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,浓度比 OTS:KI:CTAB=15:6:5,因正交试验表中并无此组合,又通过 3 次失重实验进行了验证,最终得到三元最优复配浓度的平均缓蚀率为 98.18 %。下文出现的三元缓蚀剂均指最优浓度配比下的三元缓蚀剂。

表 3 因素水平表

Tab.3 The table of factors and levels

因素 水平	A (OTS 浓度)	B (KI 浓度)	C (CTAB 浓度)
1	25	10	75
2	50	20	50
3	75	30	25

2.1.3 温度的影响

通过失重法研究了三元缓蚀剂对温度的适应性。不同温度(20~60 °C)下,碳钢片在未添加任何缓蚀剂和添加了三元缓蚀剂的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中的腐蚀速率如图 3 所示,由此计算得到的缓蚀率见图 4。由图 3 可知,碳钢在空白溶液及含三元缓蚀剂的硫酸溶液中的腐蚀速率均随温度升高而增加,可能是因为温度升高会加大分子之间的热运动,从而加速了碳钢的腐蚀。但温度相同时,碳钢在空白溶液中的腐蚀速率远远大于添加了三元缓蚀剂的硫酸溶液。由图 4 可知,在实验温度范围内,三元缓蚀剂对碳钢的缓蚀率均在 90 % 以上,说明三元缓蚀剂对温度有较好的适应性。随着温度上升,缓蚀率稍有下降,说明三元缓蚀剂的缓蚀率与温度有关。因此可采用 Arrhenius 方程计算腐蚀过程的活化参数。

表 4 正交试验表

Tab.4 The table of orthogonal experiment

试号	A/(mg·L ⁻¹)	B/(mg·L ⁻¹)	C/(mg·L ⁻¹)	v/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)	η _r / %
1	25	10	75	2.95	94.94
2	25	20	50	2.19	96.23
3	25	30	25	1.38	97.63
4	50	10	50	2.60	95.54
5	50	20	25	1.39	97.61
6	50	30	75	1.20	97.94
7	75	10	25	1.53	97.38
8	75	20	75	1.42	97.56
9	75	30	50	1.10	98.11
K_1	288.8	287.86	290.44	—	—
K_2	291.09	291.40	289.88	—	—
K_3	293.05	293.68	292.62	—	—
k_1	96.27	95.95	96.81	—	—
k_2	97.03	97.13	96.63	—	—
k_3	97.68	97.89	97.54	—	—
R	1.41	1.94	0.91	—	—

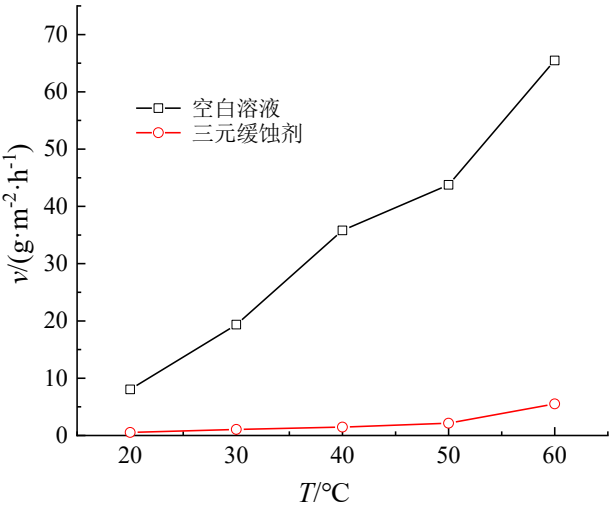


图 3 温度对碳钢腐蚀速率的影响

Fig.3 Effect of temperature on corrosion rate of carbon steel

根据 Arrhenius 方程^[21]可得:

$$\ln v = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \tag{5}$$

式中: v 是碳钢片腐蚀速率; E_a 是腐蚀过程的活化能; R 是气体常数; T 是绝对温度; A 是指前因子。

对 $\ln v$ 与 $1/T$ 进行线性回归,如图 5 所示,空白溶液和三元缓蚀剂的线性回归系数分别为 0.9391 和 0.9997,均接近于 1,表明可以用动力学模型来解释

