柚子皮提取物对热轧碳钢在 HCl 溶液中的缓蚀作用研究

胡思行, 和鹏竹, 周晓荣
(武汉工业学院 化学与环境工程学院, 武汉 430023)

[摘　要]　采用加热回流萃取法从柚子皮中提取天然缓蚀剂,并采用失重法和极化曲线法测试了提取物在 30～50 ℃温度范围内,对热轧碳钢在 2 mol/L HCl 介质中的缓蚀性能。失重法测试结果表明,柚子皮提取物对热轧碳钢有良好的缓蚀作用,缓蚀效率随着温度的升高和缓蚀剂浓度的增加而增大,50 ℃时,最大缓蚀效率达到 78.4%。提取物在热轧碳钢表面的吸附作用符合 Langmuir 吸附模型,以物理吸附为主。极化曲线测试结果表明,柚子皮提取物主要抑制热轧碳钢腐蚀反应的阴极过程,属于混合型缓蚀剂。

[关键词]　缓蚀剂; 柚子皮提取物; 热轧碳钢; 盐酸溶液; 缓蚀性能
[中图分类号]TG174.42　[文献标识码]A　[文章编号]1001-3660(2012)06-0030-03

Corrosion Inhibition of Grapefruit Skin Extract for Hot Rolled Carbon Steel in HCl Solution

HU Si-hang, HE Peng-zhu, ZHOU Xiao-rong
(Chemical and Environmental Engineering College, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

[Abstract] The performance of a natural corrosion inhibitor made from grapefruit skin, which was extracted by heat-reflux-extract method, has been investigated by weight loss measurements, potentiodynamic polarization curves for hot rolled carbon steel in 2 mol/L Hydrochloric acid solution, within the range of 30～50 ℃. It is revealed that grapefruit skin extract acts as a good corrosion inhibitor. The inhibition efficiency increases with concentration of extract and temperature, and reaches to the maximum value as 78.4% at 50 ℃. The adsorption of the extract on carbon steel surface obeys the Langmuir's adsorption isotherm, mainly attributes to physical adsorption. The potentiodynamic polarization curves indicate that the extract mainly inhibits cathodic hydrogen evolution reactions and acts as a mixed type inhibitor.

[Key words] corrosion inhibitor; grapefruit skin extract; hot rolled carbon steel; hydrochloric acid solution; inhibition performance

缓蚀剂由于使用方便,投资小,收获大,因此使用广泛。但目前所使用的缓蚀剂中,部分存在毒性较大的缺点[1]。柚子皮是可食用物质的副产物,具有一定食用和药用价值,对人体无毒,对环境无害,将其应用于新型缓蚀剂的研发,有一定的实用意义。热轧碳钢具有较好的焊接性和可塑性,且价格低于冷轧碳钢,是目前最常用的钢铁原材料,研究对其具有良好缓蚀性能的环境友好型缓蚀剂,不仅能节约钢材资源,延长热轧钢材设备的使用寿命,还能减轻设备酸洗废液对环境造成的污染。文中介绍了从沙田柚子皮中提取天然缓蚀剂的方法,以 2 mol/L HCl 溶液中的热轧碳钢为缓蚀对象,从吸附模型、吸附热力学常数、腐蚀电化学参数等方面讨论了该缓蚀剂的缓蚀性能。

1　实验

1.1　试剂及材料

所用试剂:30%(体积分数)的乙醇水溶液(提取剂),丙酮,HCl,极稀的氢氧化钠溶液。

试验材料为 40 mm×13 mm×2 mm 的 Q235A 热轧碳钢板,由杭州冠洁工业清洗水处理科技有限公司提供,其成分(以质量分数计)如下:C 0.14% ～0.22%,Si≤0.30%,Mn 0.30% ～0.65%,S≤0.05%,P≤0.045%,其余是 Fe。钢板经过以下处理后备用:用 360#,800#,

[收稿日期]2012-08-01; [修回日期]2012-10-13
[基金项目]2012 校立大学生创新科研项目
[通信作者] 周晓荣(1977—),女,湖北罗田人,博士,副教授,主要研究方向为金属的电化学腐蚀与防护。

