

含咪唑啉磷酸酯的复配缓蚀剂对 Q235 钢的缓蚀行为研究

于会华, 张静, 杜敏

(中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100)

[摘要] 将自制咪唑啉磷酸酯盐与 KI 复配, 采用失重法、极化曲线和交流阻抗法研究了该缓蚀剂在 1 mol/L HCl 水溶液中对 Q235 钢的缓蚀行为, 探讨了其在 Q235 钢表面的吸附行为。结果表明: 该缓蚀剂在 1 mol/L HCl 水溶液中对 Q235 钢为混合偏阴极型缓蚀剂; 缓蚀率随缓蚀剂浓度的增大而增加; 该缓蚀剂在 Q235 钢表面的吸附模式遵循 Langmuir 吸附。

[关键词] 咪唑啉磷酸酯; 极化曲线; 交流阻抗; 缓蚀机理; Langmuir 吸附

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)03-0048-04

Inhibition Performance of Compound Inhibitor of Imidazoline Phosphate for Q235 Steel

YU Hui-hua, ZHANG Jing, DU Min

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education,
Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

[Abstract] The inhibitive effect against Q235 steel and adsorption behavior of compound inhibitor including imidazoline phosphate and KI was studied in 1 mol/L HCl solution using weight-loss method, polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. Results show that the compound inhibitor is mix-type inhibitor which mainly inhibites cathodic process against Q235 steel in 1 mol/L HCl solution. The inhibition efficiency increases with the increasement of inhibitor concentration. It is seen that the adsorption of compound inhibitor on Q235 steel fits the Langmuir isotherm equation.

[Key words] imidazoline phosphate; polarization curve; EIS; inhibition mechanism; Langmuir isotherm

咪唑啉类缓蚀剂以其优良的缓蚀性能、无特殊刺激气味、热稳定性好、毒性低等特点, 被广泛应用于酸洗、水处理、油田、机加工、防锈包装等行业, 对钢铁、Cu、Al 等多种金属均有良好的缓蚀作用^[1-3]。研究发现, 咪唑啉类缓蚀剂在酸性介质中与金属接触时, 可以在金属表面形成单分子吸附膜, 改变氢离子的氧化还原电位; 也可以络合溶液中的某些氧化剂, 降低其电位, 从而达到缓蚀的目的。此外, 咪唑啉磷酸酯盐上的阴离子对阳离子缓蚀剂在金属表面的吸附有较大影响, 一些阴离子基团同季胺盐阳离子之间存在明显的协同效应。文中研究了咪唑啉磷酸酯盐与 KI 的复配缓蚀剂在 1 mol/L HCl 水溶液中对 Q235 钢的缓蚀行为及其在 Q235 钢表面的吸附行为。

1 实验

1.1 实验基本条件

所用 Q235 钢化学成分(质量分数)为: C 0.18%, Si 0.02%, Mn 0.45%, S 0.02%, P 0.01%, Fe 余量。复配缓蚀剂组成为: 咪唑啉磷酸酯盐(实验室自制)、KI, 按 1:1(质量比)配成溶液。实验介质为 1 mol/L HCl 水溶液, 实验温度 25 ℃。

1.2 失重法

所用试片尺寸为 5.0 cm×1.0 cm×0.3 cm, 开孔(孔径 0.6 cm)用于挂片。将 Q235 钢用砂纸逐级打磨, 经蒸馏水、无水乙醇清洗后冷风吹干, 恒重后称量。将处理好的试片完全浸于含不同浓度复配缓蚀剂的 1

[收稿日期] 2010-03-03; **[修回日期]** 2010-04-13

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(40806030)

[作者简介] 于会华(1985—), 女, 山东莱芜人, 硕士, 研究方向为精细化学品的合成及海洋腐蚀与防护。

mol/L HCl 水溶液中 72 h, 清除腐蚀产物, 经去离子水和无水乙醇清洗后干燥至恒重, 精确称量后计算腐蚀速率 $V(\text{mm/a})$, 并由式(1)计算缓蚀率 η 。

$$\eta = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100\% \tag{1}$$

其中: V_0 和 V 分别是未加缓蚀剂和添加缓蚀剂后的腐蚀速率。

1.3 电化学测试

极化曲线和电化学阻抗谱测试均在 IM6e 型电化学工作站(德国 ZAHNER 公司)上进行。采用传统三电极体系: 工作电极为尺寸 $1.0\text{ cm} \times 1.0\text{ cm} \times 0.3\text{ cm}$ 的 Q235 钢试样, 保留 1 个 1.0 cm^2 的表面, 其余面均用环氧树脂密封, 经金相砂纸逐级打磨, 露出光亮均匀的金属面, 用去离子水冲洗, 滤纸吸干, 无水乙醇脱脂; 辅助电极为铂片; 参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。

