

TX-100 与 MBI 复配体系对 Q235 钢的缓蚀性能

王泽世, 刘金彦, 巴魁智, 王璐

(内蒙古科技大学 化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: **目的** 通过分析曲拉通 (TX-100) 与 2-巯基苯并咪唑 (MBI) 复配体系在酸性介质中对 Q235 钢的缓蚀情况, 获得缓蚀效果最佳条件, 如两者的配比、浓度等, 分析其缓蚀效果和机理。**方法** 采用静态失重法对缓蚀剂的缓蚀性能进行了初步判定, 用极化曲线法和交流阻抗法进一步研究缓蚀机理和效率, 通过 SEM 和 XPS 对不同情况下的碳钢进行表面形貌观察和表面成分分析, 采用综合分析法研究混合缓蚀剂对碳钢表面的缓蚀机理。**结果** 保持混合缓蚀剂总浓度 2×10^{-4} mol/L, TX-100 和 MBI 以不同摩尔比混合时, 随着 TX-100 摩尔分数 α (TX-100) 的增加, 缓蚀效率增大。当 α (TX-100)=50% 时, 缓蚀效果达到 90%, 继续增大 α (TX-100), 缓蚀效率减小。当 TX-100 和 MBI 等摩尔混合时, 随着总浓度的增大, 缓蚀效率增大。当达到 2×10^{-4} mol/L 时, 再增大缓蚀剂的总浓度, 缓蚀效率没有明显增大, 且达到 90% 以上。分析表明, 两种缓蚀剂 TX-100 和 MBI 之间存在分子间相互作用, 使其在 Q235 钢表面形成致密牢固的保护层, 且混合物属于控制阴极反应为主的混合型抑制剂。**结论** 经过优选 TX-100 和 MBI 混合缓蚀剂的配比和浓度, 降低了 MBI 的用量和缓蚀剂的应用成本, 同时为金属防腐奠定了理论基础。

关键词: 曲拉通 X-100; 2-巯基苯并咪唑; 缓蚀剂; Q235 钢; 酸性介质

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0037-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.005

Corrosion Inhibition Performance of TX-100 and MBI Mixed System for Q235 Steel

WANG Ze-shi, LIU Jin-yan, BA Kui-zhi, WANG Lu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain the optimum conditions for inhibition efficiency, like proportion, concentration, etc. through the corrosion inhibition analysis of Q235 steel by Triton X-100 (TX-100) and 2-mercaptobenzimidazole (MBI) mixed system in acid solution and analyze the corrosion inhibition efficiency and mechanism. The performance of corrosion inhibitor was preliminarily determined by weight loss method. The corrosion inhibition efficiency and mechanism were investigated further by polarization measurements and electrochemical impedance spectroscopy. The morphology and the chemical composition of metal surface in different conditions were observed by SEM and XPS. Corrosion inhibition mechanism of mixed corrosion inhibitor on carbon steel surface was studied by comprehensive analysis method. When the total concentration of the mixed

收稿日期: 2018-07-18; 修订日期: 2018-08-26

Received: 2018-07-18; Revised: 2018-08-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21463016)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (21463016)

作者简介: 王泽世 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。

Biography: WANG Ze-shi (1992—), Male, Master graduate student, Research focus: Metal corrosion and protection.

通讯作者: 刘金彦 (1974—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。邮箱: liujinyan2007@163.com

Corresponding author: LIU Jin-yan (1974—), Female, Ph. D, Professor, Research focus: Metal corrosion and protection. E-mail: liujinyan2007@163.com

corrosion inhibitor was kept at 2×10^{-4} mol/L and TX-100 and MBI were mixed by different molar ratios, the inhibition efficiency (η) increased with the increasing of α (TX-100). The value of η reached the largest 90% at α (TX-100)=50% and then decreased with the increasing of α (TX-100). When TX-100 and MBI were mixed with equal molar, η increased with the increasing of inhibitor concentration. The value of η did not increase distinctly with the increasing of inhibitor concentration that had reached 2×10^{-4} mol/L since η reached 90%. Molecular interaction existing between TX-100 and MBI led to the tight protective layer at the surface of Q235 steel. TX-100 and MBI were mixed inhibitors that controlled the cathodic reaction mainly. Through optimized selection of the proportion and concentration of TX-100 and MBI, the dosage and cost of MBI are reduced and theoretical foundation is established for metal corrosion.

KEY WORDS: triton-X-100; 2-mercaptobenzimidazole; corrosion inhibitor; Q235 steel; acidic medium

钢铁在工业领域应用广泛,但是在使用过程中会受到不同形式的直接或间接破坏。在油田开采、金属酸洗、工业废水处理等酸性环境中,对钢铁的腐蚀较为严重^[1-2]。近年来,人们对碳钢表面的防腐问题进行了深入研究,无毒、环保、高效新型缓蚀剂的开发应用是解决碳钢表面腐蚀的有效方法之一^[3-4]。

