

## 摘要

气相防锈技术在现代工业中的应用日益广泛，而气相防锈包装材料的研制是关键之一。气相防锈膜具有良好的阻气、透明与加工性以及环境适应性等，是气相防锈包装材料研究的重点。目前商业化应用中气相防锈膜中的防锈剂配方主要是由胺类、亚硝酸盐类等组成，毒性较大，对环境的影响日益突出。近年来随着环保要求的提高，低毒、高效的气相防锈产品开发成为研究热点与难点，开发环保、高效的气相防锈膜具有重要的工程价值。

本课题针对碳钢气相防锈包装，首先研究单组份的苯甲酸钠、正辛酸、钼酸铵的挥发以及缓蚀性能；其次通过正交试验得到一缓蚀性能高效的复合气相缓蚀剂配方。并利用电化学、接触角、XPS 等手段对复合气相缓蚀剂的缓蚀性能与机理进行测定分析；最后将复合气相缓蚀剂与 LDPE 树脂相结合，制备气相防锈膜，分析气相缓蚀剂添加量对薄膜相关性能的影响。主要研究结论如下：

(1) 碳钢用环保型气相缓蚀剂的复配。苯甲酸钠、正辛酸、钼酸铵三种气相缓蚀剂中，正辛酸挥发性能最好，失重率为 13.55%，缓蚀效率也最高，为 91.35%。苯甲酸钠、钼酸铵单独使用时对碳钢缓蚀效率均不显著，分别为 20.54%、11.35%。当两者复配后缓蚀协同作用显著，缓蚀效率提高至 67.57%。通过三因素三水平正交试验得到了苯甲酸钠、正辛酸、钼酸铵复配后的最佳配比为 3:1:1，对碳钢缓蚀效率达到 96.22%。电化学试验表明复合气相缓蚀剂对金属腐蚀的阳极溶解反应有良好的抑制作用，且随着缓蚀剂浓度的增加，腐蚀电流密度减小，电荷转移电阻升高，缓蚀性能也越好。

(2) 复合气相缓蚀剂的缓蚀性能与机理研究。电化学试验表明，温度由 298 K 升高到 348 K 的过程中，碳钢腐蚀电流密度由  $4.8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  增大至  $22.32 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，电荷转移电阻由  $9657 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$  降至  $1800 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ ，表明气相缓蚀剂对碳钢的缓蚀性能逐渐降低；紫外光谱、接触角、XPS 分析发现，复合气相缓蚀剂中的  $\pi$ -电子与金属空位 d 轨道之间发生了相互作用；复合气相缓蚀剂吸附在碳钢表面形成了缓蚀膜，使碳钢与水蒸气的接触角增大，从而提高其拒水能力；同时，脱离气相缓蚀剂气氛后，该缓蚀膜对碳钢仍具备一定的缓蚀性能，但缓蚀效果并不显著。复合气相缓蚀剂在碳钢表面的吸附遵循 Langmuir 吸附模型，可自发地以物理方式吸附在碳钢表面。

(3) 气相防锈膜的制备。将复合气相缓蚀剂分别以 1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 的比例与 LDPE 树脂共混，挤出吹塑制备气相防锈膜，测定分析膜性能。结果表明，随着气相缓蚀剂含量的增加，气相防锈膜其透光、阻隔、力学性能下降；气相缓蚀剂含量大于 1.5% 防锈膜，交变湿热试验 9 个周期碳钢试样无锈蚀，符合 GB/T19532—2018《包装材料 气相防锈塑料薄膜》要求。

**关键词：**气相防锈包装；碳钢；环保；复配；气相防锈膜

## Abstract

The application of vapor phase rust prevention in modern industry is becoming increasingly widespread, and the development of vapor phase rust prevention packaging materials is one of the key factors. Vapor phase anti rust film has good gas resistance, transparency, processability, and environmental adaptability, which is the focus of research on vapor phase anti rust packaging materials. At present, the formulation of rust inhibitors in vapor phase rust prevention films in commercial applications is mainly composed of amines, nitrites, etc., which have high toxicity and increasingly prominent environmental impacts. In recent years, with the improvement of environmental protection requirements, the development of low toxicity and efficient vapor phase rust prevention products has become a research hotspot and difficulty. Developing environmentally friendly and efficient vapor phase rust prevention films has important engineering value.

This topic focuses on the vapor phase rust prevention packaging of carbon steel. Firstly, the volatilization and corrosion inhibition performance of single component sodium benzoate, n-octanoic acid, and ammonium molybdate are studied; Secondly, a highly efficient composite vapor phase corrosion inhibitor formula was obtained through orthogonal experiments. And the corrosion inhibition performance and mechanism of composite vapor phase corrosion inhibitors were measured and analyzed using electrochemical, contact angle, XPS and other methods; Finally, a composite vapor phase corrosion inhibitor was combined with LDPE resin to prepare a vapor phase anti rust film, and the effect of the amount of vapor phase corrosion inhibitor added on the related properties of the film was analyzed. The main research conclusions are as follows:

(1) Compounding environmentally friendly vapor phase corrosion inhibitors for carbon steel. Among the three vapor phase corrosion inhibitors, sodium benzoate, n-octanoic acid, and ammonium molybdate, n-octanoic acid has the best volatilization performance, with a weight loss rate of 13.55% and the highest corrosion inhibition efficiency, at 91.35%. When sodium benzoate and ammonium molybdate are used alone, their corrosion inhibition efficiency for carbon steel is not significant, reaching 20.54% and 11.35%, respectively. When the two are combined, the synergistic effect of corrosion inhibition is significant, and the corrosion inhibition efficiency increases to 67.57%. The optimal ratio of sodium benzoate, n-octanoic acid, and ammonium molybdate was 3:1:1 through a three factor and three level orthogonal experiment, achieving a corrosion inhibition efficiency of 96.22% for carbon steel. Electrochemical tests have shown that composite vapor phase corrosion

inhibitors have a good inhibitory effect on the anodic dissolution reaction of metal corrosion. With the increase of inhibitor concentration, the corrosion current density decreases, the charge transfer resistance increases, and the corrosion inhibition performance also improves.

(2) Research on the corrosion inhibition performance and mechanism of composite vapor phase corrosion inhibitors. Electrochemical experiments have shown that during the temperature increase from 298 K to 348 K, the corrosion current density of carbon steel increases from  $4.8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  to  $22.32 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , the charge transfer resistance decreased from  $9657 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$  to  $1800 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ , indicating a gradual decrease in the corrosion inhibition performance of vapor phase inhibitors on carbon steel; UV spectroscopy, contact angle, and XPS analysis revealed that there was an interaction between  $\pi$  - electrons and metal vacancy d orbitals in the composite vapor phase corrosion inhibitor; The composite vapor phase corrosion inhibitor adsorbs on the surface of carbon steel to form a corrosion inhibition film, which increases the contact angle between the metal and water vapor, thereby improving its water repellency; At the same time, after leaving the gas phase inhibitor atmosphere, the corrosion inhibitor film still has a certain degree of corrosion inhibition performance on carbon steel, but the corrosion inhibition effect is not significant. The adsorption of composite vapor phase corrosion inhibitors on the surface of carbon steel follows the Langmuir adsorption model and can spontaneously and physically adsorb on the surface of carbon steel.

(3) Preparation of vapor phase anti rust film. Mix the composite vapor phase corrosion inhibitor with LDPE resin in the proportions of 1.0%, 1.5%, 2.0%, and 2.5%, and prepare a vapor phase anti rust film by extrusion blow molding. Measure and analyze the film performance. The results showed that with the increase of the content of vapor phase corrosion inhibitor, the transparency, barrier, and mechanical properties of the vapor phase rust prevention film decreased; The content of vapor phase corrosion inhibitor is greater than 1.5% of the packaging film, and the 9 cycles of alternating damp heat test carbon steel samples have no rust, meeting the requirements of GB/T19532-2018 "Packaging Materials - Vapor Phase Anti rust Plastic Film".