碳钢在硫酸溶液中的腐蚀。通过斜率计算出了腐蚀活化能,其在空白溶液和加入三元缓蚀剂的硫酸溶液中的活化能分别为 $40.99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $79.58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明添加了三元缓蚀剂后腐蚀活化能增大。根据文献[22-23]所述,有缓蚀剂存在时腐蚀过程的活化能比无缓蚀剂存在时更高,是由于缓蚀剂的物理吸附形成的吸附膜,减缓了电荷的传递过程。

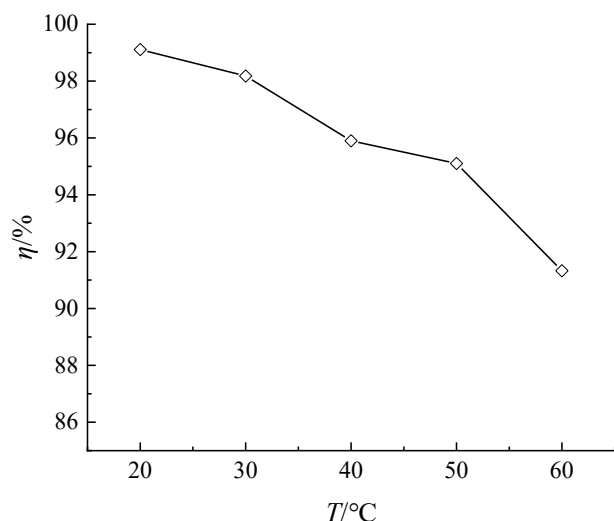


图4 不同温度下三元缓蚀剂对碳钢的缓蚀率

Fig.4 Corrosion inhibition efficiency of carbon steel with ternary corrosion inhibitor at different temperatures

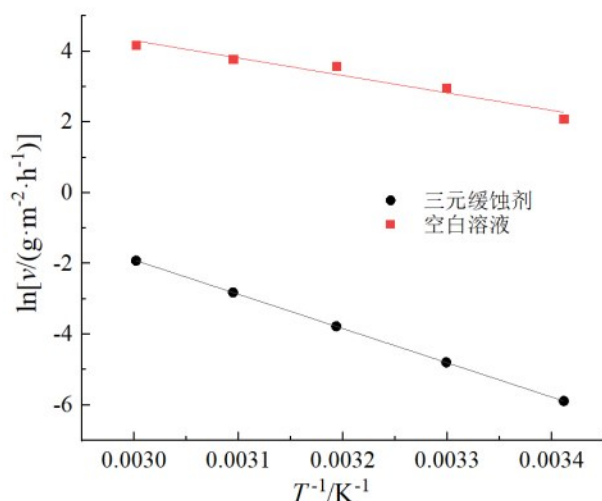


图5 碳钢在空白溶液和添加了三元缓蚀剂的硫酸溶液中的 Arrhenius 图

Fig.5 Arrhenius diagram of carbon steel in sulfuric acid solution without and with ternary corrosion inhibitor

2.1.4 吸附等温模型

为了更全面了解三元缓蚀剂与碳钢之间的相互

作用,采用三元缓蚀剂对 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中的失重法实验数据进行了热力学研究,通过拟合发现 Langmuir 等温式描述三元缓蚀剂的吸附行为最合适。Langmuir 等温式如式(6)所示,吸附平衡常数 K_{ads} 与吸附自由能 ΔG_{ads} 之间的关系如式(7)所示^[24]:

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K_{\text{ads}}} \quad (6)$$

$$K_{\text{ads}} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (7)$$

式中: C 是添加的缓蚀剂浓度; θ 是缓蚀剂在碳钢表面的覆盖率, $\theta = \eta_v$; R 为气体常数; T 为绝对温度;55.5为溶液中水的浓度。

