钨酸钠及其复配缓蚀剂在模拟海水中对碳钢的缓蚀性能

黄琳，徐想娥，汪万强

（湖北文理学院 化工系，湖北 襄阳 441053）

摘 要：目的 考察在模拟海水中，钨酸钠及其与月桂酰肌氨酸钠复配物对 Q235 钢的缓蚀性能。**方法** 进行挂片失重法实验，研究缓蚀剂添加量对缓蚀效率的影响；测定电化学极化曲线及阻抗谱，对比单一钨酸钠缓蚀剂与复配缓蚀剂的缓蚀效率以及相关拟合数据。**结果** 钨酸钠单独使用时的缓蚀效果良好，缓蚀效率随着添加量的增加而增大，且在碳钢表面的吸附符合修正了的 Langmuir 吸附模型；与月桂酰肌氨酸钠复配后，缓蚀效率更高，阴极、阳极的塔菲尔斜率均减小，腐蚀电流密度也降低了很多。**结论** 钨酸钠与月桂酰肌氨酸钠复配后比单独使用效果更好，二者有较好的协同缓蚀增效作用；复配缓蚀剂为混合型缓蚀剂。

关键词： 钨酸钠；协同效应；缓蚀剂；月桂酰肌氨酸钠

中图分类号： TG174.42 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2014)01-0025-05

Corrosion Inhibition Performances of Sodium Tungstate and Its Composite for Carbon Steel in Simulated Seawater

HUANG Lin, *XU Xiang-e*, *WANG Wan-qiang*

(Department of Chemical Engineering, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the corrosion inhibition performances of sodium tungstate and the sodium tungstate-SLS composite on Q235 steel in simulated seawater. **Methods** Effects of inhibitor additions on the corrosion inhibition efficiency were studied using weight loss of tested pieces. Based on the electrochemical polarization curve and impedance test, the inhibition efficiencies and related fitting data of sodium tungstate inhibitor when used alone or in combination were compared. **Results** Sodium tungstate was a good inhibitor for carbon steel in simulated seawater, and the inhibition efficiency increased with the increasing inhibitor concentration, and the adsorption of sodium tungstate onto the surface of carbon steel followed the amended Langmuir adsorption isotherm equation. Compound inhibitors had higher efficiency, with lower Tafel slope on the cathode and anode and significantly reduced corrosion current density. **Conclusion** Composite of sodium tungstate and SLS had better corrosion performance than that of sodium tungstate alone, which showed excellent synergistic effect. Compound inhibitor was a mixed-type inhibitor.

KEY WORDS: sodium tungstate; synergistic effect; corrosion inhibitor; sodium-lauroylsarcosinate

随着淡水资源的日益紧张，海水被越来越多地应用到工业冷却水系统中，但由于海水中存在大量的氯

收稿日期： 2013-08-12；**修订日期：** 2013-09-16

Received：2013-08-12；**Revised**：2013-09-16

基金项目： 湖北省教育厅基金资助项目(Q20122508)；湖北文理学院科研项目资助(2009YB015)

Fund: Supported by Education Fund of the Hubei Province Department(Q20122508) and Fund of Hubei University of Arts and Science(2009YB015)

作者简介： 黄琳(1972—)，女，湖北荆州人，硕士，讲师，主要研究方向为材料保护。

Biography: HUANG Lin(1972—), Female, from Jingzhou, Hubei, Master, Lecturer, Research focus: protection of materials.

离子,具有强烈的腐蚀性,因此长期与海水接触的管线和设备会受到腐蚀破坏,引起生产事故,从而造成很大的经济损失。控制工业冷却水系统中设备腐蚀的方法有很多,其中添加缓蚀剂不仅方便、价廉,而且适用性强,是重要方法之一[1—3]。常用的冷却水缓蚀剂有铬酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐等,大多有毒,随着人们对环境的要求越来越高,水处理剂也逐渐要求绿色环保。钨酸钠是一种无毒无害的无机缓蚀剂,可望在工业循环水中推广应用,文中拟考察钨酸钠及其与月桂酰肌氨酸钠(SLS)复配在模拟海水中对碳钢的缓蚀性能。