**Keywords:** Vapor phase anti rust packaging; Carbon steel; Environmental protection; Compound; VCI film

# 目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 课题研究背景及意义.....	1
1.2 气相防锈技术国内外研究现状 .....	1
1.2.1 大气腐蚀与气相缓蚀剂的应用.....	2
1.2.2 气相缓蚀剂缓蚀性能的影响因素.....	3
1.2.3 气相缓蚀剂的分类.....	4
1.2.4 缓蚀剂的协同效应.....	5
1.2.5 气相缓蚀剂的分析手段.....	6
1.2.6 环保型气相缓蚀剂的研究.....	8
1.2.7 气相防锈包装材料研究.....	8
1.2.8 存在的问题与发展趋势.....	9
1.3 本课题研究的目的是主要内容 .....	10
1.3.1 研究目的.....	10
1.3.2 主要研究内容.....	10
第二章 碳钢用环保型气相缓蚀剂的复配 .....	11
2.1 材料与方法.....	11
2.1.1 试验材料与试剂.....	11
2.1.2 主要仪器与设备.....	12
2.1.3 试验设计 .....	12
2.1.4 试验方法.....	13
2.2 结果与分析.....	15
2.2.1 气相缓蚀剂挥发性能分析.....	15
2.2.2 单组分气相缓蚀剂腐蚀失重试验结果分析 .....	15
2.2.3 双组分气相缓蚀剂复配腐蚀失重试验结果分析 .....	16
2.2.4 三组分气相缓蚀剂复配腐蚀失重试验结果分析 .....	17
2.2.5 复合气相缓蚀剂气相缓蚀能力分析.....	18
2.2.6 碳钢表面形貌分析.....	18
2.2.7 碳钢在缓蚀剂溶液中的电化学表征.....	19
2.3 小结.....	24
第三章 复合气相缓蚀剂的缓蚀性能与机理研究 .....	25
3.1 材料与方法.....	25
3.1.1 材料与试剂.....	25
3.1.2 主要仪器与设备.....	25
3.1.3 试验方法.....	26

3.2 结果与分析.....	26
3.2.1 温度对复合气相缓蚀剂缓蚀性能的影响 .....	26
3.2.2 紫外吸收光谱.....	28
3.2.3 接触角表征.....	29
3.2.4 XPS 试验分析 .....	30
3.2.5 复合气相缓蚀剂成膜耐蚀性探究.....	31
3.2.6 复合气相缓蚀剂在碳钢表面的吸附等温模型 .....	33
3.3 本章小结.....	34
第四章 气相防锈膜的制备与评价 .....	35
4.1 材料与方法.....	35
4.1.1 材料与试剂.....	35
4.1.2 主要仪器与设备 .....	35
4.1.3 试验方法.....	36
4.2 结果分析.....	40
4.2.1 气相防锈膜红外光谱分析.....	40
4.2.2 气相缓蚀剂含量对薄膜光学性能的影响 .....	40
4.2.3 气相缓蚀剂含量对薄膜力学性能的影响 .....	41
4.2.4 气相缓蚀剂含量对薄膜阻隔性能的影响 .....	43
4.2.5 气相缓蚀剂含量对薄膜结晶性能的影响 .....	44
4.2.6 气相缓蚀剂含量对薄膜防锈性能的影响 .....	44
4.3 小结.....	46
第五章 主要结论与展望 .....	48
5.1 主要结论.....	48
5.2 创新点.....	48
5.3 不足与展望.....	49
参考文献.....	50

## 第一章 绪论

### 1.1 课题研究背景及意义

随着现代工业的发展,金属材料的应用越来越广泛。金属材料因其在物理性能上具有良好的硬度和强度,从而在工厂的设备搭建、管道输送、原料存储等方面广泛应用。然而金属材料在日常使用过程中会与大气环境发生化学或电化学反应造成腐蚀,不但会减少金属材料的使用寿命和利用价值,对材料保护和安全生产产生不利影响。而且对于金属的材料回收、再制造带来了巨大的人力消耗和经济损失。如果不采取防腐蚀措施,可能会产生进一步的损失。根据统计数据显示,全球因金属腐蚀造成的损失约为 2.5 万亿美元,占全球国内生产总值的 3%至 4%。因此金属腐蚀也日益成为世界各国所面临的一个重大问题<sup>[1]</sup>。

气相防锈包装技术是一种有效地抑制金属材料大气腐蚀的方法。其防锈机理是载体中的气相缓蚀剂能够挥发至金属表面、形成保护膜,该保护膜可以阻挡大气中的腐蚀性离子如氧气、水蒸气等对金属的腐蚀<sup>[2]</sup>。气相防锈包装技术在形式上多种多样,如防锈膜、防锈胶带、防锈纸、防锈布等<sup>[3]</sup>。在防护面积上气相防锈包装可以挥发到零件表面并渗透到缝隙,裂缝,小孔和其他难以到达的区域。在这些气相防锈包装材料中,气相防锈膜由于其防锈期长、成本低廉、使用方便等优点。在电子工业精密仪器、五金机械产品中、粉末冶金工业中等行业有着广泛的应用。

长期以来,气相缓蚀剂复配研发缺乏充分的理论指导,主要基于研究人员长期的经验积累和大量的实验筛选。因此低毒、环保高效的气相缓蚀剂的研制一直是研究热点与难点。目前商业应用的气相防锈膜配方主要为胺的无机酸盐或有机酸盐<sup>[4]</sup>,这类缓蚀剂存在毒性较大、生物降解性差、易产生环境污染等问题。近些年来,随着国家可持续发展理念的深入以及人们环保意识的增强,亚硝酸盐、铬酸盐等传统有毒类缓蚀剂不再被允许使用。对环境无污染、安全、低毒甚至无毒成为气相缓蚀剂的发展趋势。为此近几年国内外对环保型气相缓蚀剂的开发主要集中在植物提取物中,虽然环保,但成本较高、且不适合工业化生产。因此开展环保型气相防锈膜研制对推动我国气相防锈膜的应用与发展有重要意义。

### 1.2 气相防锈技术国内外研究现状

气相防锈技术的使用是防止金属大气腐蚀的重要手段。目前,关于气相防锈技术的研究主要集中在其缓蚀机理、缓蚀协同作用、绿色缓蚀剂以及新型气相防锈材料的开发等。

### 1.2.1 大气腐蚀与气相缓蚀剂的应用

金属在日常使用和运输储存过程中，由于大气中温湿度的变化，会在金属表面形成一层液膜。而空气中的氧气、二氧化碳、二氧化硫等气体溶于水中、形成离子导电溶液，从而使金属产生电化学腐蚀，如图 1-1 所示。这造成了巨大的经济损失，同时对金属的外观造成伤害，使其失去了美学价值，甚至会还会导致设备故障。

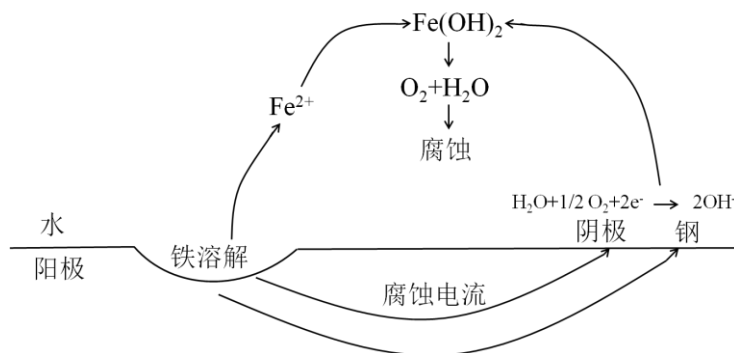


图 1-1 金属腐蚀的电化学反应

Fig.1-1 Electrochemical reaction of metal corrosion

金属腐蚀速度与其表面水膜厚度的关系见图 1-2。其中 I 区金属表面液膜厚度很小，相当于干的大气腐蚀，即大气中的氧气直接与金属发生化学反应，腐蚀速度一般很低。II 区金属表面水膜厚度为几十或数百个分子层，形成了连续的薄层电解质溶液，由于氧气的溶解，从而形成了氧的去极化反应，导致金属发生电化学腐蚀，腐蚀速度加快。在 III 区和 IV 区随着金属表面水膜厚度的继续增加，氧的去极化作用趋于稳定，所以金属腐蚀速度趋于稳定。