研究表明,含 N、S、P、O 等原子的缓蚀剂可以很好地保护碳钢表面^[5-6]。苯并咪唑化合物和表面活性剂分子是酸性环境中广泛使用的碳钢表面缓蚀剂,2-巯基苯并咪唑(MBI)和曲拉通(TX-100)是其中的典型代表,二者都是无毒稳定的绿色缓蚀剂。张军等^[7]通过量子化学计算研究表明,MBI在酸性溶液中具有较高的反应活性,可以在钢的表面形成良好吸附层,提高缓蚀效率。侯伟等^[8]将 MBI 与表面活性剂 CTAB 复配,结果表明,二者的复配体系对碳钢的缓蚀效果高于单独使用 MBI。R. Fuchs-Godec^[9]研究了不同分子量的曲拉通系列在硫酸环境中对 Q235 钢的缓蚀情况,结果表明,分子量越大、含亲水性基团越多的曲拉通对 Q235 钢的缓蚀率越高。N. Loukil 等^[10]研究表明, TX-100 与间羟基苯甲醛的复配体系在盐酸中比单一 TX-100 对 Q235 钢有更好的缓蚀效果。

虽然 MBI 具有较好的缓蚀效果,但存在用量大、成本高的缺点,与成本较低的 TX-100 复配后的缓蚀机理和效果有待于进一步研究。文中通过失重法、电化学法、扫描电子显微镜等方法,研究酸性介质中 MBI 与 TX-100 对 Q235 钢缓蚀的最佳复配比例及该比例下的最佳缓蚀浓度。

1 实验

1.1 材料、主要试剂与仪器

本实验使用的是 Q235 钢,其化学成分(质量分数)为: C 0.18%, Si 0.23%, Mn 0.45%, S 0.02%, P 0.01%, Fe 余量^[11]。

失重法和电化学法实验材料尺寸分别为 20 mm×30 mm×6 mm 和 10 mm×10 mm×6 mm。材料用 120[#]、240[#]、360[#]、600[#]、800[#]金相砂纸逐级打磨,然后在流动水下用 1200[#]打磨致光亮镜面,接着用乙醇、丙

酮依次冲洗,吹干,密封保存待用。

主要试剂:曲拉通 X-100($C_{16}H_{26}O_2$, 350.19),如图 1a 所示,分析纯,天津市华东试剂厂;2-巯基苯并咪唑($C_7H_6N_2S$, 150.2),如图 1b 所示,纯度为 98%,阿拉丁试剂网;盐酸、乙醇、丙酮,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司。

主要仪器:PGSTAT302N 型电化学工作站,中国瑞士万通公司;场发射扫描电镜 SIGMA 300,德国 Carl Zeiss Jena 公司;X 射线光电子能谱仪 Escalab 250Xi,美国 Thermo Scientific 公司。

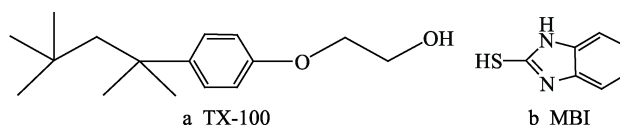


图 1 TX-100 和 MBI 的结构式
Fig.1 Structural formula of TX-100 and MBI

1.2 静态失重法

将称量后的钢片分别完全浸没于按不同比例复配的缓蚀剂溶液中,空白为 1 mol/L 的 HCl 溶液,恒温 30 ℃,1 d 后取出试片,依次用稀盐酸、酒精、丙酮擦洗,吹干称量。采用式(1)、(2)计算腐蚀速率 v 与缓蚀效率 η_1 。

$$v = \frac{\Delta m}{At} \quad (1)$$

$$\eta_1 = \left(1 - \frac{v'}{v^0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: v 为腐蚀速率, $g/(m^2 \cdot h)$; Δm 为试样实验前后质量的差值, g ; A 为试样表面积, m^2 ; t 为实验时间, h ; η_1 为缓蚀效率; v^0 、 v' 分别为空白试样与加入缓蚀剂试样的腐蚀速率。

1.3 电化学法

电化学法分为电动位极化曲线法和交流阻抗谱法。使用电化学工作站进行测试和拟合,实验采用三电极系统,辅助电极为铂电极,参比电极为 232 型饱和甘汞电极。实验电极与铜丝焊接并置于 PVC 管中,用环氧树脂与乙二胺的混合物填充,有效工作平面为

1.0 cm²。实验电极在相应溶液中浸泡 1 d 后进行测试。
动电位极化曲线法的实验条件：扫描速率为 10⁻³ V/s，电流范围为 10⁻⁷~1 A，电位变化为-0.15~0.35 V，由阳极向阴极扫描。用式（3）计算缓蚀效率 η_2 ：

$$\eta_2 = \left(1 - \frac{J'_{\text{corr}}}{J^0_{\text{corr}}} \right) \times 100\%$$

(3)

式中： J^0_{corr} 、 J'_{corr} 分别为空白试样与加入缓蚀剂试样的腐蚀电流密度， $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

交流阻抗谱法的实验条件：扫描频率范围为 0.1~10⁵ Hz，采用 10 mV 开路电压扰动信号。用式（4）计算缓蚀效率 η_3 ：

$$\eta_3 = \left(1 - \frac{R^0_p}{R'_p} \right) \times 100\%$$

(4)

式中： R^0_p 、 R'_p 分别为空白试样与加入缓蚀剂试样的电荷转移电阻， Ω/cm^2 。

1.4 SEM 和 SPX

采用场发射扫描电镜观察实验试样样貌，采用 X 射线光电子能谱分析碳钢表面的元素成分。

2 结果与讨论

2.1 TX-100/MBI 混合后的缓蚀性能

2.1.1 静态失重法

在 1 mol/L HCl 溶液中，缓蚀剂的总浓度保持在 2×10⁻⁴ mol/L， $\alpha(\text{TX-100})$ 不同的情况下静态失重数据见表 1。