测极化曲线时, 将工作电极浸入 1 mol/L HCl 水溶液中稳定 1 h 后再开始测试。扫描速率为 1 mV/s , 通过塔菲尔直线外推法得到电化学参数值 b_a (阳极极化斜率)、 b_c (阴极极化斜率)、 I_{corr} (腐蚀电流密度), 并由公式(2)计算缓蚀率 η 。

$$\eta = \frac{I_{\text{corr}} - I'_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}} \times 100\% \tag{2}$$

式(2)中: I_{corr} 和 I'_{corr} 分别为未加和添加缓蚀剂后相应的腐蚀电流密度。

测电化学阻抗谱时, 幅值为 $\pm 5\text{ mV}$ (相对于自腐蚀电位), 扫描频率为 $0.01\text{ Hz} \sim 100\text{ kHz}$, 用电化学工作站自带拟合软件解析电化学参数, 并由公式(3)计算缓蚀率 η 。

$$\eta = \frac{R'_{\text{ct}} - R_{\text{ct}}}{R'_{\text{ct}}} \times 100\% \tag{3}$$

式(3)中: R_{ct} 和 R'_{ct} 分别为未加和添加缓蚀剂后相应的电荷转移电阻值。

2 结果与讨论

2.1 失重实验

25 °C 下, Q235 钢在添加不同浓度复配缓蚀剂的介质中的失重实验结果见表 1。由表 1 可知, 随着缓蚀剂浓度的增加, 缓蚀率逐渐增大。添加 25 mg/L 缓蚀剂时, 腐蚀速率就明显降低, 缓蚀率达到 94.76%, 说明此缓蚀剂在 1 mol/L HCl 水溶液中对 Q235 钢的缓蚀效果优良。

2.2 极化曲线结果分析

25 °C 下, Q235 钢在添加不同浓度复配缓蚀剂的介质中的强极化曲线见图 1, 拟合参数见表 2。

从图 1 和表 2 可以看出: 1) 相对于未添加缓蚀剂

表 1 失重法测得的腐蚀速率及缓蚀率
Tab.1 Corrosion rate and inhibition efficiency obtained from weight-loss

缓蚀剂质量浓度 /(mg · L ⁻¹)	V /(mm · a ⁻¹)	η/%
0	7.215 0	
25	0.377 6	94.76
50	0.347 4	95.18
75	0.260 6	96.39
100	0.237 4	96.71
200	0.184 1	97.45

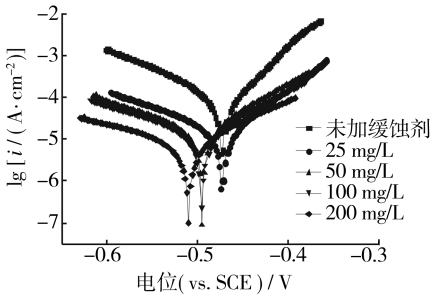


图 1 Q235 钢的强极化曲线

Fig.1 The potentiodynamic curves of Q235 steel

表 2 由极化曲线得到的电化学参数和缓蚀率
Tab.2 Electrochemical data and the inhibition efficiency obtained from the potentiodynamic curves

缓蚀剂 质量浓度 /(mg · L ⁻¹)	E_{corr} (vs. SCE) /V	b_a / (mV · dec ⁻¹)	b_c / (mV · dec ⁻¹)	I_{corr} /(μA · cm ⁻²)	η /%
未添加 缓蚀剂	-0.464	60.5	-121	118	
25	-0.467	64.9	-137	14.4	87.80
50	-0.495	83.0	-138	13.9	88.22
100	-0.495	89.9	-156	12.7	89.24
200	-0.510	106	-187	7.34	93.78