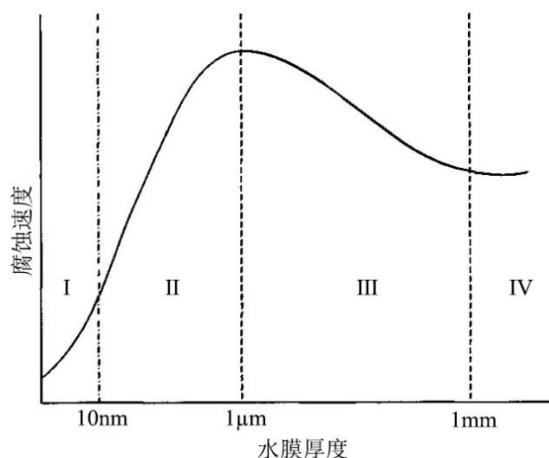


图 1-2 金属表面水膜厚度与大气腐蚀速度的关系<sup>[5]</sup>

Fig.1-2 Relationship between water film thickness on metal surface and atmospheric corrosion rate

为了减缓金属的大气腐蚀，气相缓蚀剂的使用是一个重要手段。气相缓蚀剂又叫气相防锈剂或挥发性缓蚀剂，它们具有一定的饱和蒸汽压、在常温下可以在不接触金

属表面的情况下自动挥发缓蚀剂分子，吸附在金属表面，排斥了水蒸气在金属表面的吸附，抑制了金属腐蚀的电化学过程，同时减少了氧气向金属表面的扩散，并改变了金属表面薄层电解液的 pH 值<sup>[6]</sup>。并且可以在整个包装空间饱和，从而可以保护金属表面，内腔，间隙和其他位置，特别是对于形状和结构复杂的金属制品。由于其防锈能力强、价格低廉、作用时间长等优点，已成为一种重要的防腐蚀手段。与传统的腐蚀控制方法相比，气相缓蚀剂的主要优点是它不必与金属表面直接接触，也可以在金属表面形成一层保护膜，该保护膜非常薄，不会影响受保护金属的后续使用或处理<sup>[7]</sup>。

### 1.2.2 气相缓蚀剂缓蚀性能的影响因素

#### (1) 挥发性

气相缓蚀剂发挥缓蚀作用的前提是先挥发至金属表面，将金属与大气中腐蚀性离子隔离，从而起到缓蚀的作用。因此，气相缓蚀剂自身的挥发性能是影响缓蚀作用的重要因素<sup>[8]</sup>。气相缓蚀剂挥发到金属表面的方式大致可分为两种：①在挥发到达金属表面之前，解离出缓蚀性基团，从而抑制金属的腐蚀。如碳酸铵、磷酸铵等，先分解出氨气，然后挥发到金属表面。②先完整地挥发到金属表面后，在金属表面电解液薄层中水解或解离出缓蚀基团。如亚硝酸二环己胺先整体挥发到金属表面的电解液薄层中，解离出亚硝酸根离子和季铵盐阳离子，以隔离水分子，从而防止金属的腐蚀<sup>[9]</sup>。通常认为气相缓蚀剂的常温蒸气压应该在 0.0133-0.1333 Pa 之间<sup>[10]</sup>。气相缓蚀剂蒸汽压过高将在周围大气中快速挥发，在金属表面产生的保护层不稳定，有从金属表面蒸发的趋势。蒸汽压过低会生成更稳定的保护层，但其形成过程非常缓慢，对金属的前期锈蚀不能起到良好的抑制作用。气相缓蚀剂的蒸汽压，决定了其保护半径和有效期。气相缓蚀剂的保护半径和有效期的关系如图 1-3 所示。如何改变气相缓蚀剂的挥发性能，从而对其保护半径与有效期进行改善是气相缓蚀剂研究的一个重要内容

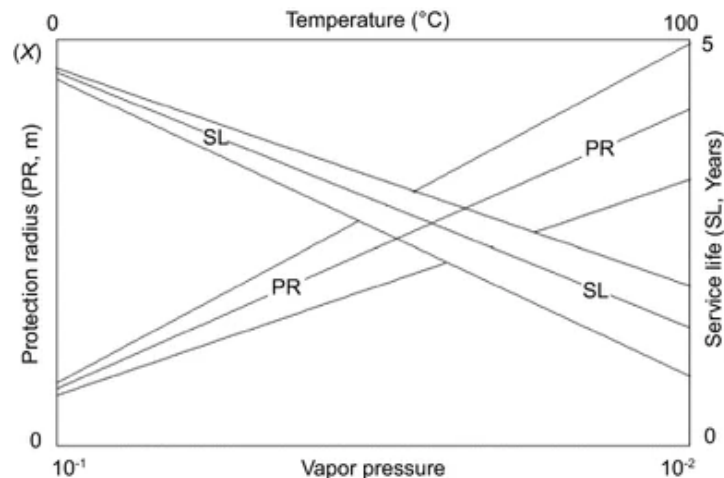


图 1-3 气相缓蚀剂的蒸汽压与保护半径、有效期的关系<sup>[11]</sup>

Fig.1-3 Relationship between vapor pressure, protection radius, and expiration date of gas-phase corrosion inhibitors



## (2) pH 值

气相缓蚀剂发挥效果的第一步是其自身的挥发，第二步是其在金属表面薄电解液层的溶解与吸附。只有当金属表面电解液薄层的 pH 既不过酸或过碱性时，气相缓蚀剂才能提供最好的防护效果。据报道气相缓蚀剂在 pH 范围在 5.5 到 8.5 之间可以保持最好的活性<sup>[12]</sup>。但并非调到合适的 PH 值就可以提高缓蚀效率，例如单乙醇胺在 pH 值为 7.1 时可以有很好的缓蚀效果，但用 NaOH 调至 pH 值为 7.1 时并没有这种作用。

## (3) 水溶性

气相缓蚀剂应在溶液中有一定的溶解性，这样才能在金属表面的电解液薄膜中快速饱和。但如果水溶性过高，可能会在金属表面发生脱附现象，使保护膜难以形成。反之水溶性过低，缓蚀剂分子在金属表面形成的吸附膜不够致密。

除此之外，气相缓蚀剂的缓蚀作用还受到挥发时间长短、温湿度、大气腐蚀性离子等的影响。

### 1.2.3 气相缓蚀剂的分类

气相缓蚀剂种类繁多，缓蚀机理也不相同，很难按照一种特定的方式进行严格的分类。因此，通常从下面三个方面对缓蚀剂进行分类。

#### (1) 按化学成分分类

##### ①无机缓蚀剂

无机缓蚀剂能够在金属表面钝化，形成一层氧化膜。常见的如铬酸盐、亚硝酸盐、硅酸盐、钼酸盐等。

##### ②有机缓蚀剂

有机缓蚀剂主要吸附在金属表面，通过改变金属表面的状态可以达到缓蚀效果。如苯并三氮唑、乌洛托品等一些含氮氧化合物的杂环化合物。

##### ③高分子聚合物缓蚀剂

高分子聚合物缓蚀剂可以在被腐蚀金属表面形成一层或者多层的致密保护膜<sup>[13]</sup>，与传统低分子缓蚀剂相比，具有缓蚀性能高效、持久等优点。典型的高分子聚合物缓蚀剂主要是有聚乙烯亚胺、聚苯胺、聚天冬氨酸和一些天然高分子物质等。

#### (2) 按电化学机理分类

金属在湿空气的作用下表面形成薄电解液膜，导致金属表面发生电化学反应，包括阳极反应和阴极反应。气相缓蚀剂挥发至金属表面后可以对其阴阳极反应产生抑制作用。根据该标准，缓蚀剂分为阳极型、阴极型和混合型缓蚀剂，分别对应抑制阳极反应、阴极反应以及阳极和阴极反应。电化学理论表明，缓蚀剂可以增加阳极或阴极的过电位并降低反应电流，以减缓腐蚀速率<sup>[14]</sup>。