1 实验

1.1 试剂及材料

所用钨酸钠和 SLS 均为市售化学纯,氯化钠、丙酮、无水乙醇为市售分析纯。模拟海水为用自来水配制的 3.5%(质量分数)氯化钠溶液。

测定缓蚀剂的缓蚀性能采用了失重法和电化学法,失重法中所用挂片与电化学法中所用电极均为 Q235 钢,由废弃锅炉残片经线切割而成。挂片规格为 72 mm×11.2 mm×2 mm;工作电极为直径 0.9 cm、长度 1 cm 的圆柱,非工作面用环氧树脂涂封。

1.2 失重法

挂片实验所用设备为自制挂片实验仪,称量采用 JPT-10 托盘天平(江苏常熟衡器厂)。挂片需经以下预处理:用 200,400,600 号砂纸逐级打磨至光亮→酒精擦洗→丙酮擦洗→冷风吹干。将预处理后的挂片包好,放入干燥器待用。实验前,对挂片进行称量(精确到 0.0001 g),并测量尺寸(精确到 0.02 mm)。

用配有搅拌器的大烧杯盛装适量模拟海水,添加缓蚀剂后,放入 45 ℃的恒温槽中。将准备好的挂片依次悬挂到腐蚀介质中,开动搅拌器,让腐蚀介质处于流动状态。48 h 后取出腐蚀挂片,按文献[4]中的腐蚀试片处理方法进行处理,再用滤纸包好,放入干燥器中 12 h,称量。

腐蚀速率 $V=\frac{m_0-m_1}{\rho\cdot A\cdot t}$,其中 m_0 和 m_1 分别为挂片腐蚀前、腐蚀后(除去腐蚀产物)的质量(g),A 为腐蚀表面积(cm^2),t 为腐蚀时间(h),ρ 为碳钢密度(取 7800 kg/m^3)。

缓蚀效率 $\eta=(V_0-V_1)/V_0\times100\%$,其中 V_0,V_1 分别为挂片在未加和加入缓蚀剂时的腐蚀速率。

1.3 电化学法

电化学实验中测定了 Tafel 极化曲线和交流阻抗谱。采用三电极体系:饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极,自制的 Q235 钢电极为工作电极。工作电极在金相预磨机上逐级打磨至表面光滑,再依次用去离子水、酒精、丙酮清洗,冷风吹干后待用。

所用设备包括 Solartron-1287 恒电位仪和 Solartron-1260 频响分析仪,均为英国 Solartron 公司制造。电化学阻抗测量软件为 Zplot2.1,测量频率为 100 kHz ~ 0.01 Hz,施加的讯号幅值为 10 mV。解析软件为 Zview2.1。测量前,将工作电极在腐蚀介质中浸泡 30 min 左右,使其达到自腐蚀电位,然后从自腐蚀电位开始测试。

由 Tafel 极化曲线计算缓蚀效率,$\eta=(J_0-J_1)/J_0\times100\%$,其中 J_0,J_1 分别为试样在未加和加入缓蚀剂时的腐蚀电流密度(A/cm^2)。由交流阻抗谱计算缓蚀效率,$\eta=(R_{p1}-R_{p0})/R_{p1}\times100\%$,其中 R_{p0},R_{p1} 分别为试样在未加和加入缓蚀剂时的极化电阻(Ω)。

2 结果与讨论

2.1 失重法分析缓蚀效果

图 1 为添加不同质量浓度钨酸钠在模拟海水中对碳钢的缓蚀情况。由图 1 可知,随着钨酸钠添加量的增加,缓蚀效率不断增大,腐蚀速率不断减小,说明钨酸钠对碳钢在海水中的腐蚀有抑制作用,添加 1800 mg/L 时的缓蚀效率已达 79.2%。