C 和 C/θ 间的关系,如图6所示。通过拟合发现,线性相关系数为0.9938,说明 C 与 C/θ 具有良好的线性关系,且斜率接近1,表明三元缓蚀剂在碳钢表面的吸附过程符合 Langmuir 等温式。通过截距求出 K_{ads} ,由式(7)可计算出 $\Delta G_{\text{ads}} = -35.75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,吸附自由能为负值说明反应能自发进行, $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < |\Delta G_{\text{ads}}| < 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 介于物理吸附和化学吸附之间,表明三元缓蚀剂在实验条件下,在碳钢表面的吸附过程既有静电相互作用的物理吸附又有电荷共用的化学吸附,为自发的弱化学吸附过程^[25-26]。

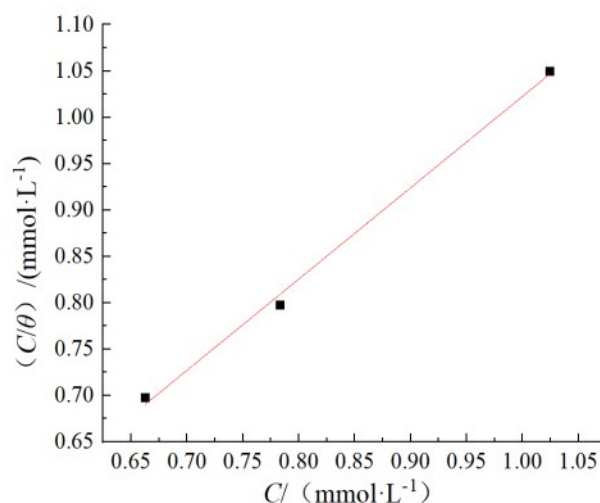


图6 三元缓蚀剂在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中在碳钢表面的 Langmuir 吸附等温模型

Fig.6 Langmuir isothermal adsorption model of ternary corrosion inhibitor on carbon steel surface in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sulfuric acid solution at $30\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.2 电化学分析

2.2.1 极化曲线法

通过极化曲线法和交流阻抗法等电化学方法进一步研究了三元缓蚀剂在碳钢表面的吸附过程。碳钢分别在不添加任何缓蚀剂、添加 800 mg·L⁻¹OTS 和添加三元缓蚀剂的 30 °C、0.5 mol·L⁻¹硫酸溶液中极化曲线如图 7 所示。由图 7 采用塔菲尔外推法得到的腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 i_{corr} 以及由式(3)计算得到的缓蚀率 η_i 见表 5。缓蚀率与失重法测得的结果一致。与空白对照组相比,加入 OTS 后,腐蚀电位正移,阳极腐蚀电流密度降低。加入三元缓蚀剂后,腐蚀电位显著正移,阴极和阳极腐蚀电流密度均有大幅度降低。说明 OTS 为阳极型缓蚀剂,而三元缓蚀剂能同时抑制阳极铁溶解反应和阴极析氢反应,是以抑制阳极反应为主的混合型缓蚀剂^[24]。

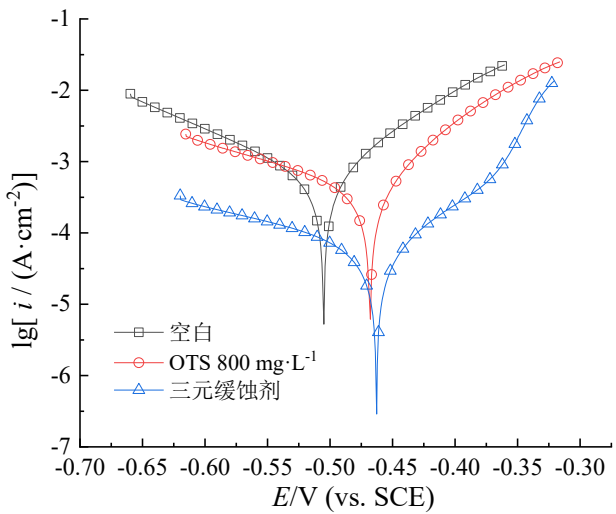


图 7 碳钢在不添加和添加不同缓蚀剂的硫酸溶液中的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of carbon steel in sulfuric acid solutions without and with different corrosion inhibitors