##### ①阳极型缓蚀剂

阳极型缓蚀剂可以在金属阳极区域与金属离子发生作用，促进阳极区域保护性氧化膜的快速形成，使金属的阳极反应受到抑制。常见的阳极型缓蚀剂如亚硝酸盐、磷

酸盐、铬酸盐等。

### ②阴极型缓蚀剂

阴极型缓蚀剂有锌的碳酸盐、磷酸盐等。它们在金属表面的阴极区沉积成膜,阻碍了阴极失电子的过程,从而降低了金属的腐蚀速率。

### ③混合型缓蚀剂

混合型缓蚀剂可以在金属表面吸附成膜,同时抑制阳极和阴极反应的有机化合物,并且可以阻止水中溶解氧向金属表面的扩散,如巯基苯并咪唑、苯并三唑等。

## (3) 按保护膜特性分类

### ①氧化膜型缓蚀剂

氧化膜型缓蚀剂与金属表面的阳离子反应,形成致密的氧化膜,抑制金属的腐蚀。常见的氧化膜缓蚀剂包括铬酸盐、重铬酸盐和亚硝酸钠。这种类型的缓蚀剂也称为钝化剂,因为它对金属有钝化作用。

### ②沉淀膜型缓蚀剂

沉淀膜型缓蚀剂可与阴极反应产生不溶性氢氧化物的产物,有效地将金属与腐蚀性介质隔离开来,增强缓蚀效果。如锌的碳酸盐、磷酸盐等。

### ③吸附膜型缓蚀剂

吸附膜型缓蚀剂是分子中含氮、含硫或含羟基的基团<sup>[15]</sup>。如巯基苯并咪唑、苯并三唑等。当金属处于腐蚀性介质环境中时,缓蚀剂会与金属表面电荷进行物理或化学吸附。将金属和腐蚀性离子分离以阻碍电荷的转移,从而降低腐蚀速率

## 1.2.4 缓蚀剂的协同效应

两种或者多种缓蚀剂复配时缓蚀效果提高的现象称为缓蚀剂的协同效应,反之称为缓蚀剂的拮抗效应。缓蚀剂的协同效应可以提高缓蚀剂的缓蚀效率,降低缓蚀剂的用量。对于缓蚀剂体系,协同作用要么是由于缓蚀剂配方组分之间的相互作用,要么是由于缓蚀剂与腐蚀介质中某种物质之间的相互作用而产生的<sup>[16]</sup>。协同作用在缓蚀剂的理论研究与实际工作中都发挥着重要作用。在协同效应中起主要缓蚀作用的为缓蚀剂主体,复配后能提高其缓蚀效率的物质称为增效剂或者协同剂。

一般来说缓蚀剂主体与增效剂之间的缓蚀协同效应,主要可以分为以下几个类型。

### (1) 有机物与卤素离子

卤素离子已被证明能够提高有机物的缓蚀效果。缓蚀协同理论为卤素离子能够在带正电的金属表面和有机缓蚀剂之间形成中间桥来改善有机阳离子的吸附。由于有机缓蚀剂和卤素离子之间的离子对相互作用,增加了有机缓蚀剂在表面的覆盖率,从而产生了缓蚀协同作用<sup>[17]</sup>。Jeyaprabha<sup>[18]</sup>利用电化学阻抗与极化曲线法研究了卤素离子和二苯胺在 0.5 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中对铁的缓蚀作用的协同作用,发现在卤素离子存在下二苯胺的表面覆盖率增加,二苯胺与卤素离子复配后,其对铁腐蚀的抑制效率提高。且协同作用的程度是 I<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup>。碘离子更好的协同作用的原因可能是由于 I<sup>-</sup> 离子的

大尺寸和易于极化，这有助于电子对与铁表面键合。

### (2) 有机物与金属阳离子的复配体系

有机物与金属阳离子的缓蚀协同的机理仍然存在争议，主流观点是缓蚀剂自由电子和金属空轨道之间形成供体-受体表面复合物，从而大大提高了金属的耐蚀性<sup>[19]</sup>。Amar<sup>[20]</sup>采用电化学、失重法和表面分析研究发现，哌啶-1-基磷酸与  $Zn^{2+}$  在 3.5% 氯化钠溶液中，对 Armco 铁有缓蚀协同作用。在没有  $Zn^{2+}$  的情况下，在铁表面形成的保护膜由  $Fe^{2+}$ -PPA 配合物形成，位于金属表面的阳极位点，而在  $Zn^{2+}$  存在下，保护膜由  $Fe^{2+}$ -PPA 络合物和  $Zn(OH)_2$  组成。

### (3) 有机物与无机物的复配体系

有机物通过其活性中心吸附到金属表面上，并形成保护层，防止腐蚀性离子对金属的侵蚀。无机型缓蚀剂主要是在金属表面发生化学反应，使金属钝化阻止腐蚀。因此有机与无机缓蚀剂复配，也可以具备良好的缓蚀效果。如王咚<sup>[21]</sup>将无机盐钼酸铵、硫酸锌与有机物三乙醇胺、苯甲酸钠复配，并利用涂覆法制成气相防锈薄膜，对金属有较好的缓蚀性能。王新葵<sup>[22]</sup>通过正交试验发现苯甲酸钠、苯甲酸钠、肉桂酸与钨酸钠的复配使用，表现出很好的协同作用，从而得到了一种新的环保、高效的用于 DI 材的气相缓蚀剂配方。

### (4) 有机物与表面活性剂的复配体系

表面活性剂是具有亲水（头部）和疏水（尾部）区域的表面活性化合物。由于它们能够在界面和聚集体溶液中相互结合<sup>[23]</sup>，取代了金属表面上的水分子，从而保护金属表面免受腐蚀性离子的侵害。Gao<sup>[24]</sup>通过电化学阻抗谱和动电位极化试验研究了十二烷基苯磺酸钠（SDBS）和 8-羟基喹啉（8HQ）对 AZ91D 镁合金在 ASTM D1384-8 腐蚀溶液中的缓蚀作用，发现 SDBS 的缓蚀效果有限，而 8HQ 能有效保护镁合金免受腐蚀。8HQ 和 SDBS 缓蚀剂混合后，观察到协同行为，抑制效率可达到 98%，为 AZ91D 镁合金提供了有效的保护。

### (5) 有机物间的复配体系

有机物间的缓蚀协同效应受到广泛的关注。Ma<sup>[25]</sup>采用简便的气相组装方法在铝合金表面制备防腐膜。通过碱性和酸性成分（环己胺和辛酸）的交替组装，在铝合金表面形成复合膜。与单组分相比，复合组分显示出增强的保护作用。当 2-巯基苯并咪唑与 L-半胱氨酸在盐酸介质中按照 9:1 复配时，对 Q235 钢可以表现出更好的缓蚀性能<sup>[26]</sup>。

## 1.2.5 气相缓蚀剂的分析手段

### (1) 失重法与电化学方法

失重法是根据金属腐蚀前后质量的损失计算腐蚀速度。方法简便、准确性高，得到了广泛的应用。如 Ren<sup>[27]</sup>利用失重法评估了在海洋大气环境下下尿素、咪唑啉、喹啉的缓蚀速率，其中喹啉缓蚀效率最高，为 18.95%。赵艳东<sup>[28]</sup>将苯并三氮唑、碘化钾、

钨酸钠等缓蚀剂复配制备了一种气相防锈纸，失重法表示对 10 号钢的缓蚀效率达到 90.17%。电化学法可以根据添加缓蚀剂前后电化学参数的变化快速评价缓蚀剂的缓蚀性能。Gao<sup>[29]</sup>采用电化学法研究了 1,3-双二乙氨基-2-丙醇在模拟大气腐蚀水中的对黄铜的缓蚀效率。结果表明 1,3-双二乙氨基-2-丙醇可以对黄铜的阳极溶解反应起到抑制作用，是一种阳极型缓蚀剂。冯礼奎<sup>[30]</sup>利用电化学方法表明苯甲酸吗啉、肉桂酸油胺两种气相缓蚀剂可以使碳钢电极的电化学阻抗增大，减缓了电化学反应；同时导致碳钢电极的自腐蚀电位正移，腐蚀电流密度下降，属于阳极作用型气相缓蚀剂。