1500#,2000#砂纸依次打磨光亮→清水冲洗→蒸馏水冲洗→无水乙醇超声洗涤→蒸馏水清洗→丙酮溶液超声洗涤→吹风机冷风吹干→干燥器中干燥 1 h。

1.2 缓蚀剂的提取

将新鲜的沙田柚子皮在 80 ℃下干燥至质量恒定,研成粉末,称取 5 g 装入烧瓶中。向烧瓶中加入 100 mL 提取剂,使柚子皮完全浸没到溶液中,于 90 ℃恒温回流 2 h。减压抽滤后,残渣用 20 mL 提取剂清洗两次,取滤液。在电炉上蒸发浓缩滤液至淡黄色,然后放入电热鼓风干燥箱,在 100 ℃的条件下干燥 4 h,得到缓蚀剂粉末,收率为 15.2%。

1.3 缓蚀性能的评价方法

1.3.1 失重法

用镊子取出钢板试样,准确称取其质量 m_1(单位 g)。配制 2 mol/L 的盐酸溶液,分别装入 1 号和 2 号两个烧杯,在 1 号烧杯中加入一定剂量的缓蚀剂粉末。用 PTFE 生料带系住试片,将试片完全浸入溶液中,腐蚀 4 h 后取出,自然晾干,观察其表面的腐蚀情况。用硬橡皮去除腐蚀产物,经极稀的氢氧化钠溶液中和、无水乙醇溶液清洗、丙酮溶液超声洗涤后,用电吹风冷风吹干,放入干燥器中干燥 1 h,准确称取质量 m_2(单位 g)。m_1 和 m_2 都平行测定三次,取平均值。

根据 m_1 和 m_2 计算腐蚀速率 v[2]:

$$v=(m_1-m_2)/(S\cdot t)$$

式中:S 为试样表面积,m^2;t 为腐蚀时间,h。

由腐蚀速率计算缓蚀效率 η[2]:

$$\eta=(v_0-v)/v_0\times 100\%$$

式中:v_0 和 v 分别为钢板试样在不含和含有缓蚀剂的腐蚀介质中的腐蚀速率。

1.3.2 电化学极化曲线法

动电位极化曲线测量在 IM6&IM6e 电化学工作站上进行,扫描速度为 10 mV/s,扫描区间为-0.8 ~0 V。测试系统由三电极电解池组成:辅助电极为铂片电极(1 cm×1 cm);参比电极为饱和甘汞电极(SCE);研究电极为热轧碳钢片,四周用绝缘胶密封,只余下面积为 0.25 cm^2 的表面作为测试面。测试介质为含不同量缓蚀剂粉末的 2 mol/L HCl 溶液,浸泡电极至开路电位稳定后开始测量。电化学测量均在恒温下进行,测得的电位均为相对于 SCE 的值。

对极化曲线的 Tafel 极化区进行拟合,可以得到腐蚀动力学参数 J_{corr},β_a 和 β_c,根据下式计算相应的缓蚀效率 η'[3]:

$$\eta'=(J_{corr}-J'_{corr})/J_{corr}\times 100\%$$

式中:J_{corr}和 J'_{corr}分别为未添加和添加缓蚀剂后的自腐蚀电流密度。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀作用

由失重法得出不同温度下,柚子皮提取物对热轧碳钢的缓蚀效率与其浓度的关系,如图 1 所示。可以看出,不同温度下,柚子皮提取物对热轧碳钢均具有一定的缓蚀作用,并且缓蚀效率随缓蚀剂浓度的增大而升高,当缓蚀剂的质量浓度达到 80 mg/L 后,缓蚀效率逐渐趋于稳定,最大缓蚀效率达到 78.4%,此时柚子皮提取物在碳钢表面达到饱和吸附,有效地将腐蚀介质分子与碳钢表面隔离开了。图 1 还显示,柚子皮提取物的缓蚀效率受温度的影响,温度由 30 ℃升高至 40 ℃时,缓蚀效率增大 16%左右,而继续升高温度,缓蚀效率只增加了 5%。这说明柚子皮提取物在碳钢表面不仅存在着物理吸附,还存在着化学吸附,因为温度升高有利于化学吸附的形成。