的情况, 介质中添加不同浓度的缓蚀剂后, Q235 钢的腐蚀电流密度均有较大幅度的减小, 表明缓蚀剂对碳钢的腐蚀具有抑制作用。随着缓蚀剂浓度的增加, 缓蚀率增加, 这是因为缓蚀剂在电极表面形成的缓蚀剂膜越来越完整致密, 阻止了腐蚀介质与试样的接触, 从而起到良好的缓蚀作用。2) 从添加缓蚀剂后的极化曲线看, 腐蚀电位逐渐负移, 说明此缓蚀剂是以控制阴极反应为主的缓蚀剂^[4]。Fe 的零电荷电位为 -0.37 V (vs. SHE), 相对于 SCE 为 -0.6 V , 而 Fe 在 1 mol/L HCl 水溶液中的自腐蚀电位约为 -0.5 V (vs. SCE), 所以 Q235 钢在酸中时表面带有正电荷, 不利于有机阳离子的吸附。而缓蚀剂中的 I^- 可优先吸附在 Q235 钢的表面使其带有负电荷, 改变表面的电荷状态^[5], 更有利于咪唑啉磷酸酯盐阳离子向 Q235 钢电极表面的

转移、吸附。当缓蚀剂分子与金属表面接近时,咪唑啉磷酸酯盐中的 $C=N$ 双键以及 N,P 原子的孤对电子进入 Fe 的 3d 空轨道,同时咪唑啉环的反 π 轨道(π^*)也可以接受 Fe 的 3d 轨道中的电子形成反馈键^[6],削弱了 Fe 表面活性中心的活性,从而降低腐蚀速度;此外,咪唑啉磷酸酯盐中的长链烷基形成疏水层,有效地抑制了 H^+ 的扩散,从而降低了阴极过程的反应速度。从表 2 可看出,随着缓蚀剂浓度的增加,阴、阳极 Tafel 斜率变大,阴、阳极电流密度均有所降低,表明缓蚀剂对阴、阳极反应都有明显的抑制作用,说明此缓蚀剂是以控制阴极反应为主的混合型缓蚀剂。

2.3 电化学阻抗谱结果分析

Q235 钢在添加不同浓度缓蚀剂的 1 mol/L HCl 水溶液中的电化学阻抗谱见图 2。未添加缓蚀剂和添加缓蚀剂后的阻抗谱分别用图 3a 和图 3b 所示等效电路进行拟合,图上: R_s 为溶液电阻; R_{ct} 为电荷转移电阻; R_f 为膜电阻;CPE 为常相位角元件,CPE₁ 由双电层电容 C_d 和弥散指数 n_1 组成,CPE₂ 由膜电容 C_f 和弥散指数 n_2 组成。拟合参数见表 3。

从图 2 和表 3 可以看出:所得谱图均为一近似半圆的容抗弧,随着缓蚀剂含量的增加,容抗弧半径随之增大, R_{ct} 逐渐增大,缓蚀率随之增大。这是由于随着

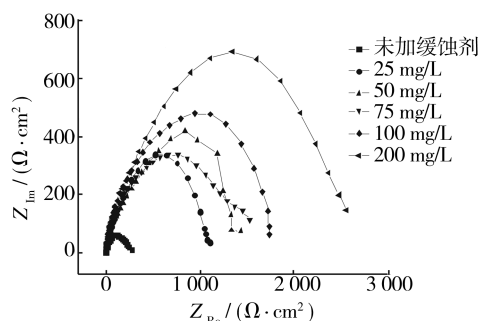


图 2 Q235 钢在缓蚀剂含量不同的介质中的 Nyquist 分析

Fig. 2 Nyquist plots of Q235 steel in solution with varying concentration of inhibitor

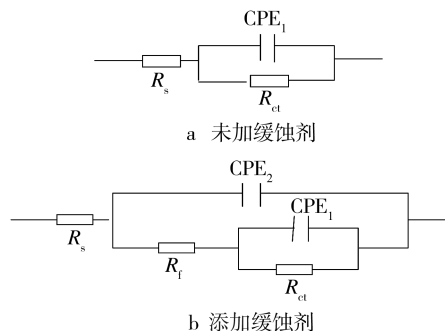


图 3 电化学阻抗谱图中数据拟合的等效电路

Fig. 3 The corresponding equivalent circuits used in modeling of the electrochemical impedance spectrum data