### (2) 谱学法

谱学法根据加入缓蚀剂前后金属表面结构信息的变化，判断缓蚀剂在金属表面的吸附。主要包括 X 射线光电子能谱 (XPS)、拉曼光谱和傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 等。Abdolreza<sup>[31]</sup>利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 证明改性羟乙基纤维素吸附在碳钢表面，抑制了阳极金属溶解和阴极析氢反应。李洪阳<sup>[32]</sup>采用红外光谱、X 射线光电子能谱研究了 C8-10 酸在碳钢表面的成膜机理，结果表明 C8-10 酸分子在 45 钢表面以桥式配位成膜。

### (3) 气体分析技术

气相缓蚀剂蒸发或升华后通过气相迁移到要保护的金属表面。因此，对气相缓蚀剂的挥发速率与挥发含量的分析是有必要的。LRM<sup>[33]</sup>利用 TG/DTG 分析表明，将气相缓蚀剂吸附在沸石和硅藻土等多孔无机基材上可以提高其挥发性能。Niel<sup>[34]</sup>利用热重方法评估了几种气相缓蚀剂气体在薄膜中的渗透性，结果表明苯并三氮唑与邻苯二甲酸二丁酯的渗透性相当，但该方法只能在高温下对纯组分的惰性气体渗透率进行数量级的比较。

### (4) 模拟计算研究方法

常规检测手段缺少缓蚀剂分子与金属表面吸附、电子转移等信息的认知，而通过量子化学方法和分子动力学模拟研究缓蚀剂分子的构效关系，可以发现理论计算结果与实验结果之间的关系，便于缓蚀剂的开发和优化。Vorobyova<sup>[35]</sup>利用量子化学评估了香芹酚 (图 1-4) 的吸附能力，发现其分离能为 9.50 eV，从而促进吸附了香芹酚在金属表面的吸附。此外，较高的偶极矩证明了香芹酚与金属表面的偶极-偶极相互作用较高。Guan<sup>[36]</sup>利用分子动力学研究了气相缓蚀剂 2-(1-甲基-壬基)-喹啉在钢表面的吸附过程，发现 2-(1-甲基-壬基)-喹啉的喹啉环具有很强的电荷转移特性，容易吸附在钢表面上。此外，2-(1-甲基-壬基)-喹啉的喹啉环结构具有较高的电子云密度，可以与 Fe 未占据的 d 轨道之间可以形成配位键。因此，2-(1-甲基-壬基)-喹啉的特性使其具有较强的化学吸附性和良好的缓蚀效率。

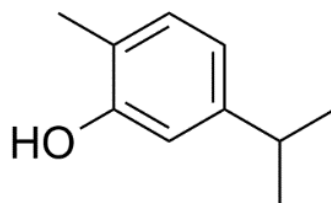


图 1-4 香芹酚结构式

Fig.1-4 Structural formula of carcinol

### 1.2.6 环保型气相缓蚀剂的研究

随着人们日益增长的健康和生态风险意识, 高效、廉价、低毒甚至无毒的环保型气相缓蚀剂的研究成为缓蚀剂研发的重点。传统的环保缓蚀剂有钼酸盐、钨酸盐、硅酸盐以及甘氨酸、葡萄糖酸盐等。而近些年来植物提取物由于其生物降解性、无毒性 and 相对便宜的价格, 在缓蚀剂方面发挥着重要作用。Viktoria<sup>[37]</sup>研究了葡萄渣提取物(GPE)作为环保气相缓蚀剂对碳钢的缓蚀效果, 结果表明葡萄渣提取物是一种混合型缓蚀剂, 且其缓蚀效率与缓蚀剂浓度呈成正比。Poongothai<sup>[38]</sup>从干树皮中提取的高挥发性木皮油, 也可用作氯化钠和二氧化硫环境中低碳钢和铜的气相缓蚀剂。试验表明菜籽油饼提取物作为气相缓蚀剂在水分周期性冷凝的条件下对碳钢有良好的缓蚀性能<sup>[39]</sup>。康笑阳<sup>[40]</sup>在米糠中提取了植酸, 并利用失重法、电化学等方法评估了其缓蚀性能, 并对缓蚀机理进行了初步探讨。

氨基酸类化合物由于其无毒和生物降解性也是应用广泛的环保缓蚀剂。Ashassi<sup>[41]</sup>研究了丙氨酸, 甘氨酸和亮氨酸在不同盐酸浓度溶液中对钢的缓蚀效率在 28%—91% 之间。龙媛媛<sup>[42]</sup>对 4 种气相缓蚀剂在不同的环境下的缓蚀性能进行评价, 发现氨基乙酸在各种环境下其缓蚀效率最高, 都达到 90% 以上。

根据分子间构效关系, 将不同活性基团引入到同一个缓蚀剂分子中, 合成新型环保低毒的气相缓蚀剂也是重点研究方向。张大全<sup>[43]</sup>采用吗啉, 甲醛和环己胺作原料, 合成了 N,N-二(4-吗啉甲基)-环己胺(BMMCH), 失重法表明对碳钢有良好的防锈效果。M.A. Quraish<sup>[44]</sup>以月桂酰脲与多种有机酸为原料, 合成了 6 种气相缓蚀剂, 对多种金属均表现出良好的缓蚀效果。王慧卉<sup>[45]</sup>用苯甲酸与有机胺合成了苯甲酸环己胺, 失重法表明在盐酸介质中对碳钢具备一定的缓蚀性能。

### 1.2.7 气相防锈包装材料研究

气相防锈包装材料是将气相缓蚀剂与载体材料相结合, 可以应用于工程实践的气相防锈产品。气相防锈包装材料按照载体可分为气相防锈纸与气相防锈膜。

#### (1) 气相防锈纸

气相防锈纸是将气相缓蚀剂与指定的溶剂混合, 搅拌均匀后, 采用浸渍或涂布机涂布在防锈原纸上, 经过热风吹干后制成的气相防锈产品。与传统的防锈方式相比,

具有环境友好、使用便利、防护无死角等特点。近年来已在金属及其制品生产、运输和贮存等环节的防锈中得到了广泛的应用。目前,对于气相防锈纸的环保型配方的研究已取得一定的进展。辛志玲<sup>[46]</sup>开发了一种不含亚硝基的气相防锈纸配方,防锈性能优于目前常用的含有亚硝酸钠配方的气相防锈纸。蔡张理<sup>[47]</sup>开发了一种新型高效不含亚硝酸盐的气相防锈纸,其防锈性能优良、且成本较低,具有良好的推广前景。此外,为了解决气相防锈纸易吸潮、耐水性差的问题,李志广<sup>[48]</sup>将气相缓蚀剂与水性涂料相结合,喷涂在牛皮纸上制备出一款防潮、防水、且防锈性能优良的气相防锈纸。

## (2) 气相防锈膜

气相防锈膜目前制作生产工艺主要有两种,一个工艺方法是涂覆法,另一种工艺方法是吹塑法。

涂覆法是以薄膜为载体,将胶粘剂、气相防锈剂等溶剂匀称的涂覆在已经电晕的薄膜上再经过一定的时间烘干便制成涂覆薄膜。张圣超<sup>[49]</sup>将配置好的气相缓蚀剂溶液涂敷在经过电晕处理的聚乙烯膜上,制备了一种对碳钢有优良防锈作用的气相防锈膜。但这种生产技术相对简单,制备出的气相防锈膜易存在外观均匀性差、透明度差、涂层容易脱落的问题,因此未获得广泛应用。

