

对苯二酚对 C38 碳钢在盐酸溶液中的缓蚀探究

张世红¹, 胡玉龙^{1,2}, 施岱艳², 张金钟², 崔磊²

(1. 西南石油大学 化学化工学院, 成都 610500;

2. 中国石油集团工程设计有限责任公司西南分公司, 成都 610017)

摘要: 目的 研究对苯二酚对碳钢在 1 mol/L 盐酸溶液中的腐蚀抑制行为。方法 通过失重法、电化学法(交流阻抗和动电位极化)、扫描电镜分析对苯二酚与 KI 复配后的缓蚀效率、机理以及金属表面腐蚀形貌。结果 失重实验表明,在 25 ℃,单独使用对苯二酚时的缓蚀效率达 36.2%;当与 0.01 mol/L KI 复配后,随着对苯二酚用量的增加,缓蚀效率增大,最大可达 81.4%。对苯二酚在碳钢表面的吸附符合朗缪尔吸附等温式,以物理吸附为主。动电位极化曲线研究表明,对苯二酚是一种阳极作用型缓蚀剂。交流阻抗谱研究表明,盐酸溶液中存在该复配缓蚀剂时,碳钢的电荷转移电阻随对苯二酚用量的增大而增大。SEM 分析表明,对苯二酚与 KI 复配可有效减弱盐酸对 C38 碳钢表面的侵蚀。结论 对苯二酚与 KI 复配是有效的酸洗缓蚀剂。

关键词: 对苯二酚; 缓蚀剂; 失重法; 电化学法; 朗缪尔吸附等温式

中图分类号: TG174.42

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)06-0100-05

Study of Corrosion Inhibition on C38 by Hydroquinone in HCl Solution

ZHANG Shi-hong¹, HU Yu-long^{1,2}, SHI Dai-yan², ZHANG Jin-zhong², CUI Lei²

(1. College of Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. China Petroleum Engineering Southwest Company, Chengdu 610017, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the corrosion inhibition behavior of Hydroquinone(HQ) on carbon steel in 1 mol/L HCl solution. **Methods** Weight-loss method, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization techniques and scanning electron microscope (SEM) observation were used to analyze the inhibition efficiency, mechanism and corrosion appearance on steel surface when HQ was mixed with KI. **Results** Weight-loss results obtained indicated that the highest inhibition efficiency of Hydroquinone was only 36.2% when was used alone; while the inhibition efficiency increased with Hydroquinone concentrations when KI coexisted in hydrochloric acid solution and the highest inhibition efficiency could reach 81.4% at 25 ℃. In addition, it was found that the adsorption of Hydroquinone on carbon steel obeyed the Langmuir adsorption isotherm and showed the adsorption in favor of physisorption mechanism. Potentiodynamic polarization data indicated that the inhibitor was a type of anodic effectiveness. The EIS indicated charge transfer resistance increased with HQ concentration at certain concentration of KI in HCl solution. Scanning electron microscopy observation showed HQ+KI had an obvious protective effect on metal corrosion. **Conclusion** Hydroquinone was an effective pickling inhibitor for C38 steel with KI.

KEY WORDS: hydroquinone; corrosion inhibitor; weight loss method; electrochemical method; langmuir adsorption isotherm

收稿日期: 2014-08-06; 修订日期: 2014-09-21

Received: 2014-08-06; Revised: 2014-09-21

作者简介: 张世红(1969—),女,黑龙江哈尔滨人,副教授,主要研究方向为金属电化学腐蚀与防护。

Biography: ZHANG Shi-hong (1969—), Female, from Harbin, Heilongjiang, Associate professor, Research focus: electrochemical corrosion and protection of metals.

