

油酸酰胺作为防锈添加剂的防锈性能研究

杜天源, 衣守志, 袁博, 焦斌

(天津科技大学 材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要:目的 以油酸酰胺作为防锈添加剂自制防锈剂, 优选配方, 考察防锈性能。方法 以环保型缓蚀剂水溶性硅酸盐为主要原料, 以酰胺型表面活性剂为添加剂制备工序间水基防锈剂, 通过电化学测试、耐候试验和扫描电镜等评价其性能。结果 电化学测试结果表明, 涂抹自制防锈剂后, 腐蚀电流密度降低到 $9.12 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 腐蚀电位提高到 -0.4206 V 。结论 与市售防锈剂对比, 以油酸酰胺为添加剂制备的水基防锈剂可以明显提高碳钢的耐腐蚀性能。

关键词: 硅酸盐; 油酸酰胺; 水基防锈剂; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.42

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)09-0122-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.09.020

Rust Resistance of Oleamide Used as Antirust Additive

DU Tian-yuan, YI Shou-zhi, YUAN Bo, JIAO Bin

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

ABSTRACT: **Objective** To explore the antirust performance and optimize formulation of homemade rust inhibitor prepared using oleamide as an antirust additive. **Methods** Environment friendly corrosion inhibitor water-soluble silicate was used as the main raw material and surfactant of amide type as the additive to prepare inter-process water-based rust inhibitor. The performance was evaluated by electrochemical test, weathering test, and scanning electron microscopy, etc. **Results** Electrochemical test results showed that the corrosion current density of the steel coated with the homemade rust inhibitor decreased to $9.12 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, while the corrosion potential increased to -0.4206 V . **Conclusion** Compared with commercial rust inhibitor, the water-based rust inhibitor prepared with oleamide as additive could significantly improve the corrosion resistance of carbon steel.

KEY WORDS: silicate; oleamide; water-based rust inhibitor; corrosion resistance

在对金属材料的机械加工以及成型等工序中,经常需要对金属材料零部件进行防锈处理,通常是涂抹防锈剂。目前使用的防锈剂主要是防锈油等有机涂层,但是这样处理过的金属零部件在进入下道工序时需要进行除油处理,而水溶性防锈剂处理的金属零部

件则无需处理即可直接进入下道工序^[1]。工业上广泛使用的水基防锈剂通常含有亚硝酸盐、磷酸盐或铬酸盐,毒性较强,对人的身体伤害大;废水易造成水体富营养化,使用和排放均受到严格限制。因此,开展环保无毒的新型工序间水基防锈剂的研究迫在眉

收稿日期: 2015-04-08; 修订日期: 2015-05-11

Received: 2015-04-08; Revised: 2015-05-11

作者简介: 杜天源(1989—),女,陕西人,硕士研究生,主要研究方向为精细化学品合成及应用。

Biography: DU Tian-yuan(1989—),Female, from Shaanxi, Master graduate student, Research focus: synthesis and application of fine chemicals.

通讯作者: 衣守志(1962—),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为金属防腐蚀。

Corresponding author: YI Shou-zhi(1962—),Male, Ph. D., Professor, Doctoral tutor, Research focus: protection of metal corrosion.

睫^[2]。

近年来,资源丰富、环保无毒、成本低廉的水溶性硅酸盐受到广大学者的关注,国内外均研究出了以硅酸盐为主的复合缓蚀剂配方。工业中使用的水溶性硅酸盐主要是水玻璃,俗称泡花碱^[3-6]。此外,脂肪酸衍生物作为钢铁缓蚀剂的研究也倍受瞩目,特别是通过有机酸和胺类合成的酰胺类等物质具有良好的缓蚀作用^[7-8];但是,此类物质在水中溶解得有限,而且对电解质比较敏感,所以需要在保留油酸特性的基础上改善其水溶性,这就需要在分子中引入大量亲水的强极性基团。由于合成的油酸酰胺同时含有多个羟基、酰胺基等极性基团和长碳链烃基,其电离性和耐硬水能力大大改善,可作为良好的防锈添加剂使用^[9]。