吹塑法是将气相缓蚀剂与载体树脂挤出制备气相防锈母粒,再将气相防锈母粒加工吹塑制备成气相防锈薄膜。该工艺要求气相缓蚀剂能够与塑料基体结合,并且气相缓蚀剂能以气态形式从薄膜中挥发出来。相比于涂覆法,吹塑法制备的气相防锈薄膜有更好的透明性以及加工性能。张天<sup>[50]</sup>将苯甲酸钠、乌洛托品等缓蚀剂复配,利用挤出吹塑法制备出气相防锈膜,配方中不含有毒物质且防锈性能优良,中性盐雾试验后无腐蚀现象。另外,将一定的功能剂添加到 LDPE 树脂中,还可以使制备出的气相防锈膜具备其他的性能。如王华山<sup>[51]</sup>将纳米石墨微片、气相缓蚀剂与 LFPE 树脂共混,利用吹塑法制备了一种电子元件包装用气相防锈膜,其中纳米石墨微片含量为 0.5%,防锈膜不仅对铜有良好的防锈能力,还有一定的抗静电性能,可以防止电子元件运输和储存时因生锈和静电放电而产生损害。与其他优秀的防锈材料一样,气相防锈膜有很多优点,但也有一定的局限性。一方面由于膜中气相缓蚀剂的含量较低,导致气相防锈膜的诱导期通常较长,这往往会影响初始防锈性能。另一方面由于气相缓蚀剂一般极性较强,使用一段时间后容易在薄膜表面析出,从而影响防锈性能。气相防锈膜防锈性能可通过交变试验、湿热试验等进行检测。另外离子色谱法是近几年对气相防锈膜的防锈性能检验的最新方法,可以实现结果的定量分析,避免人为因素的干扰<sup>[52]</sup>。

目前气相防锈膜的制造和销售成本略高于气相防锈纸。但由于其加工性能优良,透明度好、质轻等优点。在我国正得到广泛的研究和应用,其发展前景广阔。

### 1.2.8 存在的问题与发展趋势

目前气相防锈包装技术研究存在的问题主要表现在:

(1) 近几年环保气相缓蚀剂的开发主要集中在植物提取物中。虽然环保,但成本

较高、且不适合工业化生产。

(2) 寻找缓蚀效率高、环保且对多种金属同时具备防锈能力的气相缓蚀剂依然是个难点。气相缓蚀剂的配方设计目前仍依靠技术人员长期经验的积累,其研发周期长、成本高、具有一定盲目性。

(3) 由于塑料在吹塑、注塑时加工温度一般在 150-195 °C 之间,而大多数缓蚀性能优良的气相缓蚀剂在该温度范围内会分解、气化。因此研发耐高温、且防锈性能优良的气相缓蚀剂便成为气相防锈塑料制品开发技术的关键之一。

(4) 关于气相防锈产品的保护寿命相关研究较少,需要加强缓蚀剂在包装材料中渗透性的研究。

气相防锈包装的研究重点和发展趋势主要为:通用型气相防锈产品的研发、气相缓蚀剂复配理论的研究、气相缓蚀剂缓释技术的研究、以及环保型气相防锈产品的开发。

## 1.3 本课题研究的目 的及主要内容

### 1.3.1 研究目的

本课题选用了苯甲酸钠、正辛酸、钼酸铵 3 种环保型气相缓蚀剂,通过将其复配,得到了一个对碳钢缓蚀性能高效的复合气相缓蚀剂配方。并结合电化学、XPS 等手段对复合气相缓蚀剂的缓蚀性能与机理进行研究。最后将复合气相缓蚀剂与 LDPE 树脂相结合,通过挤出吹塑的方式制备了环保型气相防锈膜。

### 1.3.2 主要研究内容

#### (1) 碳钢用环保型气相缓蚀剂的复配

利用密闭挥发减量试验、腐蚀失重试验对苯甲酸钠、正辛酸、钼酸铵 3 种气相缓蚀剂挥发以及缓蚀性能进行研究。通过正交试验确定了三组分复配后的最优配比,并采用极化曲线和阻抗研究复合气相缓蚀剂在模拟大气腐蚀水溶液中对碳钢的缓蚀性能。

#### (2) 复合气相缓蚀剂的缓蚀性能与机理研究

利用电化学手段研究了温度对复合气相缓蚀剂缓蚀性能的影响,通过紫外光谱、XPS、接触角手段对其缓蚀机理进行研究。其次,采用电化学手段对其成膜耐蚀性研究,最后采用 Langmuir 吸附等温模型分析了复合气相缓蚀剂在碳钢表面的吸附行为。

#### (3) 气相防锈膜的制备与性能评价

将复合气相缓蚀剂添加到低密度聚乙烯树脂中,通过挤出吹塑制备含有不同气相缓蚀剂含量的防锈膜。研究气相缓蚀剂添加量对薄膜力学性能、阻隔性能、防锈等性能的影响,并确定出气相防锈膜中复合气相缓蚀剂的最佳含量。

## 第二章 碳钢用环保型气相缓蚀剂的复配

饱和蒸汽压大的气相缓蚀剂诱导期短、可以迅速挥发到金属表面形成缓蚀膜，对金属试样的先期腐蚀起到良好的抑制作用。但由于其挥发速度快，难以提供对金属试样的长期防护。而饱和蒸汽压小的气相缓蚀剂，挥发速度较慢，虽然可以提供对金属试样的长期防护。但可能在大气腐蚀前期不能及时挥发到金属表面，导致金属试样早期发生锈蚀。其次，某些气相缓蚀剂对金属的缓蚀能力有限，需利用缓蚀剂复配后的协同作用，才能产生更好的缓蚀性能。故只使用一种气相缓蚀剂时，难以兼顾对金属试样腐蚀防护的高效性与长期性，存在一定的局限性。因此需要将蒸汽压大的气相缓蚀剂与蒸汽压小的气相缓蚀剂复配，从而达到长效与短效相结合的气相缓蚀效果。本章在前期大量试验的基础上，筛选出苯甲酸钠、正辛酸、钼酸铵三种环保型气相缓蚀剂。首先利用密闭挥发减量试验与腐蚀失重试验研究苯甲酸钠、正辛酸、钼酸铵的挥发与缓蚀性能；其次通过双组分复配试验研究了彼此之间的缓蚀协同作用，并通过正交试验得到了三组分气相缓蚀剂复配的最优配比，利用气相缓蚀能力试验对其在常温、凝露条件下的缓蚀能力进行评价；最后采用电化学方法对复合气相缓蚀剂的缓蚀作用机理与缓蚀性能进行研究。

### 2.1 材料与方法

#### 2.1.1 试验材料与试剂

所用金属试样为 10 号钢，试样尺寸为 50 mm×25 mm×2.5 mm，试验前将试样用砂带机打磨至 240 目，除去斑痕与毛刺。然后用无水乙醇擦洗 3 遍，热风吹干后称重，置于干燥器中待用。

本章研究所用材料与试剂见表 2-1。

表 2-1 材料与试剂  
Tab.2-1 Materials and reagents

试剂	规格	厂家
苯甲酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
正辛酸	分析纯	麦克林生化科技股份有限公司
钼酸铵	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乌洛托品	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
丙酮	分析纯	国药集团化学试剂有限公司



表 2-1 材料与试剂 (续)  
Tab.2-1 Materials and reagents (continued)

试剂	规格	厂家
甘油	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
碳酸氢钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氯化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

### 2.1.2 主要仪器与设备

本章所用主要仪器与设备见表 2-2。

表 2-2 主要仪器与设备  
Tab.2-2 Main instruments and equipment

仪器	型号	生产厂家
电热恒温水浴锅	DK-S22	上海精宏实验设备有限公司
数显电子天平	AB204-N	梅特勒-托利多仪器有限公司
场发射环境扫描电子显微镜	Quanta 200F	美国 FEI 公司
电化学工作站	CHI660E	上海辰华仪器有限公司
恒温恒湿箱	KTHA-215YBS	昆山锦宏中环仪器设备有限公司

### 2.1.3 试验设计

#### (1) 双组分气相缓蚀剂复配试验设计

固定气相缓蚀剂的总量为 1 g, 气相缓蚀剂两两之间按照 1:1 的比例复配, 并计算复配后的缓蚀效率。

#### (2) 三组分气相缓蚀剂复配正交试验设计

为了得到缓蚀性能更加优良的缓蚀剂配方, 以缓蚀效率为指标, 采用三因素三水平的正交试验设计方案, 其中每种气相缓蚀剂所占质量份数分别选取 1 份、3 份、5 份三个水平。复配时, 固定气相缓蚀剂的总量为 1 g, 因此正交实验就变为限定总量的配方实验。在进行正交试验时, 表中的质量份数需要换算成其对应的质量。正交试验设计见表 2-3。