由表 1 可知，与空白比较，2×10⁻⁴ mol/L 的 TX-100

表 1 $\alpha(\text{TX-100})$ 不同时失重法测定混合缓蚀剂缓蚀效率
Tab.1 Inhibition efficiency of mixed in different $\alpha(\text{TX-100})$ by weight loss method

$\alpha(\text{TX-100})/\%$	0	10	30	50	70	90	100
$\eta_1/\%$	71.8	81.7	84.6	91.2	87.4	83.5	80.3

或 MBI 在 HCl 中对 Q235 钢的缓蚀效率分别达到 80% 和 72%。当两者混合时，缓蚀效果比单一的缓蚀剂好，随着 TX-100 在混合缓蚀剂中所占比例逐渐提高，缓蚀效果增强。当 $\alpha(\text{TX-100})=50\%$ 时，缓蚀效率达到最大值 91.2%；继续增大 MBI 所占比例，缓蚀效率开始下降。

2.1.2 动电位极化曲线

总浓度保持在 2×10⁻⁴ mol/L， $\alpha(\text{TX-100})$ 不同时，TX-100/MBI 作为混合缓蚀剂的极化曲线如图 2 所示，相应的拟合参数见表 2。

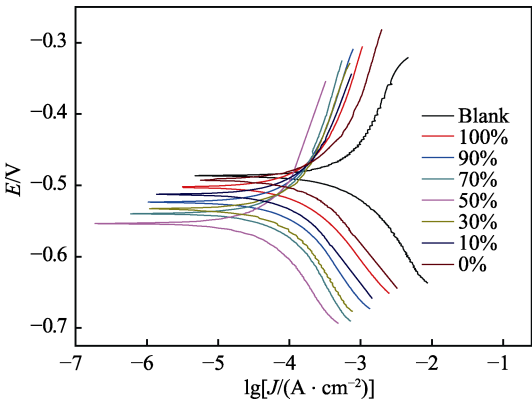


图 2 Q235 钢在不同 $\alpha(\text{TX-100})$ 下的极化曲线
Fig.2 Polarization curves for Q235 steel at different $\alpha(\text{TX-100})$

表 2 Q235 钢在不同 $\alpha(\text{TX-100})$ 下的极化曲线拟合参数
Tab.2 Polarization curves parameters for Q235 steel at different $\alpha(\text{TX-100})$

$\alpha(\text{TX-100})/\%$	$b_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$b_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{corr}/V	$\eta_2/\%$
Blank	311.12	577.40	562.3	-0.4866	
0	219.81	504.02	153.6	-0.4930	72.7
10	184.06	209.75	112.2	-0.5124	80.8
30	179.51	233.55	87.09	-0.5326	84.5
50	163.40	181.30	46.87	-0.5536	91.7
70	167.93	209.78	77.85	-0.5398	86.2
90	180.66	289.18	102.0	-0.5235	81.8
100	205.47	300.49	120.2	-0.502	78.6

由图 2 和表 2 可知，与未加缓蚀剂的 1.0 mol/L HCl 溶液中 Q235 钢表面的腐蚀作用相比，随着 $\alpha(\text{TX-100})$ 的增加，腐蚀电流密度 J_{corr} 逐渐降低，说明混合缓蚀剂的效果比单一缓蚀剂好；当 $\alpha(\text{TX-100})=50\%$ 时， J_{corr} 达到最小，缓蚀效率最高，说明在此比例时，两种缓蚀剂能够发生较好的协同作用，对 Q235 钢表

面有较好的缓蚀作用；随着 $\alpha(\text{TX-100})$ 继续增大， J_{corr} 逐渐增大，缓蚀效率反而降低。

与不加缓蚀剂比较，加入混合缓蚀剂时，塔菲尔线的阴、阳极更加偏向于电流密度小的区域，而且腐蚀电位 E_{corr} 向负方向移动。塔菲尔斜率与金属溶解机制无关，随着 $\alpha(\text{TX-100})$ 逐渐增大，阳极极化斜率 b_a

与阴极极化斜率 b_c 逐渐降低, E_{corr} 负向逐渐增大。当 $\alpha(\text{TX-100})=50\%$ 时, b_a 、 b_c 值达到最小值, E_{corr} 达最大值, 腐蚀速率最低, 缓蚀效率达到最大值 91.7%。随着 $\alpha(\text{TX-100})$ 的继续增大, 缓蚀效率呈现下降的趋势。研究表明, 加入缓蚀剂与不加缓蚀剂的 E_{corr} 差值小于 80 mV, 则该缓蚀剂为混合型抑制剂。综上所述, 无论是单一还是混合缓蚀剂, 缓蚀剂分子对 Q235 钢表面的缓蚀作用均为以控制阴极反应为主的混合型抑制。

2.1.3 交流阻抗谱

缓蚀剂总浓度为 2×10^{-4} mol/L, $\alpha(\text{TX-100})$ 不同时, 混合缓蚀剂对 Q235 钢的阻抗图如图 3 所示, 相应的拟合参数见表 3。

