

用表面分析的方法研究复合缓蚀剂在天然海水中的缓蚀阻垢机理

柳鑫华, 孙彩云, 王庆辉, 韩婕
(河北联合大学 轻工学院, 唐山 063000)

[摘 要] 通过 EDS, XPS 和 SEM 分析方法, 探讨了海水中, 复合缓蚀剂钼酸盐+有机膦酸盐+聚环氧琥珀酸+锌离子在碳钢表面的缓蚀阻垢协同作用机理。EDS 分析表明, 碳钢试片在空白海水中与在添加了缓蚀剂的海水中相比, 表面 Fe 元素含量由 62.68% 增加到 96.80%, 而钙元素含量由 34.56% 降低到 0.10%, 说明缓蚀剂减缓了垢下引起的缝隙腐蚀。XPS 分析表明, 添加复合缓蚀剂使得金属表面铁氧化物膜的覆盖率更高, 更为致密, 而且试片表面没有发现钙, 与 EDS 的测试结果一致。SEM 分析表明, 添加复合缓蚀剂浸泡后, 试片没有腐蚀痕迹和新试片存在的机械划痕, 碳酸钙由浸泡前的稳定方解石变为不稳定的分散状结晶体球霏石。

[关键词] 表面分析; 缓蚀阻垢机理; 协同作用; 天然海水

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)03-0019-04

Mechanism of Compound Inhibitors in Natural Sea Water with Methods of Surface Analysis

LIU Xin-hua, SUN Cai-yun, WANG Qing-hui, HAN Jie

(College of Light Industry, Hebei United University, Tangshan 063000, China)

[Abstract] The synergistic mechanism of inhibitor including molybdate, organic phosphate, PESA and Zn^{2+} on the metal surface was explored with methods of EDS, XPS and SEM. EDS analysis showed that Fe content was increased from 62.68% to 96.80% and the calcium content was decreased from 34.56% to 0.10% by comparing to the blank seawater specimens with adding inhibitors specimen. So the crevice corrosion under the scale was slowed. XPS analysis showed that compound inhibitor was added so that coverage rate on the metal surface of the iron oxide film was higher and denser and calcium was not found, which was consistent with the test results of the EDS. SEM analysis showed that there was no corrosion trace and no mechanical scratch in solution adding composite formulations; Crystals of calcium carbonate became from the most stable structure of calcite scale layer to unstable dispersion vaterite.

[Key words] surface analysis; corrosion and scale mechanism; synergy; natural seawater

工业冷却水占工业用水量的 80% 左右, 海水可以代替淡水作为工业冷却水, 主要用于火力发电厂及核电厂, 其次是石油化工企业和钢铁企业。利用海水有如下的优越性: 水源稳定, 水温适宜, 动力消耗低, 设备投资少, 占地面积小, 可省去回水设备、凉水塔等装备(与淡水循环冷却相比)。但海水中含有腐蚀性离子, 会对生产设备造成非常严重的腐蚀, 而添加缓蚀剂可以解决这一问题。使用缓蚀剂最突出的优势就是在原有工艺设备条件下即能达到防腐的目的, 而且与其它防腐方法相比, 更为经济且见效快, 这使得海水应用的范围和领域更为广泛^[1-3]。

缓蚀剂分子与设备表面的金属原子发生作用, 使

得设备的腐蚀速率降低。作用的结果主要表现为氧化膜、沉淀膜或吸附膜^[4-5]。缓蚀剂分子不同, 在设备表面形成膜而阻碍金属腐蚀的原理就不同。本文从腐蚀金属表面分析入手, 研究缓蚀剂分子在金属表面的行为及作用机理、缓蚀剂组分之间的协同作用机理, 从而为缓蚀剂的开发提供理论指导。

1 实验

1.1 实验条件

所用循环冷却水为天然海水(唐山地区), 水质分析结果见表 1。腐蚀试片材料为 Q235 钢, 试验有效面

[收稿日期] 2012-12-13; **[修回日期]** 2013-01-20

[基金项目] 河北省科技局科技攻关项目(06213027)

[作者简介] 柳鑫华(1971—), 女, 河北唐山人, 硕士, 副教授, 主要研究方向为绿色水处理剂。

积为 20 cm^2 。实验时同时用三片 Q235 钢试片进行测试,实验用水 1000 mL ,温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,试片旋转速度为