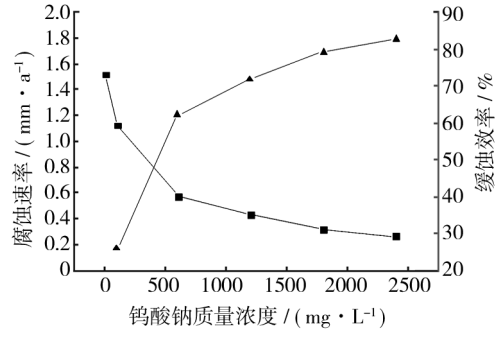


图 1 钨酸钠添加量对其缓蚀效果的影响

Fig. 1 Effect of sodium tungstate addition amount on inhibition efficiency

从挂片的腐蚀情况来看,当添加 100 mg/L 钨酸钠时,试片腐蚀严重,表面粗糙且多蚀斑;当添加 600 mg/L 钨酸钠时,挂片光亮,边缘存在少量蚀斑,有点蚀,这可能是由于有活性高且穿透力极强的 Cl^- 存在的缘故[1];当钨酸钠添加量增加到 1200 mg/L 时,挂片光亮洁净,边缘蚀斑消失。要想达到更好的缓蚀效果,钨酸钠的添加量需更高,为了降低钨酸钠的用量,同时更好地抑制点蚀,可考虑与其它缓蚀剂复配,依靠协同效应来实现[5—6]。SLS 是近几年发展起来的一种新型缓蚀剂,无毒无害,易生物降解,成本合理,有望在工业冷却水系统中推广应用。笔者通过失重法考察了钨酸钠与 SLS 复配后的缓蚀效果,结果见表 1。

表 1　钨酸钠与 SLS 复配后的缓蚀效果

Tab.1 Inhibition efficiency of the sodium tungstate-SLS composite

缓蚀剂添加量/(mg·L^{-1})		挂片腐蚀后的形貌	V_{corr}/(mm·a^{-1})	缓蚀效率/%
钨酸钠	SLS			
0	0	表面深灰色,粗糙,有小孔	1.520	
0	40	表面灰暗	1.138	25.1
600	40	表面光亮,边缘有少量蚀孔	0.237	84.4
600	60	表面光滑洁净	0.181	88.1
600	80	表面光滑洁净	0.115	92.4
600	100	表面光滑洁净	0.087	94.3
600	120	表面光滑洁净	0.068	95.5

由表 1 可知,加入 SLS 后,缓蚀效果大增,添加 40 mg/L SLS 与 600 mg/L 钨酸钠复配后,缓蚀效率就由 62% 增至 84.4%,说明两者具有协同增效作用。添加 120 mg/L SLS 后,缓蚀效率达到 95.5%,此时碳钢的腐蚀速度为 0.068 mm/a,已经低于 GB 50050—2007《工业循环冷却水处理设计规范》中对循环冷却水系统腐蚀控制指标的规定(0.075 mm/a)。对比添加 SLS 前后腐蚀挂片的情况,可以发现在加入 SLS 后,孔蚀明显减少,SLS 添加量为 60 mg/L 时,孔蚀现象消失。这可能是因为 SLS 中的氮原子上有孤对电子,能与铁原子上的空轨道形成配位键,产生化学吸附,与钨酸钠在碳钢表面形成的物理、化学混合吸附膜共同作用,加强了碳钢表面吸附膜的牢固性,使金属表面与 Cl^- 及其它微粒完全隔开,从而得到保护。

2.2　吸附热力学计算

对钨酸钠单组分失重法实验数据进行线性拟合,结果如图 2 所示。所得直线符合修正了的 Langmuir 吸附等温式 $\frac{c}{\eta}=\frac{h}{K}+hc$,其中,$h$ 为校正因子,K 为吸附平衡常数,c 为钨酸钠浓度(文中以质量浓度计)。