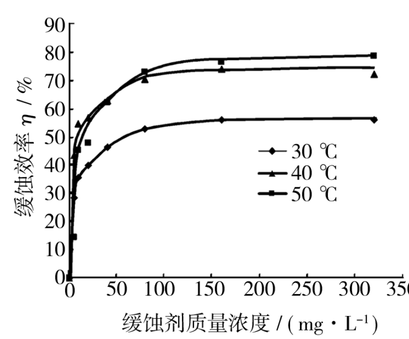

图 1 柚子皮提取物的缓蚀效率与其浓度的关系

Fig. 1 Relationship between inhibition efficiency and concentration of grapefruit skin extract

2.2 吸附模型

假设柚子皮提取物吸附在碳钢表面服从 Langmuir 吸附等温方程式[4],即:

$$\frac{c}{\theta}=\frac{1}{K}+c$$

式中:c 是缓蚀剂浓度;K 是吸附平衡常数;θ 是表面覆盖度。θ 可按下式计算:

$$\theta=\frac{\Delta m_0-\Delta m}{\Delta m_0-\Delta m_{min}}$$

式中:Δm_0 和 Δm 分别是不含缓蚀剂和含缓蚀剂时的质量损失;Δm_{min}是含缓蚀剂时的最小质量损失。

文中用质量浓度 ρ 代替吸附等温方程中的物质的量浓度 c,对 ρ/θ 和 ρ 作线性回归处理,计算结果和参数见表 1。图 2 为 40 ℃时的 ρ/θ-ρ 直线拟合图。表 1 中的数据显示,所有温度下拟合的线性相关系数(r)和斜率都非常接近 1,表明柚子皮提取物在热轧碳钢表面的吸附较好地符合 Langmuir 吸附等温式,即吸附的

提取物分子之间无相互作用,形成了单分子吸附层。

表 1 拟合 ρ/θ 和 ρ 的线性关系所得参数

Tab. 1 Linear regression parameters of ρ/θ-C

t / ℃	r	斜率	截距	K
30	0.9995	0.9738	7.4019	0.1351
40	0.9990	0.9887	6.3980	0.1563
50	0.9991	0.9535	13.4953	0.0741

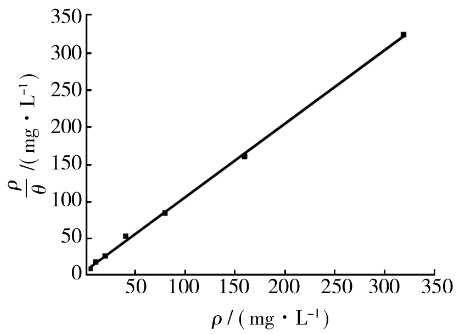

图 2 40 ℃时的 ρ/θ-ρ 图

Fig. 2 Relationship between ρ/θ and ρ at 40 ℃

2.3 吸附作用的热力学讨论

热力学参数对研究缓蚀机理是很重要的。吸附热可根据 Van´t Hoff 方程进行计算:

$$\ln K=\frac{-\Delta H}{RT}+C$$

式中:ΔH 为吸附热;K 为吸附平衡常数。

根据 Van´t Hoff 方程,$-\Delta H/R$ 是直线 $\ln K$-$1/T$ 的斜率,缓蚀剂相对分子质量也是一个正常数,所以吸附热值不随缓蚀剂浓度单位而改变。在实验条件下,吸附热 ΔH 可视为标准吸附热 $\Delta H^{\ominus}$[5]。吸附自由能 $\Delta G^{\ominus}$ 可根据下列方程[5]获得:

$$K=\frac{1}{55.5}\exp\left(\frac{-\Delta G^{\ominus}}{RT}\right)$$

标准吸附熵 $\Delta S^{\ominus}$ 可由热力学基本方程得到:

$$\Delta S^{\ominus}=\frac{\Delta H^{\ominus}-\Delta G^{\ominus}}{T}$$

用计算机拟合实验数据,得到 $\ln K$-$1/T$ 直线,如图 3 所示,根据直线的斜率算得热力学常数,列于表 2。由表 2 中的标准吸附热可知,柚子皮提取物在热轧碳钢表面以物理吸附为主(物理吸附时,释放的热量一般为 8~30 kJ/mol),$\Delta H^{\ominus}$ 为负值表明吸附是一个放热过程,也就是说,提高温度,缓蚀效率会降低。结合前面的图 1 进行分析,在热轧碳钢表面应存在着综合吸附作用,温度较低时,升温对化学吸附过程较有利,因为化学吸附过程的活化能大于物理吸附过程,所以出现缓蚀效率增大的现象;但可以预测,温度升高至 50 ℃以后,缓蚀效率会出现随温度升高而降低的趋势,原因是总体表现为以物理吸附为主。$\Delta G^{\ominus}$ 为负值表明,柚子皮提取物的分子吸附在热轧碳钢表面上是自发的过程;$\Delta S^{\ominus}$ 为负值意味着吸附过程是熵减少的放热过程,这说明柚子皮提取物吸附在碳钢表面之前,碳钢与液相界面处的分子排列比较混乱,但当柚子皮提取物有序地吸附在碳钢表面时,混乱度减小。

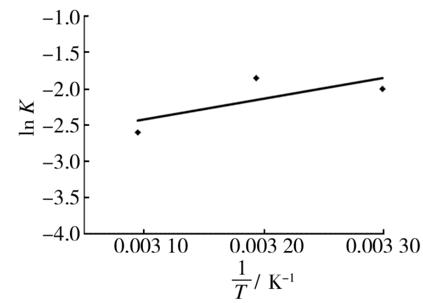

图 3 $\ln K$-$1/T$ 关系图

Fig. 3 Relationship between $\ln K$ and $1/T$

表 2 吸附热力学参数

Tab. 2 Adsorption thermodynamic parameters

t / ℃	$\Delta H^{\ominus}$/ (kJ·mol⁻¹)	$\Delta G^{\ominus}$/ (kJ·mol⁻¹)	$\Delta S^{\ominus}$/ (J·K⁻¹·mol⁻¹)
30	−24.055	−5.078	−62.612
40	−24.055	−5.624	−58.868
50	−24.055	−3.799	−62.695

2.4 极化曲线分析

图 4 是恒温 40 ℃的条件下,柚子皮提取物浓度不同时测得的极化曲线。根据伊文思图的原理,在 Tafel 极化区拟合得到腐蚀电化学参数,列于表 3。从表 3 的数据可知,随着提取物浓度的增加,热轧碳钢的自腐蚀电位负移,自腐蚀电流密度减小,阴极和阳极 Tafel 直线部分的斜率都发生了变化,说明柚子皮提取物属于以抑制阴极过程为主的混合型缓蚀剂[6]。对比表 3 和图 1 还可知,根据自腐蚀电流密度算得的缓蚀效率与失重法测得的结果相一致,都说明柚子皮提取物对在盐酸溶液中的热轧碳钢有一定的缓蚀作用。

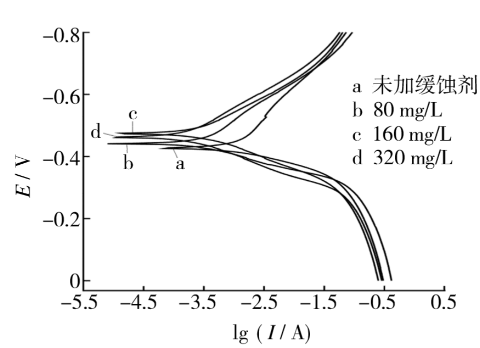

图 4 提取物浓度不同时的极化曲线

Fig. 4 Potential-dynamic polarization curves under different concentrations of extract

(下转第 87 页)

304 不锈钢焊管经柠檬酸酸洗钝化后耐蚀性能有所提高,是因为柠檬酸对铁的活性比对铬的活性强,使铁与铁的氧化物比铬与铬的氧化物优先溶解,酸洗时可使不锈钢焊管表面趋于均匀平衡,钝化时可使铬在不锈钢表面富集,从而提高 304 不锈钢焊管的耐蚀性能[9,11—12]。

3　结论

优化的钝化工艺为:柠檬酸 3%,双氧水 5%,无水乙醇 2.5%,温度 40 ℃,钝化时间 30 min。304 不锈钢焊管经过该钝化工艺钝化后,耐均匀腐蚀性能和耐点蚀性能得到很大提高。

[　参　考　文　献　]

[1]　戴起勋. 金属材料学[M]. 北京:化学工业出版社, 2009:142—147.

[2]　赵东升,刘玉君,孙科敏,等. 碳钢与 304 不锈钢焊接残余应力的计算[J]. 焊接学报,2012,33(1):93—95.