缓蚀剂被广泛应用在酸洗工业中,以减弱腐蚀介质对金属的腐蚀,而盐酸是应用最广的酸洗剂,它能快速溶解铁的氧化物且无酸洗残渣。常用缓蚀剂大多为分子中含有 N,P,S,O 等原子的杂环有机物,其活性中心多,对金属具有较强的吸附作用,因此能够在金属表面形成稳定的配合物或螯合物,且分子内或分子间易形成大量氢键而使吸附层增厚,从而形成阻滞 H^+ 接近金属表面的屏障^[1]。目前,缓蚀剂的使用过程中多采用药剂复配的方式来提高缓蚀效率等综合性能^[2-3],能够取得一定的经济效益和环境效益。

在 1981 年美国公布的一项专利中,对苯二酚被用作锅炉水的除氧剂,当腐蚀介质中的溶解氧被消耗减少后,金属的腐蚀速率随之减小。Kulkarni^[4] 比较全面地研究了一些酚类物质在酸性介质中对碳钢的缓蚀效应。对苯二酚用于中性和弱碱性腐蚀介质中的复配缓蚀剂体系有所报道^[5-6],而在酸性溶液中对金属缓蚀的研究却较为鲜见。此外在酸性溶液中,KI

作为有机缓蚀剂的复配物能有效提升缓蚀剂对碳钢的缓蚀效率^[7-9]。文中探究了酸性环境中,对苯二酚与 KI 复配后对碳钢的缓蚀行为。

1 试验

金属试样选取 C38 碳钢,该型号碳钢的化学成分见表 1。失重试样尺寸为 30 mm×15 mm×3 mm,依次用 200[#],600[#],1000[#] 金相砂纸打磨抛光后,用大量蒸馏水冲洗,再经丙酮除酯,冷风吹干,干燥 1 h 后称量。失重试验中,分别配制含 0.01 mol/L KI 和对苯二酚浓度分别为 0.005,0.007,0.009,0.011,0.013 mol/L 的 1 mol/L HCl 溶液,控制溶液温度为 (25±1) ℃,并以未添加对苯二酚的盐酸溶液作为空白对照。将处理好的试片浸入配制好的盐酸溶液中,浸泡 6 h 后取出,经大量蒸馏水冲洗,酒精清洗干净,干燥 24 h,称量。

表 1 C38 碳钢的化学成分
Tab.1 Chemical composition of C38 carbon steel

元素	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Fe
质量分数/%	0.36 ~ 0.40	0.50 ~ 0.65	1.30 ~ 1.45	0.10 ~ 1.45	0.30	0.020 ~ 0.035	0.025	余量

电化学测试试样为工作面直径 1 cm 的圆柱体试样,以环氧树脂封装,依次用 200[#],600[#],1000[#] 金相砂纸打磨抛光工作面,再用大量去离子水冲洗,丙酮除酯,冷风吹干后备用。使用上海辰华 CHI606D 电化学工作站进行电化学测试,采用三电极体系:参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂丝电极,工作电极为 C38 碳钢。动电位极化测试设置扫描范围为 -1.0 ~ 0 V,扫描速度为 1 mV/s,数据由设备自带软件处理。交流阻抗测试外加信号为振幅 5 mV 的交流正弦波,扫描频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz,数据利用 ZSIMPWIN 软件进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 静态失重分析

2.1.1 失重数据

试片在不同溶液中浸泡 6 h 后的失重数据见表 2。缓蚀效率 $IE = (v_0 - v) / v_0 \times 100\%$,表面覆盖率 $\theta = (v_0 - v) / v_0$,其中 v_0 和 v 分别为浸泡前后的腐蚀速率。

由表 2 可知,单独使用对苯二酚或 KI 时,缓蚀效率不佳;当两者配合使用时,缓蚀效率明显升高。保持 KI 浓度为 0.01 mol/L,缓蚀效率随对苯二酚浓度升高而增大,这说明 KI 与对苯二酚的协同作用效果很好。

表 2 C38 钢在不同条件下的失重数据
Tab.2 The weight loss data of C38 in different conditions

$c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		腐蚀速率	表面覆盖	IE
KI	对苯二酚	$v / (\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$	率 θ	
0	0	3.06		
0	0.005	2.26	0.26	26.1
0	0.007	2.18	0.29	28.7
0	0.009	2.09	0.32	31.8
0	0.011	1.99	0.35	35.1
0	0.013	1.95	0.36	36.2
0.01	0.005	1.43	0.53	53.3
0.01	0.007	1.12	0.63	63.4
0.01	0.009	0.93	0.70	69.6
0.01	0.011	0.86	0.72	72.4
0.01	0.013	0.57	0.81	81.4
0.01	0	1.56	0.49	49.0