本文研究油酸酰胺的合成方法,并将其与水玻璃以及其他无机缓蚀剂和助剂进行复配,优选防锈剂的配方,考察防锈性能,获得一种新型无毒的水基防锈剂。

1 实验

实验使用 Q235 碳钢板,其化学成分(以质量分数计)如下:C 0.22%, Mn 1.4%, Si 0.35%, P 0.045%, S 0.050%, Fe 余量。样钢先用砂纸打磨光亮,用蒸馏水冲洗后再经酒精清洗、丙酮脱脂、无水乙醇冲洗,经真空干燥箱干燥后称量,干燥备用。

在烧杯中加入去离子水 60 g,加热至 40 ℃,加入水玻璃 14 g,搅拌均匀后依次缓慢加入苯并三氮唑 0.72 g,硼酸 0.98 g,缓蚀剂 A 1.0 g, EDTA 0.8 g,缓蚀剂 B 3.8 g,助剂 4.4 g,锌盐 0.5 g,搅拌均匀,缓慢加入自制的油酸酰胺型表面活性剂 15 g,搅拌 30 min,即制得工序间水基防锈剂。

实验采用失重法评价防锈剂防锈效果,实验介质为 3% (质量分数,后同) NaCl 水溶液,静态 72 h 挂片,面积为 1.2 dm²^[10]。

采用 CHI660D 型电化学分析仪测试涂抹自制防锈剂和市售防锈剂的样钢,以及空白样钢的 Tafel 极化曲线。测试时采用三电极体系,参比电极选用饱和甘汞电极(SCE),辅助电极采用金属铂电极,工作电极为待测试样。实验介质为 3% 的 NaCl 溶液^[5,11-12]。测量前,在溶液中稳定 30 min,初始电位为-1.30 V,终止电位为-0.20 V,扫描速度为 0.005 V/s,等待时间为 0 s,电流极化方式为还原,频率为 50 Hz。

实验采用 SU1510 型扫描电子显微镜观察涂覆防锈剂的样钢以及空白样钢的微观形貌,并观察防锈膜层在 3% NaCl 溶液浸泡 12,24 h 后的破坏程度^[13]。

实验选择在多雨季节、环境比较恶劣的条件下进行户外耐候实验,观察涂抹自制防锈剂、市售防锈剂的样钢以及空白样钢的防锈性。

2 结果与讨论

2.1 失重分析

测定 6 种不同含量的油酸酰胺的防锈剂对 Q235 的缓蚀效果,试片顶端距液面 10 mm,静态放置 72 h。实验结束后除尽表面腐蚀产物,用蒸馏水冲洗,放入干燥箱干燥后称量,计算出质量损失与油酸酰胺的用量的关系,以此来确定油酸酰胺作为防锈添加剂的合适用量。

从表 1 中可以看出,本文自制防锈剂中油酸酰胺的质量分数为 10%~20% 时,自制防锈剂均有良好的缓蚀性能,当质量分数为 15% 时缓蚀率最高。

表 1 油酸酰胺对缓蚀剂的缓蚀效果
Tab.1 Delayed release of corrosion inhibitor by oleamide

油酸酰胺 质量分数/%	腐蚀质量 损失/mg	腐蚀速率/ (mg·dm ⁻² ·d ⁻¹)	缓蚀率 /%
0	67.89	18.86	
5	47.60	13.22	29.9
10	21.35	5.93	68.56
15	4.64	1.29	93.16
20	11.47	3.18	83.14
25	27.83	7.73	59.01

2.2 Tafel 极化曲线分析

采用 CHI660D 电化学测试体系对 Tafel 极化曲线进行测定^[12]。腐蚀介质为 3% NaCl 溶液^[14-18],分别对涂抹自制防锈剂、市售防锈剂以及空白样钢进行极化曲线测定。