90 r/min ,腐蚀时间 72 h 。失重法分析所用测试仪器为 ZJ 型浸渍腐蚀试验仪。

表 1 唐山地区海水水质分析

Tab.1 Analysis of sea-water quality of tangshan

pH 值	电导率/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Cl^- / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Ca^{2+} / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总硬度(以碳酸钙计)/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	盐度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总碱度/ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
8.09	70 000	18 225	500	7154.9	29 690	2.7

1.2 表征分析方法

试片的微观形貌通过 S-250 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察。测试参数为:入射电子束直径 $5 \sim 10\text{ nm}$,加速电压 $1 \sim 30\text{ kV}$,钨丝电子枪热电子流强度 20 keV 。

试片的 EDS 能谱由 S-250 型扫描电子显微镜与 X-射线色散能谱联用仪测得。测试参数为:冷指位置 $\geq 40\text{ mm}$,距离 $\geq 16\text{ mm}$,发射角 $\geq 35^{\circ}$ 。

用于 SEM 观察的缓蚀试片为 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的金属片,经脱脂棉蘸取丙酮擦除油污、无水乙醇脱水、蒸馏水清洗、室温干燥后,放入样品袋,待测。实验时,同时进行空白试样的实验,以作对比。用于 SEM 观察的阻垢药品由静态阻垢实验提供,烘干后装入样品袋中,待用。

XPS 能谱采用 PH I -550 型电子能谱仪进行测试。一次电子束束压 3 keV ,一次电子束束流 $1.0\text{ }\mu\text{A}$,氙离子束压 1 kV ,氙离子束流密度 $40\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$,Mg 靶通能 50 eV ,Mg 靶功率 400 W 。样品同前面的缓蚀电镜试片。

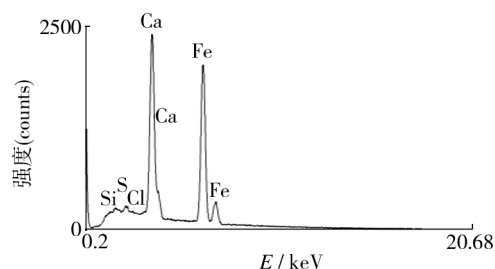
2 结果与讨论

通过失重法分析得出复合缓蚀剂配方为 40 mg/L 钼酸盐+ 10 mg/L 有机膦酸盐 PBTCA+ 40 mg/L 聚环氧琥珀酸+ 3 mg/L 锌离子,缓蚀率在 90% 以上。下面通过表面分析的手段,研究缓蚀剂分子在试片上的缓蚀阻垢协同作用。

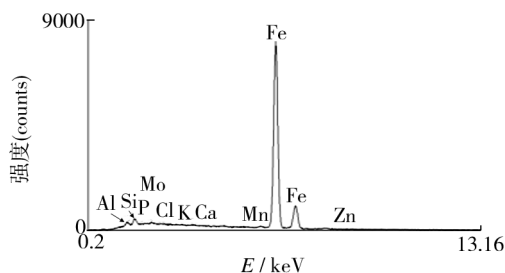
2.1 能量色散 X 射线谱分析

图 1 为 Q235 钢试片在循环海水中的表面 EDS 能谱。由能谱分析数据可知,空白海水中的碳钢试片表面,铁含量为 62.68% (全文涉及含量的分数均为质量分数),钙盐总含量为 34.56% ,氯离子含量为 0.9% ;而在加入复合缓蚀剂配方的海水中,试片表面膜中的 Fe 含量达到 96.80% ,钙元素含量为 0.10% ,氯元素含量为 0.05% 。对比以上数据可知,在没有缓蚀剂的循环海水中,钙离子很容易沉积在试片表面,氯离子接近试片表面的机会较高。添加复合缓蚀剂后, Ca^{2+} 的沉积减少,这可能主要因为 PBTCA 和聚环氧琥珀酸对

海水中 Ca^{2+} 的络合分散作用阻止了钙盐在金属表面的作用,减少了沉淀形成的缝隙引起的垢下腐蚀,即二者起到缓蚀和阻垢双重作用;氯离子也减少,可缓解点蚀;另外,Mo 和 P 元素在表面膜中出现,说明钼酸盐和 PBTCA 也起到了协同作用。