表 3 Q235 钢在缓蚀剂含量不同的介质中的电化学阻抗谱拟合参数

Tab.3 The simulative electrochemical parameters for Q235 steel in solution with varying concentration of inhibitor

缓蚀剂质量浓度 /(mg · L ⁻¹)	R_s/Ω	C_d /($\mu F \cdot cm^{-2}$)	n_1	R_{ct} /($k\Omega \cdot cm^2$)	C_f /($\mu F \cdot cm^{-2}$)	n_2	R_f /($\Omega \cdot cm^2$)	$\eta/\%$
0	0.576	23.82	0.853	0.178				
25	0.773	7.404	0.628	1.131	4.641	0.976	1.18	84.26
50	0.500	3.293	0.578	1.422	3.181	1	5.315	87.48
75	0.733	2.675	0.524	1.506	2.992	1	2.028	88.18
100	0.607	2.624	0.546	1.876	6.445	1	21.17	90.51
200	0.512	2.614	0.536	2.717	4.999	1	15.2	93.45

缓蚀剂含量的增加,吸附在 Q235 钢电极表面的缓蚀剂分子逐渐增多,使得腐蚀反应的阻抗模值增大,有效抑制了腐蚀反应。双电层电容 C_d 较不加缓蚀剂情况时急剧减小,这是由于缓蚀剂取代 H_2O 分子层吸附在金属表面,而 H_2O 分子的介电常数比所有其他被吸附的物质大得多,且缓蚀剂吸附层也比 H_2O 吸附层厚^[7],使得 C_d 值明显降低。弥散指数 n_1 变化不大,在浸泡时间内较稳定,说明电极反应过程没有发生变化,应为电化学控制过程;弥散指数 n_2 接近 1,说明电极表面接近于理想双电层电容,这与缓蚀剂在电极表面形成连续、均匀、致密的膜层有关。

2.4 吸附行为研究

一般来说,咪唑啉类缓蚀剂在金属表面的吸归属

于几何覆盖效应,为了研究此复配缓蚀剂的吸附模式,假设缓蚀剂在 Q235 钢表面是单层吸附,并近似地以缓蚀率 η 表示该缓蚀剂在金属表面的覆盖度 θ 。

根据 Langmuir 等温式:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads} \cdot C \quad (4)$$

$$\text{可得: } \frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K_{ads}} \quad (5)$$

式中: K_{ads} 为吸附平衡常数; C 为缓蚀剂质量浓度, mg/L。以 C/θ 对 C 作图,理论上应得到一条斜率为 1 的直线。用失重法所得数据作图,线性回归结果见图 4。线性回归系数大于 0.999 9,说明此复配缓蚀剂在 Q235 钢表面的吸附遵循 Langmuir 吸附等温式,根据截距可算得吸附平衡常数为 $0.824 8 L \cdot mg^{-1}$ 。

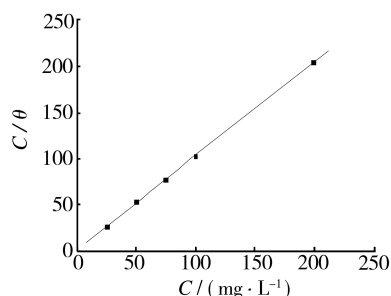


图 4 根据失重法实验数据得出的 C/θ - C 曲线

Fig. 4 Relationship between C/θ and C obtained from weight-loss

标准吸附自由能 ΔG_{ads} 与 K_{ads} 之间的关系式为:

$$K_{\text{ads}} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (6)$$

$$\text{可得: } \Delta G_{\text{ads}} = -2.303RT \lg(55.5K_{\text{ads}}) \quad (7)$$

式中: 55.5 为 1 L 水的物质的量, 单位为 mol/L; R 为气体常数; T 为热力学温度。根据 K_{ads} 值转化单位后可以计算出 $\Delta G_{\text{ads}} = -33.755 \text{ kJ/mol}$ 。由此可以看出, 在 HCl 水溶液中, 缓蚀剂分子在电极表面具有较高的吸附自由能^[8], 表明复配缓蚀剂中的咪唑啉磷酸酯盐同金属表面具有较强的化学作用, 其吸附作用能主要来自于环中 $\text{N}=\text{C}$ 双键和 N, P 原子上的孤对电子同 Fe3d 空轨道形成的化学键。这与电化学方法结果一致。