从图 1 中可以看出,自制防锈剂的阴极、阳极极化曲线的腐蚀电流密度都很大程度地减小,说明防锈剂中的缓蚀剂起到了混合型控制保护^[13-14],腐蚀电位显著正移。经涂抹自制防锈剂以后,样钢的耐腐蚀性能有了明显地提高。

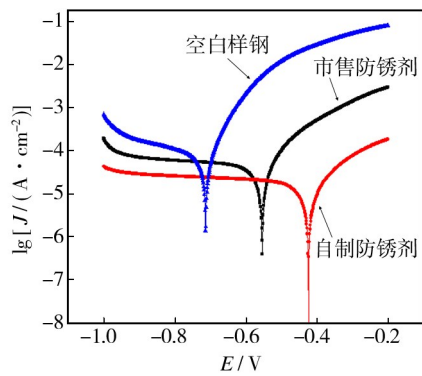


图 1 不同试样在 3% NaCl 中的 Tafel 极化曲线

Fig.1 Tafel polarization curves of different samples in the 3% NaCl

Tafel 极化曲线可以表征防锈剂的耐腐蚀性能: 经过防锈剂处理后的钢铁基体, 其自腐蚀电流密度越大, 钢铁的腐蚀速度越大, 则防锈剂的防锈性能越差, 其保护效率越低。

由表 2 中的 Tafel 参数可以看出, 自制防锈剂的涂层大大降低了腐蚀电流密度, 空白样钢的腐蚀电流密度从 $1.87 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 降至 $9.12 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 。耐腐蚀电位从 -0.7094 V 提高到了 -0.4206 V 。以上数据均说明防锈剂涂层在 3% NaCl 溶液中起到了物理

隔离与缓蚀保护的作用, 显著提高了样钢的耐蚀性能。同时, 自制的防锈剂腐蚀电位高于市售防锈剂, 腐蚀电流密度和腐蚀速度均低于市售的防锈剂。实验表明, 自制防锈剂的防锈效果优于市售水基防锈剂, 有良好的市场前景。

表 2 Tafel 极化曲线相关参数

Tab.2 Parameters of Tafel polarization curves

试样	E_{cor}/V	$J_{\text{cor}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
空白样钢	-0.7094	1.87×10^{-5}
市售防锈剂	-0.5543	6.92×10^{-6}
自制防锈剂	-0.4206	9.12×10^{-7}

2.3 SEM 测试

图 2 为不同试样腐蚀后的 SEM 形貌, 从图中可以看出, 涂抹防锈剂的钢板表面相对于空白样钢表面较为光滑, 且涂层比较均匀, 这说明自制防锈剂在样钢的表面形成了一层优良的防锈膜; 空白样钢经过盐水浸泡 12 h 后, 表面出现疏松表层, 形成明显的锈层; 涂抹自制防锈剂后的样钢在盐水中浸泡 12 h 后, 膜层结构开始发生改变, 部分地方出现孔蚀, 相对于空白样钢, 表面受损较小^[19]。