2.1.2 吸附等温线

一般认为,缓蚀剂对金属的缓蚀作用与缓蚀剂分子在金属表面的吸附覆盖有关^[9],对于不同的表面覆盖率可用不同的吸附等温线表述。文中选用朗缪尔吸附等温线来表述对苯二酚对碳钢的吸附行为。朗缪尔吸附等温式为:

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

其中, K 为吸附平衡常数。将 c/θ 对 c 作图,如图1所示,拟合的相关系数达0.994 29,说明对苯二酚在I⁻协同作用下吸附在碳钢表面的过程符合朗缪尔等温吸附过程,图1同时也说明吸附质对苯二酚分子之间没有相互作用^[10]。

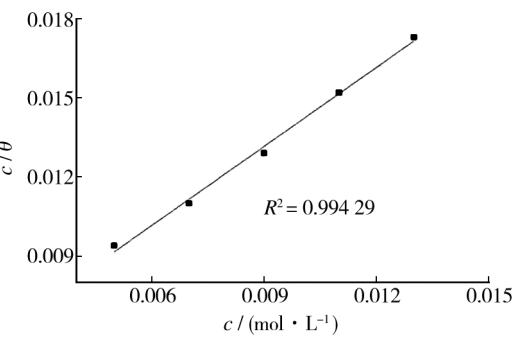


图1 对苯二酚与KI复配后的吸附等温线
Fig. 1 Langmuir adsorption isotherm for HQ+KI on mild steel in 1 mol/L HCl

拟合的朗缪尔吸附等温线表达式为 $y = 0.9388x + 0.0039$,其截距 $\frac{1}{K}$ 为0.0039,可以算得 $K = 256.4$ 。吸附过程的标准吉布斯吸附自由能 $\Delta G_{\text{ads}}^{\ominus}$ 由公式(2)计算:

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\ominus} = -RT \ln (55.5K)$$
 (2)

式中:55.5为水在溶液中的摩尔浓度值^[11]; R 为气体常数,其值为8.314 J/(mol · K); T 为热力学温

度。当 $\Delta G_{\text{ads}} > -20$ kJ/mol时,吸附是由缓蚀剂分子与金属表面原子之间的静电力作用引起的,此为物理吸附;当 $\Delta G_{\text{ads}} < -40$ kJ/mol时,吸附是由缓蚀剂分子与金属表面原子形成配位共价键引起的,此为化学吸附^[12]。文中算得 ΔG_{ads} 更加接近-20 kJ/mol,为-23.69 kJ/mol,说明该吸附过程是物理吸附,且该吸附为自发过程。

2.2 动电位极化曲线

在25℃条件下,测定试样在添加不同缓蚀剂的1 mol/L HCl溶液中的动电位极化曲线,结果如图2所示,HQ表示对苯二酚(后图同)。通过Tafel外推法得到的数据见表3。其中: J_{corr} 表示金属腐蚀电流密度, J_{corr} 越大,表明金属的腐蚀速率越大; E_{corr} 为金属自腐蚀电位; b_{c} 和 b_{a} 分别表示阴极和阳极Tafel斜率; R_{p} 表示极化电阻, R_{p} 越大,说明金属腐蚀的阻力越大,腐蚀速率越小。缓蚀效率 $\text{IE} = (1 - J_{\text{corr}}/J'_{\text{corr}}) \times 100\%$,其中 J'_{corr} , J_{corr} 分别为未添加和添加缓蚀剂时的腐蚀电流密度。