表 2-3 三组分正交试验设计  
Tab.2-3 Three component orthogonal test design

水平	苯甲酸钠 (质量份)	正辛酸 (质量份)	钼酸铵 (质量份)
1	1	1	1
2	3	3	3
3	5	5	5

### 2.1.4 试验方法

#### (1) 气相缓蚀剂密闭挥发减量试验

称取碾钵碾磨均匀的气相缓蚀剂粉末 2 g, 均匀平铺在直径为 10 cm 的玻璃培养皿上。放入 50 °C 鼓风干燥箱中加热挥发, 连续加热 72 h。每 24 h 称取一次质量, 计算气相缓蚀剂的质量损失率。

#### (2) 气相缓蚀剂腐蚀失重试验

在 50 mL 小烧杯中加入 1 g 气相缓蚀剂, 置于 500 mL 烧杯中, 然后利用胶带将 10 号钢试样固定在烧杯正上方, (如图 2-1 所示) 并将烧杯密封, 然后向 500 mL 烧杯中注入 30 mL 蒸馏水。将烧杯放在 50 °C 的水浴锅中, 加热 8 h, 自然冷却 16 h。试验周期为 1 d。试验结束后, 先将试样用丙酮除胶, 然后用酸洗液去除腐蚀产物, 并用乙醇冲洗, 进行干燥、称重。其中酸洗液配方由质量浓度为 20% 的盐酸与 1% 的乌洛托品组成。利用式 (2-1)、(2-2) 计算气相缓蚀剂的缓蚀效率。

$$V = \frac{M_0 - M_1}{At} \quad (2-1)$$

$$\eta = \frac{(V_0 - V)}{V_0} \quad (2-2)$$

式中,

$M_0$ —金属试样初始质量 (g);

$M_1$ —酸洗后金属试样质量 (g);

$t$ —试验时间 (h);

$A$ —试样面积 ( $\text{m}^2$ );

$\eta$ —缓蚀效率 (%);

$V_0$ —碳钢在未加入缓蚀剂时的腐蚀速率 ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ );

$V$ —碳钢在加入缓蚀剂时的腐蚀速率 ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )。

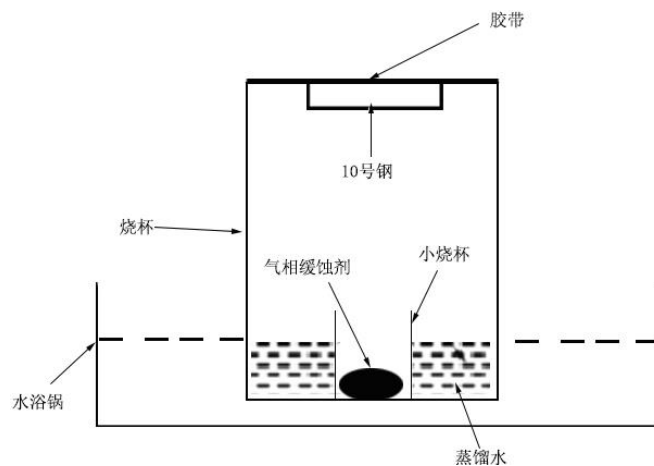


图 2-1 腐蚀失重试验装置

Fig.2-1 Corrosion weightlessness test device

### (3) 复合气相缓蚀剂气相缓蚀能力试验

图 2-2 为气相缓蚀能力试验装置图。气相缓蚀能力试验可以评价气相缓蚀剂在常温、凝露条件下对金属的防锈性能。参照 GB/T 16267-2008 标准<sup>[53]</sup>, 将尺寸为 16×13 mm 的 10 号钢圆柱一端钻孔。孔直径为 10 mm, 高度为 10 mm。其中未钻孔面为试验面, 然后按照试验装置图 2-2 将其压入到 9 号橡胶塞的通孔中, 其中一组不添加气相缓蚀剂, 另一组在容器中添加 0.5 g 气相缓蚀剂。装置组装完成后, 将其置于 20 °C 的恒温恒湿箱中, 放置 20 h, 然后取出。迅速向铝管中注入 0 °C 的冰水, 然后将装置放回恒温恒湿箱中, 3 h 后取出。观察添加复合气相缓蚀剂后的 10 号钢表面形貌, 并与空白组相对比。

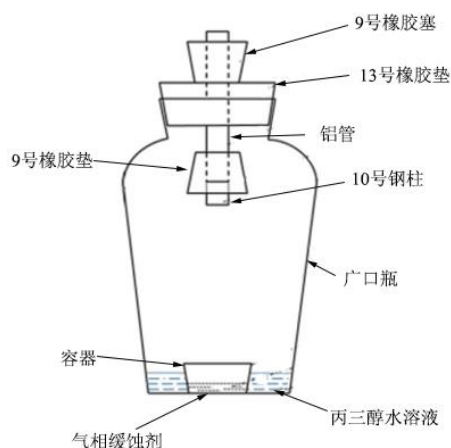


图 2-2 气相缓蚀能力试验装置

Fig.2-2 Gas phase corrosion inhibition capacity test device

### (4) 碳钢表面形貌分析

将含有复合气相缓蚀剂的腐蚀失重实验后的碳钢试样取出, 然后用去离子水清洗样品, 并在  $N_2$  中干燥。同时不含复合气相缓蚀剂的作为空白组, 使用扫描电子显微镜观察碳钢的表面腐蚀形貌。

### (5) 电化学测量

电化学测试方法一般为动电位极化曲线与电化学阻抗。其中动电位极化曲线可根据测得的电势与极化电流密度关系, 从而对缓蚀剂的电化学抑制机理进行分析。电化学阻抗是一种使用小正弦波势或电流作为扰动信号测试样品的方法。由于扰动信号小, 对腐蚀体系影响不大, 不会改变电极本身的性质, 因此常用于对缓蚀剂的缓蚀性能进行评价。

电化学实验为传统的三电极体系, 分别为工作电极(10 号钢电极)、参比电极(SCE)和对电极(CE)。将尺寸为 10 mm×10 mm×2.5 mm 的 10 号钢一端用导线连接, 然后用密封胶封装, 保留其工作面积为 1 cm<sup>2</sup>, 然后将工作电极置于添加一定浓度的复合气相缓蚀剂的模拟大气腐蚀水中 (100 mg·L<sup>-1</sup> NaCl + 100 mg·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 100 mg·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>), 试验测试时应将电极系统置于水浴锅中, 维持温度为 25 °C。为确保体系

稳定, 先进行开路电位的测量, 时间为 1800 s。然后在进行电化学阻抗和动电位极化曲线的测试。电化学阻抗的测量频率测试范围为  $10^5 \sim 10^{-2}$  Hz, 动电位极化曲线测量的扫描范围为  $-250 \sim +250$  mV(相对于开路电位)。其中缓蚀效率  $\eta$ , 可由式 (2-3) 得出:

$$\eta = \frac{I_{corr} - I_{corr}'}{I_{corr}} \quad (2-3)$$

式中,

$I_{corr}$ —碳钢在不添加缓蚀剂时的腐蚀电流密度 ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ );

$I_{corr}'$ —碳钢在添加缓蚀剂后的腐蚀电流密度 ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ );

$\eta$ —缓蚀效率 (%)。

## 2.2 结果与分析

### 2.2.1 气相缓蚀剂挥发性分析

表 2-4 为 3 种气相缓蚀剂的密闭挥发减量试验结果。分析表中结果可知, 正辛酸挥发速度最快, 24 h 后失重率就达到 4.52%, 72 h 后失重率为 13.55%, 说明正辛酸诱导期较快、可以快速到达金属表面起到缓蚀作用, 从而对金属的前期腐蚀起到抑制作用, 属于短效性气相缓蚀剂。苯甲酸钠在 3 种气相缓蚀剂中挥发速度适中, 72 h 挥发率为 3.12%。而钼酸铵挥发速度最慢, 72 h 失重率仅为 1.98%, 说明其属于长效性气相缓蚀剂。