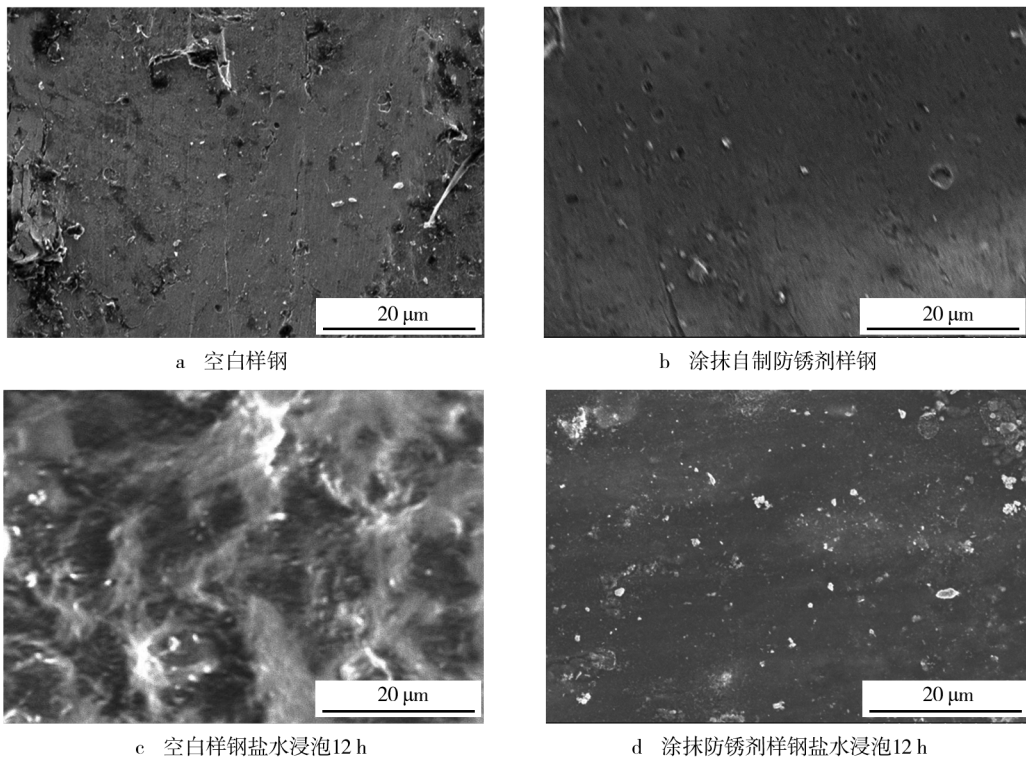


图 2 不同试样 SEM 形貌

Fig.2 The SEM morphology of different samples: a) blank steel sample; b) steel sample coated with homemade rust inhibitor; c) blank steel sample after 12 h immersion in saline; d) steel sample coated with homemade rust inhibitor after 12 h immersion in saline

2.4 户外耐候实验

图3为实验模拟户外雨雪天气,测试样钢的表面防锈剂涂层对气候的耐候能力结果。

5号碳钢板涂抹的是最优油酸酰胺添加量的防锈剂,6号碳钢涂抹的是不含油酸酰胺的防锈剂,7号

号碳钢涂抹的是市售防锈剂。黑线以上部分均不涂抹任何东西,做空白试样。实验过程中,本文模拟降雨、降雪环境,历经21 d后,可以看到以油酸酰胺为添加剂的自制防锈剂有明显的防锈效果,可以显著改善碳钢的耐蚀性能,有良好的市场应用前景。