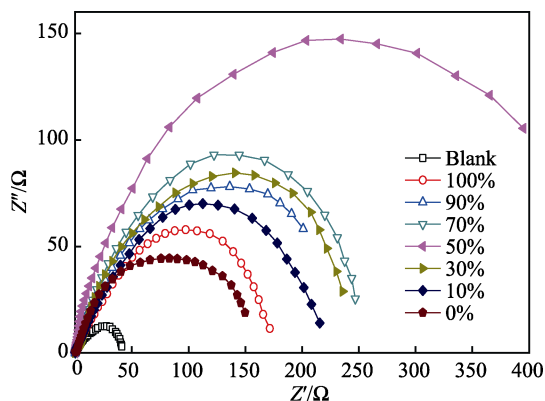


图 3 Q235 钢在不同 $\alpha(\text{TX-100})$ 下的阻抗谱图
Fig.3 Nyquist plots for Q235 steel at different $\alpha(\text{TX-100})$

表 3 Q235 钢在不同 $\alpha(\text{TX-100})$ 下的阻抗谱拟合参数
Tab.3 Nyquist plots parameters for Q235 steel at different $\alpha(\text{TX-100})$

$\alpha(\text{TX-100})$ /%	R_s /($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE /($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n	R_p /($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	η_3 /%
blank	1.37	1.24×10^{-4}	0.694	43.4	
0	1.12	6.62×10^{-5}	0.692	161	73.0
30	1.08	5.10×10^{-5}	0.765	246	82.4
50	1.25	2.82×10^{-5}	0.843	484	91.0
70	1.09	3.12×10^{-5}	0.814	266	83.7
90	1.19	5.73×10^{-5}	0.724	232	81.3
100	1.28	6.03×10^{-5}	0.716	181	76.0

由图 3 可知, 不同缓蚀剂作用下, 阻抗图都为可辨单弧。图 4 为 $\alpha(\text{TX-100})=10\%$ 下的 bode 和相角的模拟曲线, 可见阻抗图为一个时间常数。拟合等效电路如图 5 所示, 其中 CPE 为双电层电容, R_p 为电荷转移电阻, R_s 为溶液电阻。

由图 3 和表 3 可知, 与未加缓蚀剂的 1 mol/L HCl 溶液中 Q235 钢表面的腐蚀作用相比, 当 $\alpha(\text{TX-100}) < 50\%$ 时, 随着 $\alpha(\text{TX-100})$ 增大, 容抗弧逐渐增大, 对应的电荷转移电阻 R_p 也逐渐增大, 双电层电容 CPE

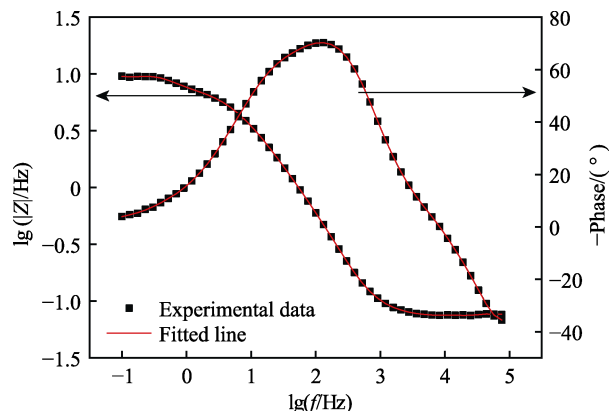


图 4 Q235 钢在 $\alpha(\text{TX-100})=10\%$ 下的 bode 和相角的模拟曲线

Fig.4 Simulation curves of bode and phase angle for Q235 steel at $\alpha(\text{TX-100})$ 10%

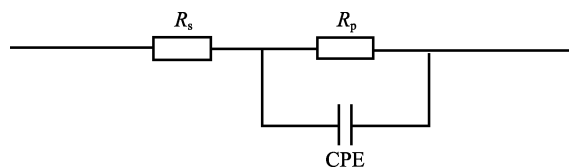


图 5 阻抗谱图拟合等效电路

Fig.5 Corresponding equivalent circuit of Nyquist plots

逐渐减小。说明随着 $\alpha(\text{TX-100})$ 增大, 溶液中缓蚀剂分子在金属表面取代水分子的比例增大, 吸附产生的双电层逐渐致密, Q235 钢在溶液中的腐蚀得到了抑制。当 $\alpha(\text{TX-100})=50\%$ 时, 容抗弧达到最大, CPE 的值最小, 缓蚀效率最高 91.0%, 说明 TX-100 与 MBI 等摩尔混合时, 两种缓蚀剂配合效果达到最高, 在金属表面的吸附程度最大。随着 $\alpha(\text{TX-100})$ 的继续增大, R_p 逐渐减小, 缓蚀效率降低。双电层电容 CPE 随着缓蚀效率的增大而减小, 是由于缓蚀剂分子比水分子的介电常数大, 缓蚀剂分子取代金属表面的水分子吸附在 Q235 钢表面形成的双电层电容值逐渐变小。弥散指数 n 介于 0.5 到 1 之间, 说明形成的双电层电容较为稳定, 缓蚀效果较好。

以上采用失重法、极化曲线法和交流阻抗法研究了 TX-100 与 MBI 混合缓蚀剂在总浓度为 2×10^{-4} mol/L, $\alpha(\text{TX-100})$ 不同时对 Q235 钢表面的缓蚀效果。发现两种缓蚀剂混合后, 比相同条件下的单一缓蚀剂的效果好。当 TX-100 与 MBI 等摩尔混合时, 缓蚀效果最好, 达到 90% 以上。