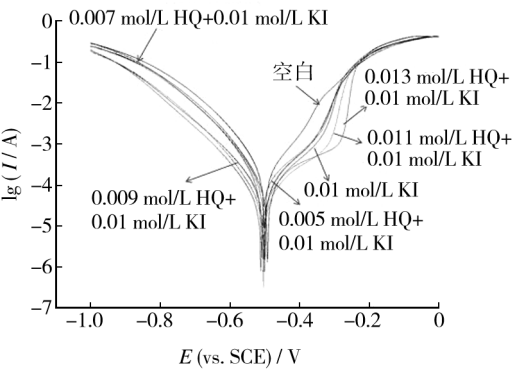


图2 不同条件下的极化曲线
Fig. 2 Tafel polarization curves in different conditions

由图2和表3可知,当KI浓度保持一定时,随着缓蚀剂对苯二酚用量的增加,腐蚀电流密度减小,对

表3 极化曲线参数

Tab. 3 Corrosion parameters obtained from Tafel polarization curves

$c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		$J_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E(\text{ vs. SCE}) / \text{mV}$	$b_{\text{c}} / (\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$b_{\text{a}} / (\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$R_{\text{p}} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	IE/%
KI	对苯二酚						
0	0	288.0	-501.1	90.80	77.42	91.5	
0.01	0.005	135.7	-493.6	92.80	131.63	222.2	52.9
0.01	0.007	105.4	-486.3	92.74	139.47	309.2	63.4
0.01	0.009	202.2	-482.7	92.53	143.25	447.8	70.2
0.01	0.011	67.2	-479.1	92.22	156.79	495.9	76.8
0.01	0.013	54.9	-475.3	91.73	159.49	499.5	80.9
0.01	0	154.4	-495.7	92.17	132.61	200.8	46.4

苯二酚的浓度达到 1.3×10^{-2} mol/L 时,腐蚀电流密度达到最小。这说明对苯二酚与 KI 复配后的确起着有效的缓蚀作用,且对苯二酚与 KI 之间存在协同效应。加入缓蚀剂后, b_e 变化很小, b_a 增大且变化很明显,说明该缓蚀剂是一种阳极作用型缓蚀剂,即对苯二酚与碘离子因协同作用共同吸附在金属表面,主要抑制了阳极反应的进行^[13]。

对苯二酚对碳钢的缓蚀作用为阳极吸附作用,加入 KI 后,由于 I⁻ 具有较强的电负性,因此产生了阴离子感应吸附效应^[14],其协同吸附过程^[8,15] 可简单表示为:



其中:I_s⁻ 为 KI 电离后的碘离子,M_s 为加入的有机物对苯二酚,I_{ads}⁻ 和 MI_{ads}⁻ 分别代表吸附过程中的碘离子状态和对苯二酚-碘离子配对状态。这种配对状态加强了对苯二酚在碳钢表面的吸附作用,提高了金属的表面覆盖率,降低了腐蚀速率。

2.3 交流阻抗谱

图 3 为试样在添加不同缓蚀剂的 1 mol/L HCl 溶液中测得的 Nyquist 图。图中曲线半径的大小能够直观反映阻抗的大小,曲线半径越大说明阻抗越大,反之则越小。采用图 4 所示的等效电路进行拟合,其中: R_s 为溶液电阻; C_{dl} 为双电层电容,反映的是碳钢与溶液界面的双电层电容结构与所含电荷量的变化情况^[16]; R_{ct} 表示溶液中金属表面被缓蚀剂分子覆盖后,金属的电荷转移所受到的阻力。拟合得到的参数见表 4。缓蚀效率 $IE=(1-R'_{ct}/R_{ct})\times100\%$,表面覆盖率 $\theta=1-R'_{ct}/R_{ct}$,其中 R'_{ct} 和 R_{ct} 分别为未添加缓蚀剂与添加缓蚀剂时的电极表面电荷转移电阻。