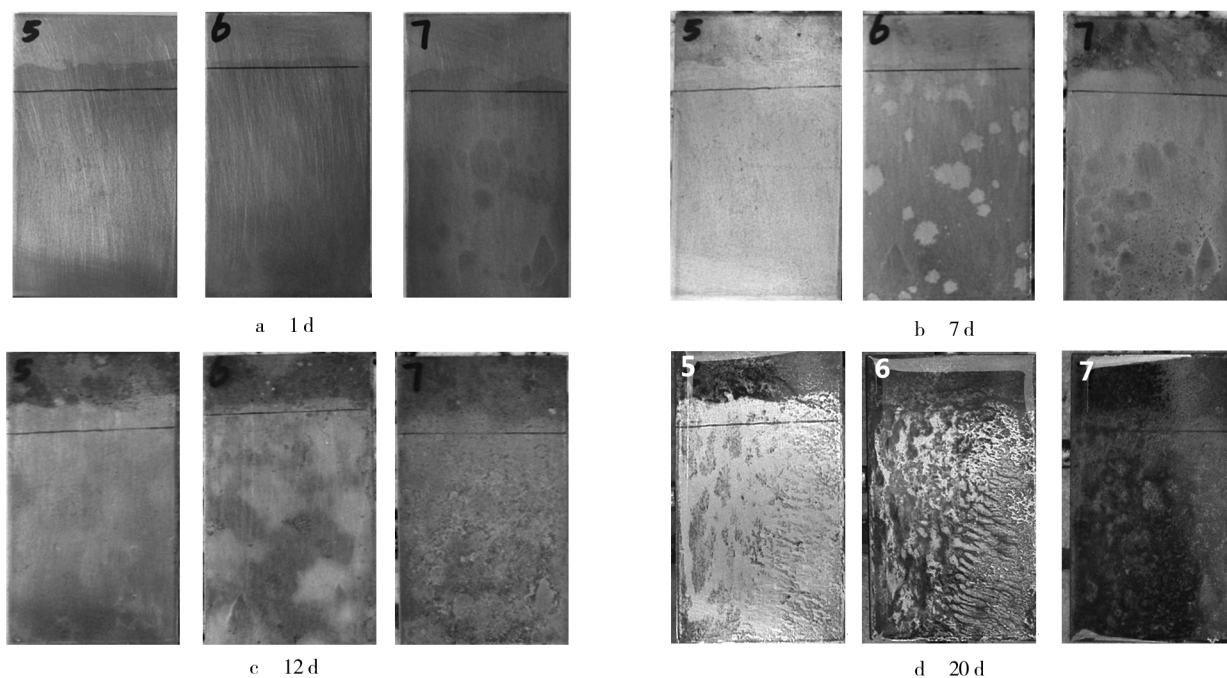


图3 试样在不同户外时间腐蚀后的测试

Fig. 3 Tests of samples after outdoor corrosion for different time

3 结论

1) 以油酸酰胺为添加剂的工序间水基防锈剂有优良的防锈效果,且马来化油酸酰胺的质量分数为10%~20%时效果最好。

2) 涂抹自制防锈剂后,电流密度从空白样钢的 $1.87 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 降至 $9.12 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$;耐腐蚀电位从-0.7094 V提高到-0.4206 V,充分说明涂抹自制防锈剂后样钢的耐腐蚀性能明显改善。

参考文献

- [1] DAVID V, KALEDOVA A, KALENDA P. A Study of Diatomite and Calcined Kaoline Properties in Anticorrosion Protective Coatings[J]. Organic Coatings, 2010, 68: 173—179.
- [2] HAMLAOUI Y. Corrosion Behavior of Molybdate-phosphate-silicate Voatings on Galvanized Steel[J]. Corrosion Science, 2009, 51: 2455—62.

- [3] 沈大娟,马清林. 硅酸盐缓蚀剂的研究及其在铁质文物保护中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(5): 568—570.
SHEN Da-wa, MA Qing-lin. Development and Application of Silicate Corrosion Inhibitors for Conservation of Relics[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2009, 21(5): 568—570.
- [4] 李海华,吴家全,衣守志. 硅酸钠缓蚀剂的研究现状与展望[J]. 杭州化工, 2007, 37(2): 17—19.
LI Hai-hua, WU Jia-quan, YI Shou-zhi. Research Status and Prospect of Sodium Silicate Inhibitor[J]. Hangzhou Chemical Industry, 2007, 37(2): 17—19.
- [5] 李志林,韩立兴,陈泽民. 水基防锈剂的研究进展[J]. 表面技术, 2006, 35(5): 51—53.
LI Zhi-lin, HAN Li-xing, CHEN Ze-min. Study Advance about Aqueous Rust Inhibitor[J]. Surface Technology, 2006, 35(5): 51—53.
- [6] HAMDY A S. Corrosion Protection of Aluminum Composites by Silicate/Cerate Conversion Coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(1): 86—92.