2.2 $\alpha(\text{TX-100})=50\%$ 时混合缓蚀剂浓度的影响

2.2.1 静态失重法

30 °C 下, 静态失重法测定 $\alpha(\text{TX-100})=50\%$ 时混合缓蚀剂浓度对 Q235 钢的缓蚀效果的影响, 结果见表 4。

由表 4 可知, TX-100 与 MBI 等摩尔比混合时, 随着缓蚀剂总浓度从 5×10^{-5} mol/L 增至 2×10^{-3} mol/L,

缓蚀效果逐渐增强。在 5×10^{-4} mol/L 时, 缓蚀效率为 93.5%。当继续增大缓蚀剂浓度, 缓蚀效率变化不大。

表 4 $\alpha(\text{TX-100})=50\%$ 时失重法测定
不同浓度混合缓蚀剂的缓蚀效率
Tab.4 Inhibition efficiency of mixed corrosion
inhibitors with different concentrations at
 $\alpha(\text{TX-100})=50\%$ by weight loss method

$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	5×10^{-5}	2×10^{-4}	5×10^{-4}	2×10^{-3}
$\eta_1/\%$	86.5	91.2	93.5	93.8

2.2.2 动电位极化曲线

30 ℃ 下, 采用动电位极化法测定 $\alpha(\text{TX-100})=50\%$ 时混合缓蚀剂浓度对 Q235 钢表面的缓蚀效果的影响, 其极化曲线如图 6 所示, 相应的拟合参数见表 5。

表 5 $\alpha(\text{TX-100})=50\%$ 时不同浓度混合缓蚀剂下极化曲线拟合参数
Tab.5 Polarization curves parameters for corrosion inhibitors with different concentrations mixed at $\alpha(\text{TX-100})=50\%$

$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$b_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$b_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_{corr}/V	$\eta_2/\%$
Blank	311.12	577.4	562.3	-0.4866	
5×10^{-5}	197.77	242.08	81.28	-0.5018	85.54
2×10^{-4}	163.40	181.30	46.87	-0.5536	91.70
5×10^{-4}	155.34	177.45	33.16	-0.5607	94.10
2×10^{-3}	153.87	172.88	32.70	-0.5615	94.18

由图 6 和表 5 可知, 当 TX-100 与 MBI 等摩尔比例混合时, 随着缓蚀剂浓度的升高, 相对于未加缓蚀剂时, J_{corr} 逐渐减小, 阴、阳极塔菲尔线更加偏向于电流密度小的区域, b_a 、 b_c 逐渐减小, E_{corr} 逐渐向负方向移动。当浓度达到 5×10^{-4} mol/L 时, J_{corr} 为 $33.16\ \mu\text{A}/\text{cm}$ 。继续增大混合缓蚀剂的浓度, J_{corr} 与 E_{corr} 几乎没有变化, 缓蚀效率为 94.0%。

2.2.3 交流阻抗谱

30 ℃ 下, 采用交流阻抗谱法测定 $\alpha(\text{TX-100})=50\%$ 时混合缓蚀剂浓度对 Q235 钢表面的缓蚀效果的影响, 交流阻抗图如图 7 所示, 相应的拟合参数见表 6。

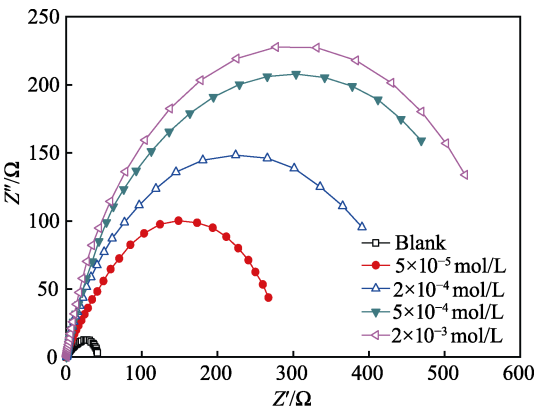


图 7 $\alpha(\text{TX-100})=50\%$ 时交流阻抗法
测定混合缓蚀剂浓度的影响

Fig.7 Effect of concentrations on mixed corrosion inhibitors
at $\alpha(\text{TX-100})=50\%$ by AC impedance method

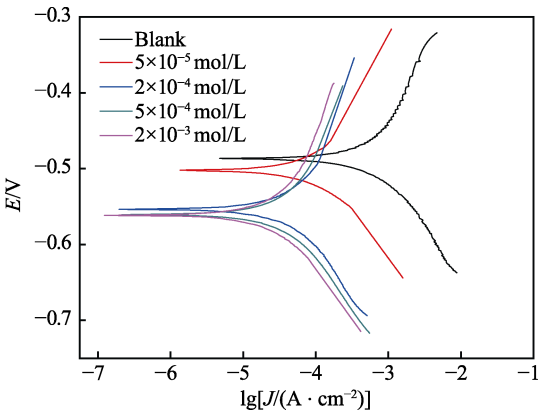


图 6 $\alpha(\text{TX-100})=50\%$ 时极化曲线法测定
混合缓蚀剂浓度的影响

Fig.6 Effect of concentrations on mixed corrosion inhibitors
at $\alpha(\text{TX-100})=50\%$ by polarization curves method

表 6 $\alpha(\text{TX-100})=50\%$ 时不同浓度混合
缓蚀剂下交流阻抗拟合参数

Tab.6 AC impedance parameters for corrosion inhibitors
with different concentrations at $\alpha(\text{TX-100})=50\%$