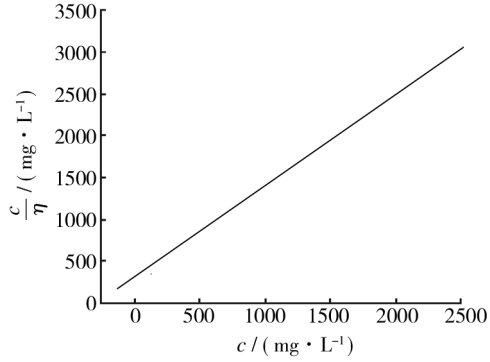


图 2　添加钨酸钠后的 c/η-c 拟合直线

Fig. 2 Fitting straight line of c/η-c after sodium tungstate addition in simulated seawater

图 2 线性拟合的相关系数 $R=0.999\ 45$,约等于 1,说明在此条件下,钨酸钠在 Q235 钢表面的吸附符合该 Langmuir 吸附模型。拟合的直线方程为 $c/\eta=307.117+1.091\ 05c$,可算出吸附平衡常数 $K=1043.7$ L/mol。根据 $\Delta G^0_{ads}=-RT\ln 55.5K$,求得吸附自由能 $\Delta G^0_{ads}=-27.25$ kJ/mol,为负值,表明缓蚀剂吸附是自发、有效地进行的[7—8]。此外,20 kJ/mol≤$|\Delta G^0|$≤42 kJ/mol,表明钨酸钠在碳钢表面的吸附属于物理吸附和化学吸附的混合吸附[9]。这与 Robertson 等人的观点是一致的。在碱性或中性介质中,WO_4^{2-} 是很弱的氧化剂,在没有其它足够氧化剂存在的情况下,在钢表面建立保护性氧化膜是不可能的[10—11],其缓蚀作用只能靠沉积或吸附在钢的表面上来实现。

2.3　电化学分析缓蚀效果

2.3.1　Tafel 极化曲线

分别测试了未添加及添加复合缓蚀剂(600 mg/L 钨酸钠+120 mg/L SLS)时的极化曲线,扫描速度为 1 mV/s,扫描范围为 −300 ~ +300 mV,测试温度为 45 ℃,结果见图 3。对图 3 用 Cview2.1 软件进行拟合,结果见表 2。

由图 3 可知,添加复合缓蚀剂后,碳钢电极的自腐蚀电位明显正移,表明复合缓蚀剂对阳极过程有很好的抑制作用。由表 2 可知,加入复合缓蚀剂后,阴极、阳极的塔菲尔斜率(b_c,b_a)均减小,腐蚀电流密度也降低了很多,说明该缓蚀剂不但抑制阳极过程,而且对阴极过程也有很好的抑制作用,是一种混合型缓

蚀剂[12]。

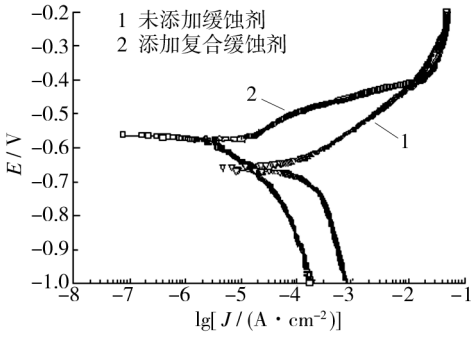


图 3 Q235 钢的 Tafel 极化曲线

Fig. 3 Tafel curves of Q235 steel

表 2 Tafel 极化曲线拟合结果

Tab. 2 Fitted parameters of Tafel curves

参数	b_a /mV	b_c /mV	J_{corr} /(A · cm^{-2})	E_{corr} /mV	缓蚀效率/%
未加缓蚀剂	141.9	−493.8	1.94×10^{-4}	−692	
添加复配缓蚀剂	94.1	−224.6	9.49×10^{-6}	−591	95.1

从图 3 中曲线 2 的阳极部分形状来看,发生了阳极脱附现象,在阳极脱附开始后,出现了一个阳极电流密度迅速增大的“平台”,然后与曲线 1 重合,这是绝大多数吸附型缓蚀剂都会发生的现象[13]。可以推知,复合缓蚀剂通过在金属表面形成吸附膜而起到缓蚀作用。这与失重法实验结果是一致的。