表 5 碳钢在添加不同缓蚀剂的硫酸溶液中的电化学参数

Tab.5 Electrochemical parameters of carbon steel in sulfuric acid solution without and with different corrosion inhibitors

缓蚀剂	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta_i/\%$
空白	-505	468	—
OTS 800 mg·L ⁻¹	-472	201	57.05
三元	-465	31.2	93.33

2.2.2 电化学阻抗法

缓蚀剂在金属表面的吸附会导致腐蚀体系阻抗的增加,从而引起电荷转移过程中电阻的增加。因此,缓蚀性能可以通过阻抗测量来确定。碳钢分别在不添加任何缓蚀剂、添加 800 mg·L⁻¹OTS 和添加三元缓蚀剂的 30 °C、0.5 mol·L⁻¹硫酸溶液中的 Nyquist 图如图 8 所示。由图 8 可看出,所有的 Nyquist 图都呈压扁的容抗弧,容抗弧的半径表示金属腐蚀时电荷转移电阻 R_{ct} 的大小,半径越大,表明缓蚀效果越好^[27]。为了得到更准确的结果,采用图 8 中插图所示的等效电路对阻抗谱图进行拟合,等效电路是电荷转移电阻(R_{ct})和恒相位元件(CPE)的并联组合,再与溶液电阻(R_s)串联,拟合所得参数见表 6, CPE-T 和 CPE-P 是 CPE 的两个参数。由表 6 可知,加入三元缓蚀剂后缓蚀率高到 96.42 %,说明三元缓蚀剂在碳钢表面形成的保护膜起到了抑制金属腐蚀的作用。

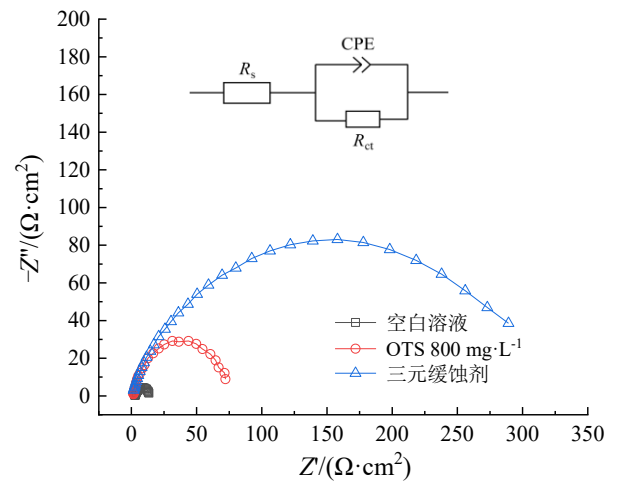


图 8 碳钢在不添加和添加不同缓蚀剂的硫酸溶液中的 Nyquist 图

Fig.8 Nyquist plot of carbon steel in sulfuric acid solutions without and with different corrosion inhibitors

表 6 阻抗谱图拟合参数

Tab.6 Fitting parameters of Nyquist plot

缓蚀剂	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_{\text{ct}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	CPE-T $/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	CPE-P	$\eta_R/\%$
空白	2.84	12.93	256.91	0.88	—
800 mg·L ⁻¹ OTS	1.48	72.14	68.85	0.87	82.08
三元	0.54	361.3	88.56	0.70	96.42