a 空白海水中



b 含有缓蚀剂的海水中

图 1 碳钢表面的 EDS 能谱

Fig.1 EDS of carbon steel surface

2.2 X 射线光电子能谱分析

图 2 为在空白海水和加有缓蚀剂的海水中, Q235 钢试片表面的 X 射线光电子能谱分析结果。在空白海水中,碳钢试片表面的碳含量为 68.1% ,氧含量为 22.9% ,钙含量为 5.1% ,铁含量为 3.9% 。添加复合缓蚀剂后,碳钢试片表面膜中的氧含量为 28.2% ,铁含量为 10.4% ,元素含量发生了明显变化,这可能使试片表面膜层覆盖率更高、更为致密,不易受到氯离子的侵蚀破坏而溶解,使缓蚀率提高。图 3 中没有出现 Ca,可能是由于 PBTCA^[6] 和聚环氧琥珀酸具有很好的分散作用,垢无法在试片表面沉积。这与 EDS 的测试结果一致,也说明缓蚀剂组分不仅起到了缓蚀作用,而且具有阻垢的效果,协同作用明显。另外,在添加复合缓蚀剂的海水中浸泡的试片表面发现了 Zn, P, Mo 元素,说明复合配方中加入的锌离子、有机膦酸盐和钼酸

盐均参与了表面膜的生成,使得该复合配方具有很高的缓蚀率。

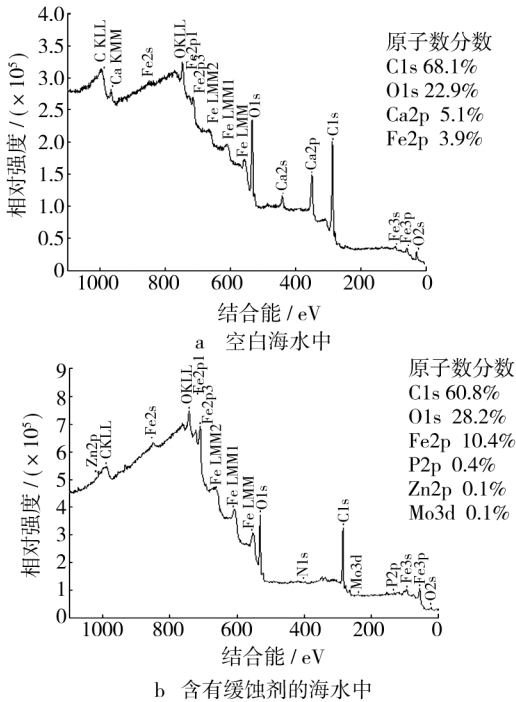


图 2 碳钢表面的 XPS 全谱

Fig. 2 XPS energy spectroscopy of carbon steel surface

图 3a 为未加缓蚀剂时,碳钢表面 Fe2p_{2/3} 的 X 射线光电子能谱。利用 Gaussian-Lorentzian 和 Shirley 基线相结合,采用非线性最小面积法把 Fe2p_{2/3} 谱图解析成以下三部分:706.28 eV 处峰值为单质铁,总含量为 23.05%;708.29 eV 处为 Fe₃O₄;710.30 eV 处为 Fe₂O₃。这表明在未加缓蚀剂的海水中,试片表面存在一定的裸露铁,未被钝化。

图 3b 为添加缓蚀剂时,碳钢表面 Fe2p_{2/3} 的 X 射线光电子能谱。Fe2p_{2/3} 谱图解析成四部分:706.02 eV 处为单质铁,其含量为 7.35%;708.40 eV 处为 Fe₃O₄;710.02 eV 处为 Fe₂O₃;缓蚀剂配方中的有机物与三价或二价铁形成的络合物的峰。与空白海水中的碳钢相比,单质铁的含量降低,表明单质铁大部分已经转化为氧化铁的钝化态形式,这也证明缓蚀剂在碳钢表面共同作用,使试片表面的单质铁大部分转化成 Fe₂O₃,形成了致密性很好的保护膜。

图 4a 为未加缓蚀剂时,C 1s 的 X 射线光电子能谱。284.59 eV 处为碳,含量为 90.69%,主要是测试过程中吸附的碳;290.09 eV 处为碳酸盐中的碳形成的峰,含量为 4.55%;286.55 eV 处应为因 C—O 出现的峰,含量为 4.76%。

图 4b 为碳钢片在含缓蚀剂的海水中浸泡 72 h 后,表面 C 1s 的 XPS 图谱。经解析,峰值分别为 284.59, 286.47, 289.05 eV。284.59 eV 处的碳含量为 91.55%,