2.3.2 交流阻抗谱

图 4 为常温下,Q235 钢电极在不同介质中的 Nyquist 图。采用图 5 所示的等效电路进行拟合,所得数据列于表 3,其中 R_p 为极化电阻,CPE 为常相位角元件,R_s 为溶液电阻[14]。从图 4 可知,未添加缓蚀剂时,其阻抗谱由一个高频容抗弧和一个低频感抗弧组成;添加缓蚀剂后,阻抗图成容抗弧,符合吸附型缓蚀剂阻抗特征,而且缓蚀机理是几何覆盖效应[15—16]。弧半径越大,说明耐蚀效果越好,这与缓蚀剂在电极表面的吸附有关,由于缓蚀剂分子替代了原来吸附在金属表面的水分子及其它微粒,增加了极化电阻。

结合图 4 与表 3 可知,加入复配缓蚀剂后,极化电阻变得更大,说明复配后的缓蚀效果更加明显,具有协同效应。

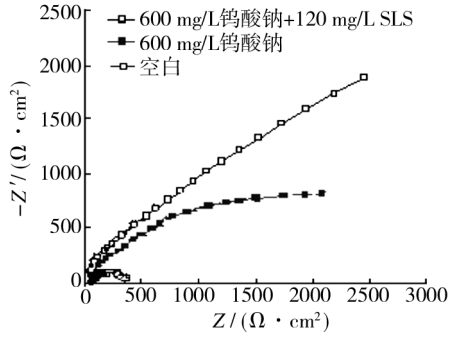


图 4 Q235 钢在不同腐蚀介质中的 Nyquist 谱

Fig. 4 Nyquist plots for Q235 steel in different corrosive mediums

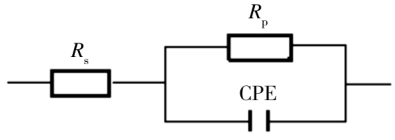


图 5 等效电路

Fig. 5 Equivalent circuit of the corrosion system

表 3 EIS 谱拟合数据

Tab. 3 Fitted parameters of EIS plots

缓蚀剂	R_p/(Ω·cm^2)	CPE-T/(μF·cm^{-2})	CPE-P	R_s/(Ω·cm^2)	缓蚀效率/%
未添加	121.5	0.000 47	0.747	2.05	
600 mg/L 钨酸钠	401.6	0.000 68	0.579	1.29	69.7
600 mg/L 钨酸钠+120 mg/L SLS	2989	0.000 79	0.580	5.76	95.9

3 结论

1) 在模拟海水中,钨酸钠对 Q235 钢有缓蚀作用,缓蚀效率随着其浓度的增加而增大。钨酸钠在碳钢表面的吸附属于混合吸附,服从修正的 Langmuir 吸附等温模型。

2) 单组分钨酸钠缓蚀剂要求浓度较高,与 SLS 复配后,有很强的协同增效作用。当 600 mg/L 钨酸钠加 120 mg/L SLS 复配后,缓蚀效率超过 95%,腐蚀速率也降到 0.075 mm/a 以下,属于混合型缓蚀剂。

参考文献

[1] 周本省. 工业冷却水系统重金属的腐蚀与防护[M]. 西

安:西安电子科技大学出版社,1993.
ZHOU Ben-sheng. Corrosion and Protection of Heavy Metal in Industrial Cooling Water System[M]. Xi′an: Xi′an Electronics Science and Technology University Publishing House,1993.

[2] 王维珍, 高翔, 高丽丽,等. 海水循环冷却系统中环境友好型碳钢缓蚀剂的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(4):331—333.
WANG Wei-zhen, GAO Xiang, GAO Li-li, et al. Research Progress on Seawater Circulating Cooling System of Environmental Friendly Corrosion Inhibitors of Mild Steel [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2013, 25(4): 331—333.

[3] 陈翔峰,穆振军,许春生,等. 铜及铜合金在厦门海域实海暴露腐蚀规律研究[J]. 装备环境工程,2013,10(2):1—3.
CHEN Xiang-feng, MU Zhen-jun, XU Chun-sheng. et al. Research on Corrosion Rule of Copper and Copper Alloy in the Waters of Xiamen Marine [J]. Equipment Environmental Engineering,2013,10(2):1—3.