2.3 碳钢表面形貌分析

采用扫描电镜对碳钢表面形貌进行了检测,在不同实验条件下的碳钢表面形貌如图9所示。图9(a)为浸泡前的新碳钢片,可观察到表面平整,纹路清晰规律。图9(b)是未添加任何缓蚀剂的 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液中浸泡8 h后的表面形貌,与浸泡前相比,碳钢表面粗糙,腐蚀严

重。图9(c)是在添加了 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ OTS的 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中浸泡了8 h后的表面形貌,与空白组相比,表面受损较小,有一定的缓蚀效果,但并不理想。图9(d)是在添加了三元缓蚀剂的 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中浸泡了8 h后的表面形貌,可看出几乎无腐蚀痕迹,由此可知三元缓蚀剂具有优异的缓蚀效果。

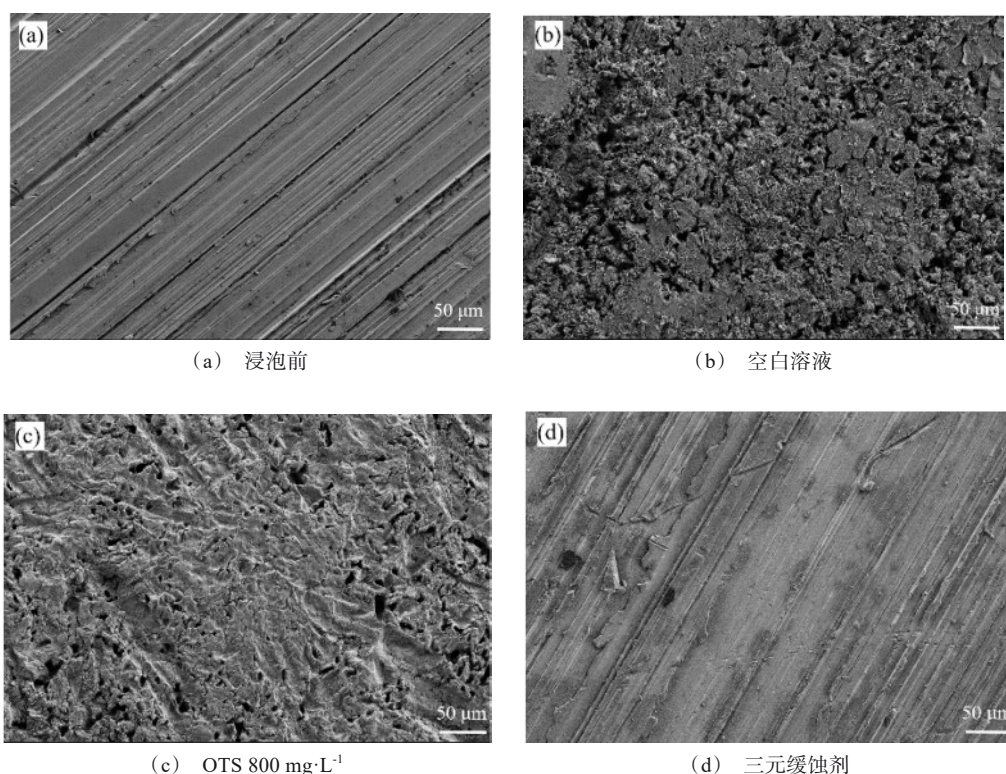


图9 碳钢片在不同腐蚀条件下的表面形貌

Fig.9 Surface morphology of carbon steel sheet under different corrosion conditions

2.4 缓蚀机理探讨

在酸性溶液中缓蚀剂分子可以通过一种或多种方式吸附在碳钢/酸性溶液界面上:静电相互作用、芳香环 π 电子与铁的空d轨道之间的相互作用及缓蚀剂杂原子的孤对电子与铁的空d轨道之间的相互作用。

在酸性溶液中,碳钢中的铁与酸发生反应,生成 Fe^{2+} ,因此碳钢表明带有正电荷。当加入三元缓蚀剂后,KI在酸性溶液中水解生成带负电荷的I⁻,由于库仑力的作用首先吸附在碳钢表面^[28]。CTAB是一种阳离子表面活性剂,在强酸性溶液中,CTAB电离