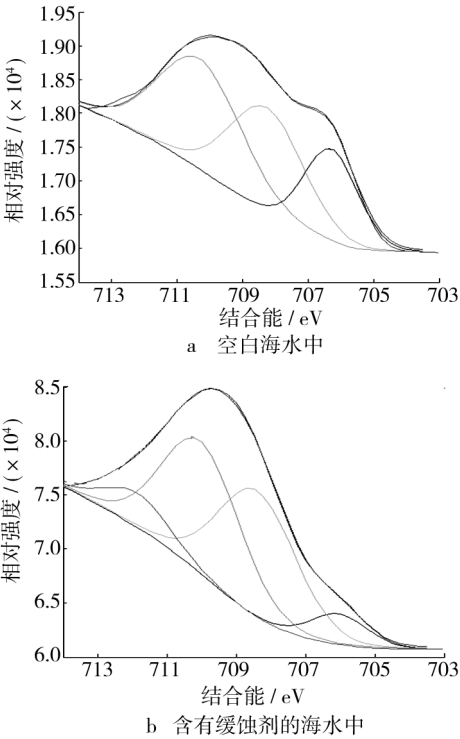


图 3 碳钢表面的 Fe2p XPS 能谱解析

Fig. 3 XPS energy spectroscopy of Fe2p on carbon steel surface

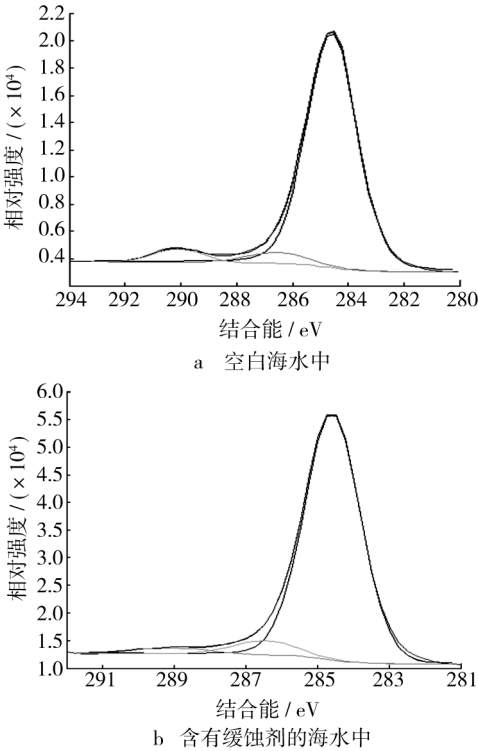


图 4 碳钢表面的 C1s XPS 能谱解析

Fig. 4 XPS energy spectroscopy of C1s on carbon steel surface

与未加缓蚀剂时的 90.69% 相比,有所增加,说明除了测试系统吸附碳以外,复合配方中的有机物在试片表面起到了缓蚀作用;峰值 286.47 eV 处的碳含量为 5.88%,与未加缓蚀剂时的 4.76% 相比,有大幅度的增加,这可

能是复合配方中聚环氧琥珀酸 C—O 作用的结果;峰值 289.05 eV 处的碳酸盐作用有所降低。

2.3 碳钢表面 SEM 分析

2.3.1 缓蚀作用

如图 5a 所示,未腐蚀过的 Q235 钢试片表面存在明显的机械加工痕迹。如图 5b 所示,在未加缓蚀剂的海水中浸泡后,碳钢试片表面产生了大量的腐蚀产物和点蚀坑。如图 5c 所示,在添加缓蚀剂的海水中浸泡后,碳钢试片表面出现一层吸附膜,不存在明显的机械加工痕迹和腐蚀产物,说明复合缓蚀剂有效阻止了侵蚀性离子在碳钢表面的作用,达到了缓蚀防护的目的,进一步证明了缓蚀剂配方中缓蚀组分的协同效应。

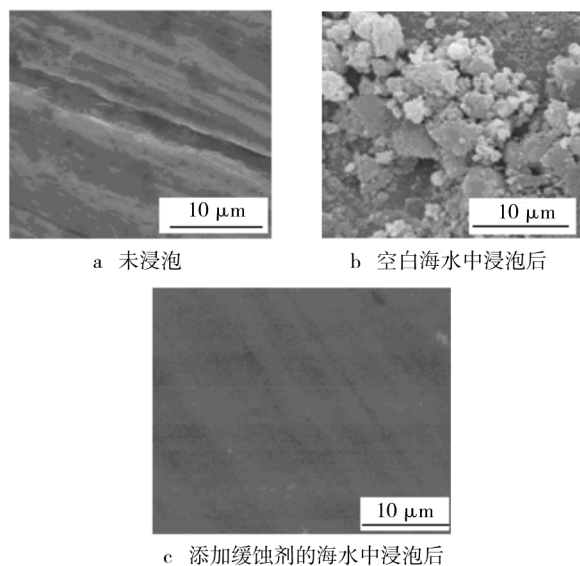


图 5 碳钢浸泡前后的表面 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of carbon steel at soaking in seawater with and without inhibitors