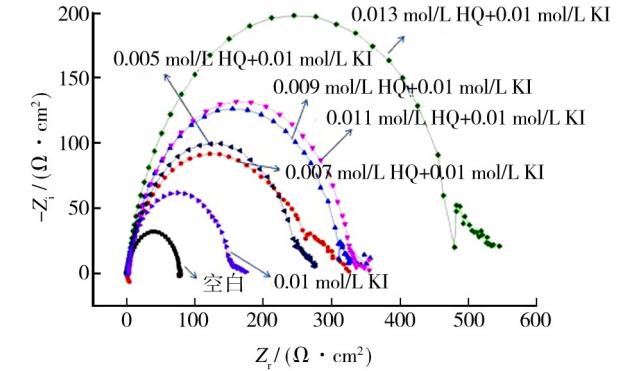


图 3 不同条件下的 Nyquist 图
Fig. 3 Nyquist plot in different conditions

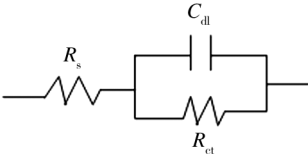


图 4 交流阻抗等效电路
Fig. 4 The equivalent circuit model

表 4 交流阻抗参数

Tab. 4 Corrosion parameters obtained from Nyquist plots

$c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		$R_s /$	$C_{dl} /$	$R_{ct} /$	θ	IE / %
KI	对苯二酚	$(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$(\Omega \cdot \text{cm}^2)$		
0	0	0.601	296.3	61.4		
0.01	0.005	0.547	156.2	153.4	0.60	60
0.01	0.007	0.548	142.5	204.5	0.70	70
0.01	0.009	0.542	139.3	245.4	0.75	75
0.01	0.011	0.547	136.2	266.8	0.77	77
0.01	0.013	0.545	130.3	409.1	0.85	85
0.01	0	0.467	162.7	122.7	0.50	50

由图 3 和表 4 可知,对苯二酚与 0.01 mol/L KI 复配时,随着对苯二酚用量的增大,金属表面的阻抗值变大,而双电层电容 C_{dl} 减小,表明金属的腐蚀抑制力增大,腐蚀速率减慢,缓蚀剂的缓蚀效率升高,最高缓蚀效率可达 85%。

2.4 金属表面腐蚀形貌

图 5 为 C38 碳钢在不添加任何缓蚀剂和含 0.013 mol/L 对苯二酚+0.01 mol/L KI 的 1 mol/L HCl 溶液中浸泡 6 h 后的表面腐蚀形貌。如图 5a 所示,碳钢在空白盐酸中浸泡 6 h 后受到严重腐蚀,其表面变得粗糙且凹凸不平,出现了深坑。如图 5b 所示,添加复配缓蚀剂后,碳钢表面平整得多,受到的腐蚀有所减轻,

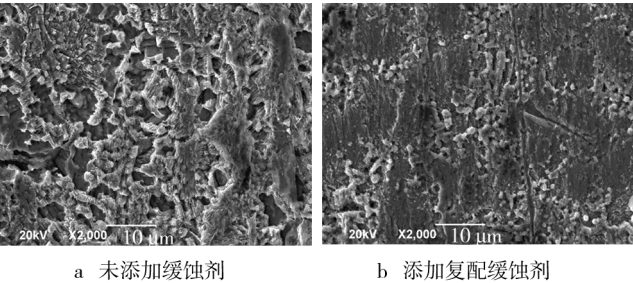


图 5 碳钢浸泡后的表面腐蚀形貌
Fig. 5 Scanning electron micrograph of mild steel samples after immersion

说明该复配缓蚀剂在盐酸溶液中对 C38 碳钢具有良好的缓蚀作用。

3 结 论

1) 失重法、动电位极化曲线测试和交流阻抗测试结果基本一致。25 ℃ 时,单独使用对苯二酚作缓蚀剂的缓蚀效果不佳,而将对苯二酚与碘化钾复配后,由于二者具有良好的协同效应,因此增大对苯二酚的用量可使得缓蚀效率显著增加。

2) 失重实验表明,对苯二酚在碳钢上的吸附符合朗缪尔吸附等温过程,是一种典型的单分子吸附过程,且以物理吸附为主。动电位极化曲线测试结果表明,对苯二酚是一种阳极作用型缓蚀剂。交流阻抗测试表明,当与 KI 复配时,随着对苯二酚用量的增大,金属的阻抗增大,腐蚀速率减小。扫描电镜测试表明,对苯二酚与 KI 复配体系缓蚀剂对碳钢具有保护作用,能够减轻其在酸液中的腐蚀。