$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	CPE $/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\eta_3/\%$
Blank	1.44	1.24×10^{-4}	0.694	43.4	
5×10^{-5}	1.56	5.99×10^{-5}	0.796	299	86.48
2×10^{-4}	1.25	2.82×10^{-5}	0.843	484	91.0
5×10^{-4}	1.37	1.49×10^{-5}	0.856	648	93.33
2×10^{-3}	1.28	1.21×10^{-5}	0.854	657	93.39

由图 7 和表 6 可知, 当 TX-100 与 MBI 等摩尔比例混合时, 随着混合缓蚀剂浓度的提高, 容抗弧逐渐增大, R_p 逐渐增大, CPE 逐渐减小。当浓度增大到 5×10^{-4} mol/L 时, 缓蚀效率为 93%, 与 2×10^{-3} mol/L 时相差不大。因此, 混合物的最佳缓蚀浓度为 5×10^{-4} mol/L, 与上述失重法和极化曲线法数据相吻合。

2.3 Q235 钢表面的形貌和成分分析

图 8 为在 1 mol/L HCl 中添加相同浓度 (2×10^{-4} mol/L) TX-100、MBI 或两者等摩尔混合的复配缓蚀剂时, Q235 钢表面的缓蚀形貌。由图 8 可知, 在 HCl 介质中不加缓蚀剂时, Q235 钢表面有大量一连串很深的腐蚀坑。MBI 作为缓蚀剂时, 钢片表面有大量裂纹, 局部地区有较严重的腐蚀, 但均未形成明

显的腐蚀坑。TX-100 作为缓蚀剂时, 钢片表面形成较宽但不深的裂纹, 表面较为平整, 说明曲拉通对钢片有较好的缓蚀作用。添加 TX-100 与 MBI 等摩尔混合的缓蚀剂时, 钢表面有细微裂纹, 没有腐蚀坑, 与添加单一缓蚀剂相比, 表面很平整, 表明混合缓蚀剂

的缓蚀效果显著。

添加总浓度为 2×10^{-4} mol/L TX-100 与 MBI 混合缓蚀剂 ($\alpha(\text{TX-100})=50\%$), 碳钢在盐酸溶液中浸泡 1 d, 对碳钢表面进行 XPS 扫描, 如图 9 所示。对 N、O、S、Fe、C 进行分析, 将元素含量计算结果列于表 7,

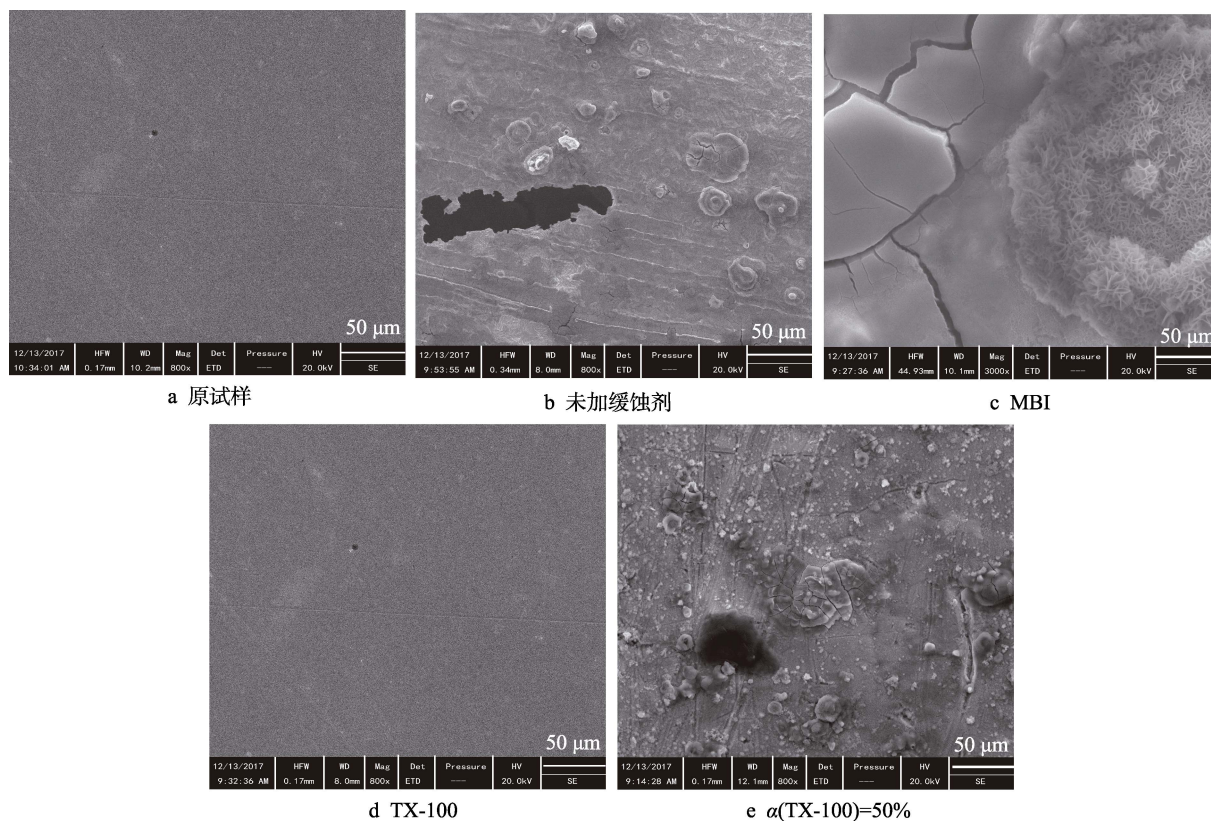


图 8 不同情况下 Q235 钢表面的形貌

Fig.8 SEM of Q235 steel in different solutions: a) without immersion; b) without inhibition; c) MBI; d) TX-100; e) $\alpha(\text{TX-100})=50\%$