2.3.2 阻垢作用

观察静态阻垢试验过程中的垢层,如图 6a 所示,发现在空白溶液中形成的垢层形体有明显的几何形状,坚硬密实,不易被水流冲走,这样很容易堆积在设备的表面,影响设备的传质传热功能。添加复合缓蚀剂后,如图 6b 所示,碳酸钙质地疏松,为极易被水流冲

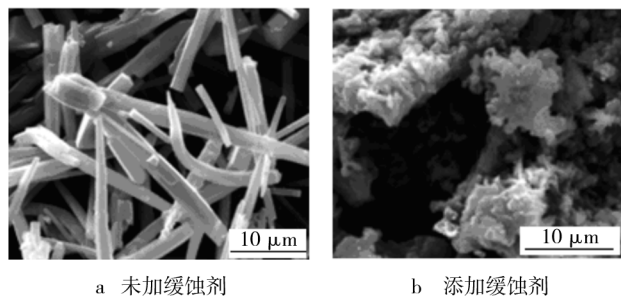


图 6 碳酸钙晶体结构的照片

Fig. 6 SEM images of calcium carbonate

走的球状球霏石絮状结构,而球霏石的溶度积和自由能均高于方解石。可以初步认定,复合缓蚀剂的阻垢机理是阻垢剂与钙离子发生吸附螯合,从而使碳酸钙垢层发生晶格畸变,这可能是缓蚀剂组分 PBTCA 和聚环氧琥珀酸协同作用的结果^[7-10]。

3 结论

1) 能量色散 X 射线谱分析表明:空白海水中,碳钢表面主要成分为铁和钙,表明海水中的钙盐较多地沉积在金属表面,且海水中的氯离子侵蚀碳钢表面,会导致金属的腐蚀,特别是点蚀;在添加缓蚀剂的海水中,碳钢表面主要成分为铁,氯元素含量仅为 0.05%。

2) X 射线测试结果表明:添加缓蚀剂后,碳钢表面的铁氧化物膜覆盖率更高,且没有发现钙。这可能是由于聚环氧琥珀酸有很好的分散作用,使垢无法在试片表面沉积。

3) SEM 照片表明:碳钢在添加复合缓蚀剂的介质中浸泡后,表面没有明显的腐蚀产物,也没有点蚀;碳酸钙由浸泡前的稳定方解石变为不稳定的分散状结晶体球霏石。

[参 考 文 献]

- [1] 美国腐蚀工程师协会. 腐蚀与防护技术基础[M]. 北京:冶金工业出版社,1987.
- [2] 范淑清,李荣俊. 金属防锈及其试验方法[M]. 北京:机械工业出版社,1983.
- [3] 沈兵. 海水循环冷却技术[J]. 海洋信息,1994(3):15—16.
- [4] 何新快,陈白珍,张钦发. 缓蚀剂的研究现状与展望[J]. 材料保护,2003,36(8):1—3.
- [5] 曾华波,张慧霞,邓春龙,等. 船体钢室内加速腐蚀和海水腐蚀的相关性研究[J]. 装备环境工程,2010,7(5):8—12.
- [6] 艾仕云. 有机膦酸盐缓蚀阻垢剂的研究和发展[J]. 化学清洗,1997,13(2):27—30.
- [7] MICHAEL M R, GEORGE H N. The Crystallization of Calcium Carbonate[J]. Crystal Growth, 1971, 36(2):166—172.
- [8] XYLA A G, MIKROYANNIDIS J, KOUTSOUKOS P G. The Inhibition of Calcium Carbonate Recipitation in Aqueous Media by Organophosphorus Compounds[J]. Colloid and Interface Science, 1992, 153:537—551.
- [9] SUNDARA R, STEPHEN M. Selective Stabilization of the (001) Face of Calcite in the Presence of Lithium[J]. J Chem Soc, Chem Commun, 1990(11):1789—1791.
- [10] NANCOLLAS G H, THOMAS F K. A controlled Composition Study of Calcium Carbonate Crystal Growth: the Influence of Scale Inhibitors[J]. Corrosion, 1981, 37(2):76.