- [7] 周石柔,徐中海,邓兰青,等.多酰胺的合成及防锈性能[J].湖南师范大学自然科学学报,2013,36(6):48—51.
ZHOU Shi-rou, XU Zhong-hai, DENG Lan-qing, et al. Preparation of a Polycarboxylic Acid Amide and Its Rust Resistance[J]. Natural Science of Hunan Normal University, 2013, 36(6): 48—51.
- [8] 吴刚,郝宁眉,陈银娟,等.新型油酸咪唑啉缓蚀剂的合成及其性能评价[J].化工学报,2013,64(4):1485—1492.
WU Gang, HAO Ning-mei, CHEN Yin-juan, et al. Synthesis of New Oleic Imidazoline Corrosion Inhibitors Evaluation of Their Performance[J]. Journal of Chemical Industry, 2013, 64(4): 1485—1492.
- [9] 李玉明,刘静敏,马志超,等.钼酸盐与磷酸盐、硅酸盐复配缓蚀剂的研究[J].腐蚀与防护,2004,25(6):248—251.
LI Yu-ming, LIU Jing-min, MA Zhi-chao, et al. Inhibitors of Molybdate Combined with Phosphate Silicate[J]. Corrosion and Protection, 2004, 25(6): 248—251.
- [10] 冉文斌,马凤云,刘景梅.钼酸盐缓蚀剂在 A20 碳钢表面成膜行为研究[J].当代化工,2010,39(5):501—504.
RAN Wen-bin, MA Feng-yun, LIU Jing-mei. Molybdate Inhibitor in A20 Carbon Steel Surface Film Behavior Research[J]. Contemporary Chemical Industry, 2010, 39(5): 501—504.
- [11] GNEDENKOV S V. PEO Coatings Obtained on an Mg-Mn Type Alloy under Unipolar and Bipolar Modes in Silicate-containing Electrolytes[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(1): 2316—2322.
- [12] 李金波,左剑恶.温度和硫离子对 N80 钢 CO₂ 腐蚀电化学行为的影响腐蚀电化学原理、方法及应用[J].腐蚀科学与防护技术,2009,21(1):44—47.
LI Jin-bo, ZUO Jian-e. Influence of Temperature and Sulfur Ion on Carbon Dioxide Corrosion Behavior of N80 Steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2009, 21(1): 44—47.
- [13] 马吉康,李敏,方健君.不同腐蚀实验的电化学阻抗谱评价[J].涂料工业,2010,40(2):73—76.
MA Ji-kang, LI Min, FANG Jian-jun. EIS Evaluation of Different Corrosion Tests [J]. Paint Industry, 2010, 40(2): 73—76.
- [14] 谢建丽,金凯峰,蒋晓斌,等.带锈碳钢在稀 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J].表面技术,2014,43(2):55—59.
XIE Jian-li, JIN Kai-feng, JIANG Xiao-bin, et al. Corrosion Behavior of Rusted Carbon Steel in Diluted NaCl Solution [J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 55—59.
- [15] BRILLAS E. Electrochemical Oxidation of High-purity and Homogeneous Al-Mg Alloys with Low Mg Contents [J]. Electrochimica Acta, 1997, 43(2): 799—812.
- [16] 孙延安,李春福,张家林,等. Ni-Fe-P 化学镀层抗 CO₂ 腐蚀性机理研究[J].表面技术,2014,43(6):1—5.
SUN Yan-an, LI Chun-fu, ZHANG Jia-lin, et al. Investigation on the Protective Mechanism of Ni-Fe-P Electroless Plating Against CO₂ Corrosion [J]. Surface Technology, 2014, 43(6): 1—5.
- [17] 杜海燕,刘鹤鸣.脂肪酸烷醇酰胺酯类表面活性剂的研究进展与发展趋势[J].日用化学工业,2007,37(5):327—330.
DU Hai-yan, LIU He-ming. Progress and Future Development of Ester-surfactants Derived from Fatty Acid Alkanolamide[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2007, 37(5): 327—330.
- [18] ZHU F. Formation of Corrosion Products on Open and Confined Zinc Surface Exposed to Periodic Wet/Dry Conditions a Comparison between Zinc and Electroplated Steel [J]. Corrosion, 2001, 57(7): 582.
- [19] 朱琳.扫描电子显微镜及其在材料科学中的应用[J].吉林化工学院学报,2007,24(2):81—92.
ZHU Lin. Scanning Electron Microscope and Its Application in Material Science[J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Industry, 2007, 24(2): 81—92.