参考文献

- [1] 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.
HE Xin-kuai, CHEN Bai-zhen, ZHANG Qin-fa. Research Status and Prospect of Corrosion Inhibitor[J]. Materials Protection,2003,36(8):1—3.
- [2] 熊洁,于锦,周春婧,等. PhABMT 与醋酸钠复合缓蚀剂对碳钢的缓蚀协同作用[J]. 中国材料科技与设备,2011,7(1):48—51.
XIONG Jie, YU Jing, ZHOU Chun-jing, et al. The Synergistic Effect of PhABMT and Sodium Acetate Corrosion Inhibitors on Carbon Steel[J]. Chinese Materials Science Technology & Equipment,2011,7(1):48—51.
- [3] 王勇,龚金海,鲍如兵,等. 复合型缓蚀剂的研究[J]. 钻采工艺,2010,33(2):105—107.
WANG Yong, GONG Jin-hai, BAO Ru-bing. Research on Composite Corrosion Inhibitor[J]. Drill & Production Technology,2010,33(2):105—107.
- [4] KULKARNI D R, MULEY M R, RODGE J K, et al. Inhibition Effects of Phenols on Corrosion of Mild Steel in Three Mineral Acids[J]. Asian Journal of Chemistry,2007,19(5):3877—3886.
- [5] SHERINE B, NASSER A J A, RAJENDRAN S. Inhibitive Action of Hydroquinone-Zn²⁺ System in Controlling the Corrosion of Carbon Steel in Well Water[J]. International Journal of Engineering Science and Technology,2010,2(4):341—357.
- [6] OTIENO-ALEGO V, HOPE G A, FLITT H J, et al. The Effect of Hydroquinone and Methoxypropylamine on the Pitting Corrosion Behaviour of A-470 Low Alloy Turbine Disc Steel[J]. ChemInform,1993,34(8):1289—1297.
- [7] 郑兴文,龚敏,曾宪光,等. 竹叶提取液及其与碘离子复配后在 Q235 钢表面的吸附行为研究[J]. 表面技术,2011,40(3):57—61.
ZHENG Xing-wen, GONG Min, ZENG Xian-guang, et al. Study on the Adsorption Behavior of Bamboo Leaves Extract and Its Complex of Iodide Ion onto Q235 Steel Surface[J]. Surface Technology,2011,40(3):57—61.
- [8] OKAFOR P C, ZHENG Yu-gui. Synergistic Inhibition Behaviour of Methylbenzyl Quaternary Imidazoline Derivative and Iodide Ions on Mild Steel in H₂SO₄ Solutions[J]. Corrosion Science,2009,51:850—859.
- [9] ABDALLAH M, ASGHAR B H, ZAAFARANY I, et al. The Inhibition of Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution Using Some Phenolic Compounds[J]. Int J Electrochem Sci,2012,7:282—304.
- [10] SCENDO M, UZNANSKA J. Inhibition Effect of 1-Butyl-4-Methylpyridinium Tetrafluoroborate on the Corrosion of Copper in Phosphate Solutions[J]. International Journal of Corrosion,2011,1:1—12.
- [11] ABDALLAH M, ZAAFARANY I, AL-KARANEE S O, et al. Antihypertensive Drugs as an Inhibitors for Corrosion of Aluminum and Aluminum Silicon Alloys in Aqueous Solutions[J]. Arabian Journal of Chemistry,2012,5(2):225—234.
- [12] ZHANG J, GONG X L, YU H H, et al. The Inhibition Mechanism of Imidazoline Phosphate Inhibitor for Q235 Steel in Hydrochloric Acid Medium[J]. Corrosion Science,2011,53(10):3324—3330.
- [13] QUARTARONE G, RONCHIN L, VAVASORI A, et al. Inhibitive Action of Gramine towards Corrosion of Mild Steel in Deaerated 1.0 M Hydrochloric Acid Solutions[J]. Corrosion Science,2012,64:82—89.
- [14] LI X, DENG S, FU H. Benzyltrimethylammonium Iodide as a Corrosion Inhibitor for Steel in Phosphoric Acid Produced by Dihydrate Wet Method Process[J]. Corrosion Science,2011,53(2):664—670.
- [15] OGUZIE E E, UNAEGBU C, OGUKEWE C N, et al. Inhibition of Mild Steel Corrosion in Sulphuric Acid Using Indigo Dye and Synergistic Halide Additives[J]. Materials Chemistry and Physics,2004,84(2):363—368.
- [16] 庞雪辉,张玉璇,张洁,等. 吡啶酸、左氧氟沙星及环丙沙星在 0.5 mol/L H₂SO₄ 中对碳钢的缓蚀性能与机理研究[J]. 化学学报,2011,69(4):483—491.
PANG Xue-hui, ZHANG Yu-xuan, ZHANG Jie. Corrosion Inhibition and Mechanisms Study on Pipemidic Acid, Levofloxacin and Ciprofloxacin for Mild Steel in 0.5 mol/L H₂SO₄[J]. Acta Chimica Sinica,2011,69(4):483—491.