生成 CTA^{+} 并带正电荷。OTS在酸性介质中质子化生成 OTSH^{+} ,也带正电荷。通过静电吸引, CTA^{+} 和 OTSH^{+} 容易到达碳钢表面,I⁻起到架桥的作用,极性基团氨基在碳钢表面吸附后,非极性基团—R一端在金属表面定向排列,形成了一种吸附复合膜^[29-30],减小了碳钢的腐蚀速率。

从热力学和极化曲线结果分析可知,三元缓蚀剂在碳钢表面的吸附既有物理吸附也有化学吸附,因此除了上述静电相互作用的物理吸附以外,还存在化学吸附。OTS分子中的苯环及O、N、S杂原子均与铁的空d轨道之间的可形成配位化学吸附^[31]。

物理吸附和化学吸附的双重作用,使得吸附膜致密牢固,因此三元缓蚀剂的缓蚀效果优异。

3 结论

(1)OTS、KI和CTAB组成的三元缓蚀剂最优浓度为OTS浓度 $75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, KI浓度 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, CTAB浓度 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 即在三元缓蚀剂总浓度为 $130 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓度比OTS:KI:CTAB=15:6:5时, 缓蚀率为98.18%。

(2)添加了三元缓蚀剂后由于形成了吸附膜,减缓了电荷的传递过程,腐蚀活化能增大。吸附自由能 $\Delta G_{\text{ads}} = -35.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明三元缓蚀剂在实验条件下,在碳钢表面的吸附过程既有静电相互作用的物理吸附又有电荷共用的化学吸附,为自发的弱化学吸附过程。

(3)极化曲线表明:加入三元缓蚀剂后,腐蚀电位显著正移,阴极和阳极腐蚀电流密度均有大幅度降低,三元缓蚀剂能同时抑制阳极铁溶解反应和阴极析氢反应,是以抑制阳极反应为主的混合型缓蚀剂。

(4)SEM结果表明:添加了三元缓蚀剂后的碳钢表面形貌几乎无腐蚀痕迹,三元缓蚀剂各组分之间的缓蚀协同作用,使得吸附膜致密牢固,三元缓蚀剂表现出了优异的缓蚀效果。

参考文献

- [1] Wang Q, Zheng H, Zhao C, et al. Experimental and theoretical insights into Oxalis corniculata L. extract as a sustainable and eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in acidic environments[J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 306: 128075.
- [2] 周闻云, 郭蓓, 李冬冬, 等. 钢材用缓蚀剂研究进展[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(3): 83-89.
- [3] 张天胜, 张浩, 高红. 缓蚀剂-第2版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [4] Wang Q, Peng Y, Fu S, et al. Experimental and theoretical investigations of 1,1'-dibenzyl-[4,4'-bipyridine]-1,1'-dium chloride as effective corrosion inhibitor for Q235 steel in 1 M HCl[J]. Materials Today Communications, 2023, 35: 106169.
- [5] Yang L, Fan H, Yan R, et al. N-substituted methyl ethylenediamine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M hydrochloride acid[J]. Journal of Molecular Structure, 2022, 1270: 133975.
- [6] 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.
- [7] 赵宏艳, 雷然, 赵付会, 等. 椰油酸二乙醇酰胺对冷轧钢在二氯乙酸溶液中的缓蚀性能[J]. 化学研究与应用, 2022, 34(10): 2357-2365.
- [8] 程玉山, 徐会武, 黄长山, 等. 水溶性咪唑啉酰胺对A3钢的缓蚀性能研究[J]. 应用化工, 2023, 52(3): 779-781, 788.
- [9] 于立冬, 李惠静, 吴彦超. 有机杂环缓蚀剂的研究进展[J]. 现代化工, 2022, 42(7): 56-59.
- [10] Lu H, Ji X, Ci X, et al. Investigation of triazole derivatives as corrosion inhibitors on Q235 steel in NaCl solution: Experimental and theoretical studies[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 674: 131892.
- [11] 刘红. 一种三氮唑双席夫碱对N80钢在HCl介质中的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(6): 402-407, 413.
- [12] Li E, Li Y, Liu S, et al. Choline amino acid ionic liquids as green corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 657: 130541.
- [13] Fawzi Nassar M, Zedan Taban T, Fadhel Obaid R, et al. Study to amino acid-based inhibitors as an effective anti-corrosion material[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 360: 119449.
- [14] 郭强强, 翟江丽, 舒世立. 蛋氨酸衍生物的合成及其缓蚀性能研究[J]. 化学通报, 2019, 82(5): 476-479.
- [15] 刘拓东, 沈超, 孙天晓, 等. 植物提取物缓蚀剂在金属防腐中的研究进展[J]. 应用化工, 2022, 51(9): 2756-2761.
- [16] Huang L, Liu Y, Wang Z-M, et al. Exploration of procyanidin Cl from Uncaria laevigata as a green corrosion inhibitor in industry: Electrochemical assessment, theoretical simulation, and environmental safety[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 318: 123950.
- [17] 张富, 李向红. 空心莲子草提取物对冷轧钢在HCl溶液中的缓蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2020, 41(7): 30-36.
- [18] Zhang X, Zhang M, Zhang Z, et al. Bis-Mannich bases as effective corrosion inhibitors for N80 steel in 15% HCl medium[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022,