3 结论

1) 含咪唑啉磷酸酯的复配缓蚀剂具有良好的缓蚀效果, 在 1 mol/L HCl 水溶液中添加 25 mg/L 时缓蚀率即可达到 94.76%, 随着添加量的增加, 缓蚀效率

逐渐提高。

2) 含咪唑啉磷酸酯的复配缓蚀剂在 1 mol/L HCl 水溶液中对 Q235 钢为混合偏阴极控制型缓蚀剂。

3) 含咪唑啉磷酸酯的复配缓蚀剂在 Q235 钢表面的吸附模式遵循 Langmuir 吸附等温式, 属于化学吸附。

[参 考 文 献]

- [1] 燕音, 刘瑞泉, 王献群, 等. 咪唑啉季铵盐对 Q235 钢在盐酸溶液中的缓蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(5): 291-295.
- [2] 刘福国, 杜敏, 张静, 等. 咪唑啉衍生物缓蚀剂对碳钢在 CO_2 盐水中的缓蚀机理[J]. 物理化学学报, 2008, 24(1): 138-142.
- [3] 朱丽琴, 刘瑞泉, 王吉德, 等. 席夫碱基咪唑啉化合物对 A3 钢在盐酸介质中缓蚀性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(6): 336-341.
- [4] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 234.
- [5] 于建辉, 彭乔. MZL-1 型酸洗缓蚀剂配方及性能研究[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(11): 465-467.
- [6] 张静, 杜敏, 于会华, 等. 分子结构对咪唑啉缓蚀剂膜在 Q235 钢表面生长和衰减规律的影响[J]. 物理化学学报, 2009, 25(3): 525-531.
- [7] Liu F G, Du M, Zhang J, et al. Electrochemical Behavior of Q235 Steel in Saltwater Saturated with Carbon Dioxide based on New Imidazoline Derivative Inhibitor[J]. Corrosion Sci, 2009, 51: 102-109.
- [8] 杨怀玉, 陈家坚, 曹楚南, 等. H_2S 水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究——Ⅷ咪唑啉衍生物在 H_2S 溶液中的吸附作用行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(2): 75-78.

(上接第 15 页)

[参 考 文 献]

- [1] 马正青, 黎文献, 谭敦强, 等. 电沉积 Fe-Cr 合金研究[J]. 表面技术, 2001, 30(1): 1-3.
- [2] 何湘柱, 曾振欧, 彭荣华, 等. 三价铬电沉积非晶态 Fe-Ni-Cr 合金的研究[J]. 华南理工大学学报, 2003, 31(3): 16-19.
- [3] 吕伟, 张永祥. 非晶态铁铬合金镀层的研究[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(6): 7-11.
- [4] 舒绪刚, 何湘柱, 黄慧民, 等. 纳米 ZrO_2 在复合镀中的应用[J]. 机械工程材料, 2008, 32(3): 1-4.
- [5] Surviliene S, Lisowska-Oleksiak A, Cesuniene A. Effect of ZrO_2 on Corrosion Behaviour of Chromium Coatings[J]. Corrosion Science, 2007, 50: 338-344.
- [6] 郭鹤桐, 张三元. 复合电镀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [7] Low C T J, Wills R G A, Walsh F C. Electrodeposition of

Composite Coatings Containing Nanoparticles in a Metal Deposit[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 371-383.

- [8] 马叙, 姚素薇, 张卫国, 等. 电沉积 Fe-W- ZrO_2 纳米复合镀层的结构与腐蚀行为[J]. 物理化学学报, 2007, 23(10): 1 617-1 621.
- [9] Li Bao-song, Li An, Wu Xu, et al. Electrodeposition and Characterization of Fe-Cr-P Amorphous Alloys from Trivalent Chromium Sulfate Electrolyte [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 453: 93-101.
- [10] Li Bao-song, Li An, Gan Fu-xing. Preparation and Characterization of Cr-P Coatings by Electrodeposition from Trivalent Chromium Electrolytes Using Malonic Acid as Complex [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 2 578-2 586.
- [11] 李敏, 李惠东, 李惠琪, 等. Cr-Fe-C 合金镀层的电化学磨蚀行为研究[J]. 机械工程材料, 2005, 29(5): 27-29.