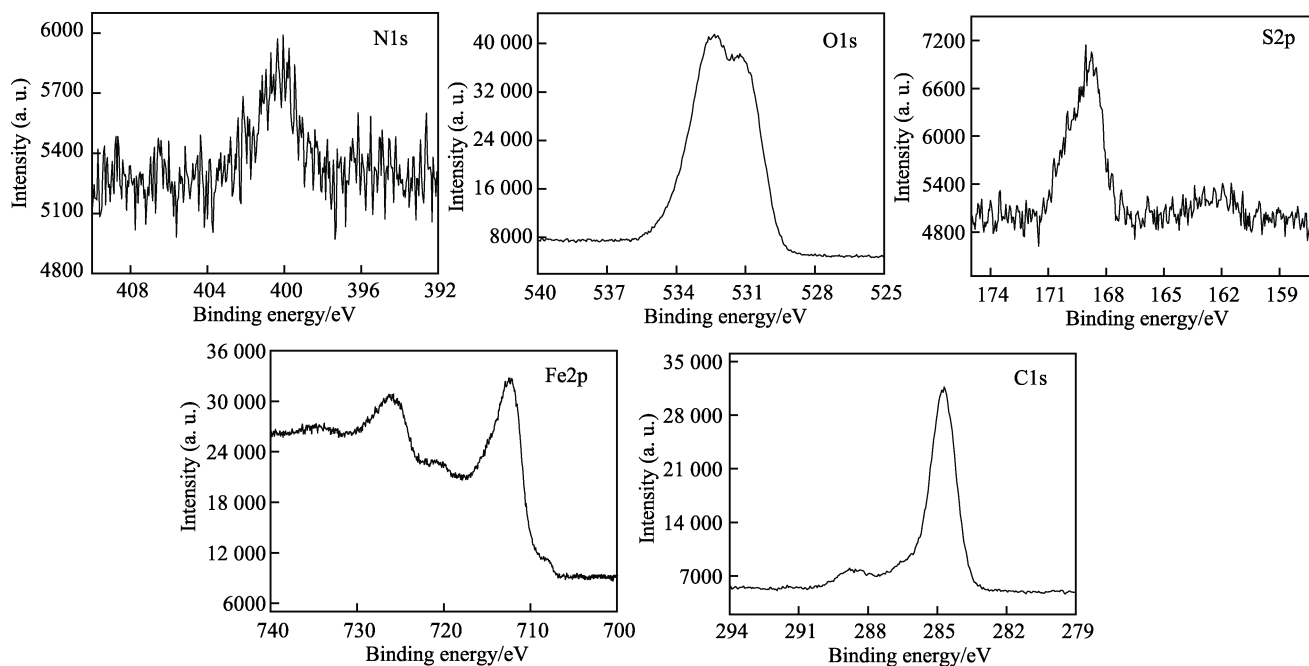


图 9 XPS 分析图

Fig.9 XPS spectra

表 7 XPS 计算的元素含量
Tab.7 Content of elements by XPS

Element	Fe2p	O1s	C1s	S2p	N1s
Composition/%	4.47	26.77	61.03	2.78	4.95

可见，含有有机缓蚀剂所具有的 C、O、S、N 等元素，其中 MBI 中含有 N、S 元素，说明其作为缓蚀剂吸附在碳钢表面。TX-100 中含有 C、O，说明其也可能吸附在碳钢表面。但是 C、O 的原子数含量比较大，而且有 Fe 出现，说明在送样和测试的间隔时间内，碳钢表面生锈产生了 Fe₂O₃、FeO、Fe₃O₄，可能 O₂ 会吸附碳钢表面。C 的含量较大可能是因为 Q235 型钢本身就含有碳，而且有机物也会有碳，所以 C 的含量比较高。

2.4 缓蚀机理

TX-100 的亲水基团可以吸附在钢的表面，这是由于亲水基团中氧原子上具有孤对电子对，孤对电子可以吸附在 Q235 钢的表面。然而，TX-100 分子极性较弱，由于分子链很长，结构相对较为对称，吸附后续点不明显，所以缓蚀效果不够理想^[12]。当浓度为 2×10⁻⁴ mol/L 时，缓蚀效率为 80%。

MBI 分子上头部含有 S 原子，其易于与铁发生反应，所以—SH 为主要吸附点^[13]。而且在 HCl 体系中，碳钢表面带负电荷^[14]，MBI 容易发生质子化，与碳钢表面发生静电相互作用，所以文献报道其对酸性介质中碳钢表面有较强的缓蚀作用。但是从浓度考虑，需要 MBI 的浓度为 2×10⁻³ mol/L 时，才能达到 90%以上的缓蚀效果^[15]。本文所采用的 MBI 浓度为 2×10⁻⁴ mol/L，缓蚀效率为 70%。

保持混合缓蚀剂的总浓度为 2×10⁻⁴ mol/L，将两者混合，发现缓蚀效率比单一缓蚀剂的效果好，当两者等摩尔混合时，缓蚀效率达到 90%以上。说明两者由于分子间相互作用，产生缓蚀协同作用，对碳钢表面起到了更好的缓蚀效果。

3 结论

1) 在缓蚀效率相同的情况下，TX-100 和 MBI 的等摩尔混合与 MBI 单独作为缓蚀剂相比，降低了 MBI 的浓度和成本。

2) TX-100 和 MBI 混合时，两者之间发生了氢键作用，在 Q235 钢表面形成了更加致密的保护层，缓蚀作用互为补充，缓蚀效果较好。

参考文献：

[1] LUO H, GUAN Y C, HAN K N. Inhibition of mild steel corrosion by sodium dodecyl benzensulfonate and sodium moleate in acidic solution[J]. Corrosion, 1998, 54: 619-627.