[4] 黄琳. 盐水钻井液用钻具的环保型缓蚀剂的研究[D]. 南京:南京工业大学,2005:36—40.
HUANG Lin. Study of Environment-friendly Corrosion Inhibitor for Drill Tool in Saltwater Drilling Fluids[D]. Nanjing:Nanjing University of Technology,2005:36—40.

[5] GHAREBA S, OMANOVIC S. Interaction of 12-aminododecanoic Acid with a Carbon Steel Surface: Towards the Development of 'Green' Corrosion Inhibitors[J]. Corrosion Science,2010,52(6):2104—2113.

[6] 许淳淳,何海平. 钨酸钠与十二烷基苯磺酸钠协同缓蚀作用研究[J]. 表面技术,2005,34(3):33—35.
XU Chun-chun, HE Hai-ping. Synergistic Inhibition Effect of Tungstate and Sodium Dodecyl Ben-zene Sulfate [J]. Surface Technology,2005,34(3):33—35.

[7] 于会华,张静,杜敏. 含咪唑啉磷酸酯的复配缓蚀剂对 Q235 钢的缓蚀行为研究[J]. 表面技术,2010,39(3):48—51.
YU Hui-hua, ZHANG Jing, DU Min. Inhibition Performance of Compound Inhibitor of Imidazoline Phosphate for Q235 Steel[J]. Surface Technology,2010,39(3):48—51.

[8] 黄开宏,周坤,芮玉兰,等. 色氨酸复配缓蚀剂对碳钢在硫酸中的缓蚀性能[J]. 表面技术,2012,41(5):25—29.
HUANG Kai-hong, ZHOU Kun, RUI Yu-lan. The Corrosion Inhibition of Tryptophan and Its Compound for Carbon Steel in H_2SO_4 Solution[J]. Surface Technology,2012,41(5):25—29.

[9] 李向红,邓书端,付惠. 2-氨基嘧啶在盐酸介质中对钢的缓蚀性能[J]. 应用化学,2012,29(2):209—215.
LI Xiang-hong, DENG Shu-duan, FU Hui. Corrosion Inhibition of 2-Aminopyrimidine for Steel in Hydrochloric Acid Media[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry,2012,29(2):209—215.

[10] MU G, LI X, QU Q, et al. Molybdate and Tungstate as Corrosion Inhibitors for Cold Rolling Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. Corrosion Science,2006,48(2):445—459.

[11] KAZANSKY L P, PRONIN Y E, SOKOLOVA E M, et al. Effect of Molybdenum and Tungsten Polyoxometalates on the Composition of Surface Layers and Electrochemical Behavior of Stainless Steel in Sulfuric Acid[J]. Int J Corros Scale Inhib,2013,2(1):67—81.

[12] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京:化学工业出版社,2002:116—124.
ZHANG Tian-sheng. Corrosion Inhibitor [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House,2002:116—124.

[13] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京:化学工业出版社,1994:140—144.
CAO Chu-nan. Electrochemical Corrosion [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House,1994:140—144.

[14] GAO H, LI Q, DAI Y, et al. High Efficiency Corrosion Inhibitor 8-hydroxyquinoline and Its Synergistic Effect with Sodium Dodecylbenzenesulphonate on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science,2010,52(5):1603—1609.

[15] LI X, DENG S, FU H. Synergistic Inhibition Effect of 6-benzylaminopurine and Iodide Ion on the Corrosion of Cold Rolled Steel in H_3PO_4 Solution [J]. Corrosion Science, 2011,53(11):3704—3711.

[16] 吴明达,赵源. 机械工程材料测试手册——腐蚀与摩擦学卷[M]. 沈阳:辽宁科学技术出版社,2002:107—108.
WU Ming-da, ZHAO Yuan. Handbook of Materials Testing for Mechanical Engineering—Corrosion and Tribology Volume[M]. Shenyang: Liaoning Science and Technology Publishing House,2002:107—108.