- 347: 117957.
- [19] 张漫路, 赵景茂. 缓蚀剂协同效应与协同机理的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(1): 1-10.
- [20] 孟亚鸽, 刘志红, 韩正伟, 等. 硫酸介质中缓蚀剂对碳钢腐蚀和缓蚀性能的研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(6): 125-130.
- [21] Behpour M, Ghoreishi S M, Mohammadi N, et al. Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel[J]. Corrosion Science, 2010, 52(12): 4046-4057.
- [22] Fu J J, Li S N, Cao L H, et al. L-Tryptophan as green corrosion inhibitor for low carbon steel in hydrochloric acid solution[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(4): 979-986.
- [23] Umoren S A, Obot I B, Obi-Egbedi N O. Raphia hookeri gum as a potential eco-friendly inhibitor for mild steel in sulfuric acid[J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(1): 274-279.
- [24] Yadav M, Sarkar T K, Purkait T. Amino acid compounds as eco-friendly corrosion inhibitor for N80 steel in HCl solution: Electrochemical and theoretical approaches[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 212: 731-738.
- [25] Wang X, Yang H, Wang F. An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions[J]. Corrosion Science, 2011, 53(1): 113-121.
- [26] Safak S, Duran B, Yurt A, et al. Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution[J]. Corrosion Science, 2012, 54: 251-259.
- [27] 杨标标, 孙擎擎, 孙睿吉, 等. 氨基酸对 7B50 铝合金在 1 mol/L NaCl+0.1 mol/L HCl 溶液中缓蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(11): 2990-2999.
- [28] Qian B, Wang J, Zheng M, et al. Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in H_2SO_4 [J]. Corrosion Science, 2013, 75: 184-192.
- [29] Li X, Tang L, Liu H, et al. Influence of halide ions on inhibitive performance of cetyl trimethyl ammonium bromide in various concentrations of phosphoric acid for cold rolled steel[J]. Materials Letters, 2008, 62(15): 2321-2324.
- [30] Tang M, Deng S, Du G, et al. Mikania micrantha extract/KI blend as a novel synergistic inhibitor for steel corrosion in concentrated H_3PO_4 solution[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 193: 116237.
- [31] 谢义坤, 李向红, 崔双玲, 等. 苯骈三氮唑与碘化钾对冷轧钢在三氯乙酸中的缓蚀协同效应[J]. 化学研究与应用, 2022, 34(11): 2701-2712.