[2] AIINEJADAS, NADERIAR, MAHDAVIANM. Effect of inhibition synergism of zinc chloride and 2-mercaptobenzoxazole on protective performance of an ecofriendly silane coating on mild steel[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2017, 48: 88-98.

[3] 张军, 任振甲, 燕友果, 等. 2-巯基苯并咪唑缓蚀剂对 Q235 钢的缓蚀性能研究[J]. 青岛大学学报, 2010, 25(1): 76-80.

ZHANG Jun, REN Zhen-jia, YAN You-guo, et al. Corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole for Q235 carbon steel[J]. Journal of Qingdao University (E&T), 2010, 25(1): 76-80.

[4] MIGAHED M A, ATTYA M M, RASHWAN S M, et al. Synthesis of some novel non ionic surfactants based on tolyltriazole and evaluation their performanceas corrosion inhibitors for carbon steel[J]. Egyptian journal of petroleum, 2013, 22: 149-160.

[5] 田会娟. 三元复合硫酸酸洗缓蚀剂对 Q235 钢缓蚀性能的研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(7): 78-81.

TIAN hui-juan. Research on the corrosion inhibiting capacity of ternary composite sulfuric acid pickling corrosion inhibitions for carbon steel[J]. Industrial water treatment, 2016, 36(7): 78-81.

[6] 李杰兰, 梁成浩, 黄乃宝, 等. 苯并咪唑衍生物缓蚀剂研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(2): 191-195.

LI Jie-lan, LIANG Cheng-hao, HUANG Nai-bao, et al. Progress in research of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor[J]. Corrosion science and protection technology, 2011, 23(2): 191-195.

[7] 张军, 赵卫民, 郭文跃, 等. 苯并咪唑类缓蚀剂缓蚀性能的理论评价[J]. 物理化学学报, 2008, 24(7): 1239-1244.

ZHANG Jun, ZHAO Wei-min, GUO Wen-yue, et al. Theoretical Evaluation of corrosion inhibition performance ofbenzimidazole corrosion inhibitors[J]. Actaphysico-chimica sinica, 2008, 24(7): 1239-1244.

[8] 侯伟, 任晓光, 谢超然, 等. 复配缓蚀剂在油水混合液中的缓蚀性能[J]. 北京化工大学学报, 2014, 41(4): 20-25.

HOU Wei, REN Xiao-guang, XIE Chao-ran, et al. The corrosion inhibition performance of complex inhibitors in oil-water mixtures[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2014, 41(4): 20-25.

[9] FUCHS G R. Inhibitory effect of non-ionic surfactants of the triton-X series on the corrosion of carbon steel in sulphuric acid[J]. Electrochimicaacta, 2007, 52: 4974-4981.

[10] LOUKIL N, FEKI M. Synergistic effect of triton X100 and 3-hydroxybenzaldehyde on Zn-Mn electrodeposition from acidic chloride bath[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 719: 420-428.

[11] 宋伟伟, 张静, 杜敏. 新型不对称双季铵盐缓蚀剂在 HCl 中对 Q235 钢的缓蚀行为[J]. 化学学报, 2011, 69(16): 1851-1857.

SONG Wei-wei, ZHANG Jing, DU Min. Inhibition per-

- formance of novel dissymmetric bisquaternary ammonium salt to Q235 steel in hydrochloric acid[J]. *Acta chimica sinica*, 2011, 69(16): 1851-1857.
- [12] MOHAMMED A A, KHALED K F. Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the triton-X Series—Part I. Tafel polarisation, ICP-AES and EFM studies[J]. *Corrosion science*, 2010, 52: 1762-1770.
- [13] CALDERON J A, VASQUEZ F A, CARRENO J A. Adsorption and performance of the 2-mercaptobenzimidazole as a carbon steel corrosion inhibitor in EDTA solutions[J]. *Materials chemistry and physics*, 2017, 185: 218-226.
- [14] 徐效陵, 黄宝华, 刘军, 等. 盐酸溶液中吡咯烷酮离子液体对碳钢的缓蚀性能[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2011, 31(5): 336-340.
- XU Xiao-ling, HUANG Bao-hua, LIU Jun, et al. Corrosion inhibition of pyrrolidonium ionic liquids for mild steel in HCl solution[J]. *Journal of Chinese society for corrosion and protection*, 2011, 31(5): 336-340.
- [15] 孙福星, 庞正智, 武德珍, 等. HCl 中咪唑衍生物复配对碳钢的缓蚀作用研究[J]. *北京化工大学学报*, 2005, 32(6): 99-102.
- SUN Fu-xing, PENG Zheng-zhi, WU De-zhen, et al. Inhibiting behavior of synergized imidazole derivative on carbon steel in HCl solution[J]. *Journal of Beijing University of chemical technology*, 2005, 32(6): 99-102.