[3]　陈海燕,朱有兰. 固溶处理对 304 不锈钢焊缝腐蚀性能的影响[J]. 材料热处理学报,2008,29(5):64—68.

[4]　庞晋山,宋传旺,李建新. 焊接工艺对 Cr18Ni8 不锈钢食具容器重金属迁移量的影响[J]. 包装工程,2008,29(9):56—58.

[5]　龚利华,戚霞. 焊接及热处理工艺对 0Cr18Ni9Ti 不锈钢耐蚀性的影响[J]. 金属热处理,2009,34(6):90—93.

[6]　韩东锐,郭鹏,黄桂桥. 金属材料在盐湖卤水中的耐蚀性[J]. 装备环境工程,2006,2(3):70—74.

[7]　许淳淳,徐瑞芬,欧阳维真,等. 用交流阻抗法研究形变诱发马氏体相变的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在酸性 NaCl 溶液中的孔蚀敏感性[J]. 腐蚀科学与防护技术,1997,9(2):95—102.

[8]　马李洋,丁毅,马立群,等. 316L 不锈钢柠檬酸钝化工艺及其耐点蚀性能研究[J]. 表面技术,2007,36(2):39—41.

[9]　唐亚陆,汪文兵. 不锈钢柠檬酸钝化工艺研究[J]. 表面技术,2008,27(5):68—70.

[10]　牛绍蕊. 不锈钢的电化学腐蚀性能研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2010.

[11]　李桂菊,冀倩儒,蔡永凯,等. 柠檬酸环境友好钝化液配方研究[J]. 天津科技大学学报,2012,27(1):48—51.

[12]　张欢. 氯化钠介质中 06Cr19Ni10 不锈钢缓蚀剂的研制[D]. 武汉:武汉材料保护研究所,2009.

(上接第 32 页)

表 3　拟合的腐蚀电化学参数
Tab.3 Electrochemical parameters from linear regression

缓蚀剂质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	0	80	160	320
E_{corr}/ V	−0.426	−0.441	−0.475	−0.461
J_{corr}/ ($mA \cdot cm^{-2}$)	3.14	0.86	0.78	0.61
β_a/ ($mV \cdot dec^{-1}$)	219	115	74	53
β_c/ ($mV \cdot dec^{-1}$)	180	116	114	113
η/%		72.6	75.2	80.6

3　结论

1)在 30 ~ 50 ℃范围内的 2 mol/L HCl 溶液中,柚子皮提取物对热轧碳钢有良好的缓蚀作用,缓蚀效率随提取物浓度的增大和温度的升高而增加,表明存在着一定的化学吸附。提取物质量浓度达到 80 mg/L 后,缓蚀效率值趋于稳定,表明达到饱和吸附。

2)柚子皮提取物是通过在碳钢表面形成单分子吸附层来达到缓蚀目的的,符合 Langmuir 吸附模型,分子间无相互作用。

3)提取物在碳钢表面的吸附主要是物理吸附,且为熵减少的放热过程。

4)40 ℃条件下,随柚子皮提取物浓度的增加,热轧碳钢的自腐蚀电位负移,自腐蚀电流密度减小,阳极和阴极 Tafel 斜率均发生改变,说明柚子皮提取物属于以抑制阴极过程为主的混合型缓蚀剂。

[　参　考　文　献　]

[1]　吴振兴. 金属基材腐蚀抑制剂的合成及性能的研究[M]. 北京:北京工业大学,2009.

[2]　占晶晶. 碳钢酸洗缓蚀剂的合成及缓蚀性能的研究[M]. 长沙:中南大学,2010.

[3]　周欣,杨怀玉,王福会. 3.5% NaCl 饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液中醇胺缩聚物对碳钢腐蚀的抑制[J]. 物理化学学报,2011,27(3):647—654.

[4]　FLORES Eugenio A, OLIVARES Octavio, LIKHANOVA Natalya V, et al. Sodium Phthalamates as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Aqueous Hydrochloric Acid Solution[J]. Corrosion Science,2011,53(12):3899—3913.

[5]　王星. 酸性体系中金属的缓蚀剂研究[M]. 武汉:武汉工业学院,2012.

[6]　李言涛,吴茂涛,姜信德,等. 羧甲基壳聚糖与其他缓蚀剂的协同缓蚀效能[J]. 装备环境工程,2010,7(1):1—5.