表 2-4 3 种气相缓蚀剂的密闭挥发减量试验结果

Tab.2-4 Closed volatilization reduction test results of three gaseous corrosion inhibitors

气相缓蚀剂名称	失重率 (%)		
	24 h	48 h	72 h
苯甲酸钠	1.02	1.96	3.12
正辛酸	4.52	9.86	13.55
钼酸铵	0.56	1.23	1.98

### 2.2.2 单组分气相缓蚀剂腐蚀失重试验结果分析

单组分气相缓蚀剂缓蚀效率见表 2-5。分析表中数据可知, 在 3 种气相缓蚀剂中, 正辛酸缓蚀性能最好, 缓蚀效率达到了 91.35%, 腐蚀失重试验结束后, 碳钢表面仅有个别锈点。由 2.2.1 密闭挥发减量试验结果可知, 这可能是由于正辛酸蒸汽压较大, 可以迅速挥发到金属试样表面形成一层缓蚀膜, 对水蒸气分子在碳钢试样表面的吸附起到阻碍作用, 从而抑制了金属的腐蚀。苯甲酸钠缓蚀效率不高, 为 20.54%。钼酸铵单独使用时, 缓蚀效率最低, 为 11.35%, 未产生明显的防锈作用。这可能由于其饱和蒸汽压低, 难以挥发到金属表面形成缓蚀膜, 因此不适合做为单组分气相缓蚀剂使用。

表 2-5 单组分气相缓蚀剂缓蚀效率

Tab.2-5 Corrosion inhibition efficiency of single component vapor phase inhibitor

气相缓蚀剂	缓蚀效率(%)
苯甲酸钠	20.54
正辛酸	91.35
钼酸铵	11.35

### 2.2.3 双组分气相缓蚀剂复配腐蚀失重试验结果分析

由密闭挥发减量与单组分气相缓蚀剂的腐蚀失重试验结果可知。正辛酸缓蚀性能最好，对碳钢的缓蚀效率达到了 91.35%。但由于其挥发速度太快，不能兼顾对碳钢防护的长期性。而苯甲酸钠与钼酸铵单独使用时，挥发速度较慢，缓蚀性能均不理想。为得到一个兼顾腐蚀防护高效性与长期性的配方，按照 2.1.3 开展双组分复配试验。

表 2-6 为 3 种气相缓蚀剂两两复配后的缓蚀效率。腐蚀失重试验后的碳钢形貌见图 2-3。分析表中数据可知，正辛酸分别与苯甲酸钠和钼酸铵复配后，缓蚀效率较单组份有所提升，其中与钼酸铵复配后，缓蚀效率达到了 94.05%。观察图 2-3 (a)、(c) 腐蚀形貌可知，正辛酸分别与苯甲酸钠和钼酸铵复配后，表面仅有微小锈点。苯甲酸钠与钼酸铵复配后，与两者单组份缓蚀效率相比，提升显著，达到了 67.57%，说明两者之间缓蚀协同作用显著。这可能由于一方面钼酸铵与苯甲酸钠复配后可以被携带挥发至碳钢表面，发挥钝化或者氧化作用<sup>[54]</sup>，另一方面钼酸铵属于氧化膜型缓蚀剂，可在金属表面形成一层氧化膜，但该膜不够致密，而苯甲酸钠可与高价铁形成难溶性配合物，提高了该膜的致密性。并且观察其 2-3 (b) 腐蚀形貌发现其锈蚀主要出现在试验前期，后期锈蚀并未明显增加，这可能由于两者挥发性能较差，在试验前期不能及时挥发到碳钢试样表面起到缓蚀作用，从而导致了碳钢试样的前期腐蚀。

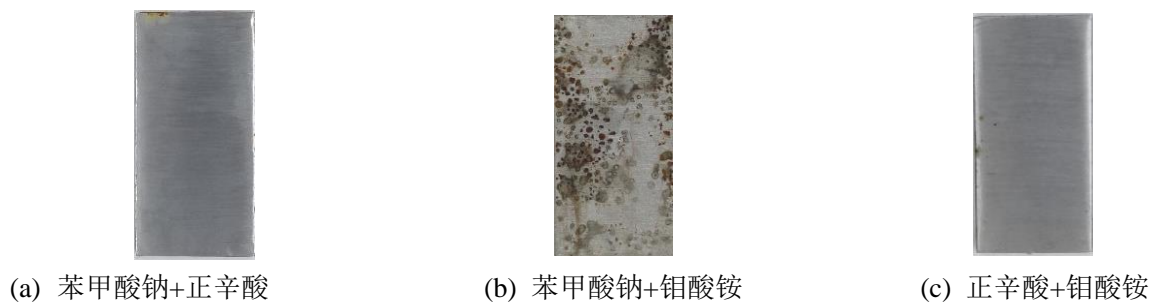


图 2-3 双组份复配试验后的腐蚀失重形貌

Fig. 2-3 Corrosion weight loss morphology after dual component compounding test

表 2-6 双组分气相缓蚀剂复配后缓蚀效率

Tab.2-6 Corrosion inhibition efficiency of dual component vapor phase corrosion inhibitor

编号	气相缓蚀剂	缓蚀效率 (%)
a	苯甲酸钠+正辛酸	92.97
b	苯甲酸钠+钼酸铵	67.57
c	正辛酸+钼酸铵	94.05

### 2.2.4 三组分气相缓蚀剂复配腐蚀失重试验结果分析

由双组分复配试验结果可知，苯甲酸钠、正辛酸、钼酸铵两两复配后与单组分缓蚀效率相比，均有所提升。为了开发缓蚀性能更加优良的气相缓蚀剂配方，将挥发速度快的正辛酸与挥发速度慢的苯甲酸钠与钼酸铵复配，从而起到长短效相结合的气相缓蚀效果。其中正辛酸可以迅速挥发到金属表面，保证对金属的前期腐蚀起到抑制作用。而苯甲酸钠与钼酸铵由于挥发速度较慢，在后期对金属的腐蚀依然具有防锈效果。正交试验结果见表 2-7。其中极差  $R$  的大小反映了各因素水平对缓蚀效率的影响程度，极差  $R$  越大说明该试验因素对缓蚀效率的影响越大。分析正交试验结果可知，三种气相缓蚀剂其极差相差不大，说明三种气相缓蚀剂复配后，各组分对缓蚀效率的影响程度较小。其中苯甲酸钠极差最大，为 2.16，是三种气相缓蚀剂中较重要的因素。正辛酸极差为 1.98，与苯甲酸钠相接近。钼酸铵极差最小，为 1.09，是影响最小的因素。根据表 2-7 中的  $K$  值可以得到三种气相缓蚀剂复配后的最优配比为  $A_2$ 、 $B_1$ 、 $C_1$ ，即苯甲酸钠:正辛酸:钼酸铵=3:1:1。将得到的最优配比通过腐蚀失重试验验证，得到缓蚀效率为 96.22%，优于正交试验表中任何一个结果。由图 2-4 可知，该配比下腐蚀失重试验后未看到碳钢的明显锈蚀，证明了该配方的优异性。

表 2-7 三组分正交试验结果  
Tab.2-7 Three component orthogonal test results

试验号	A 苯甲酸钠(质量份)	B 正辛酸 (质量份)	C 钼酸铵 (质量份)	缓蚀效率 (%)
1	1	1	1	94.60
2	1	3	3	91.89
3	1	5	5	91.35
4	3	1	3	93.51
5	3	3	5	94.05
6	3	5	1	92.98
7	5	1	5	92.43
8	5	3	1	91.35
9	5	5	3	90.27
K1	92.61	93.51	92.98	-
K2	93.15	92.43	91.89	-
K3	91.35	91.53	92.61	-
R	2.16	1.98	1.09	-
主次顺序		A>B>C		-
优水平	$A_2$	$B_1$	$C_1$	-
优组合		$A_2B_1C_1$		-

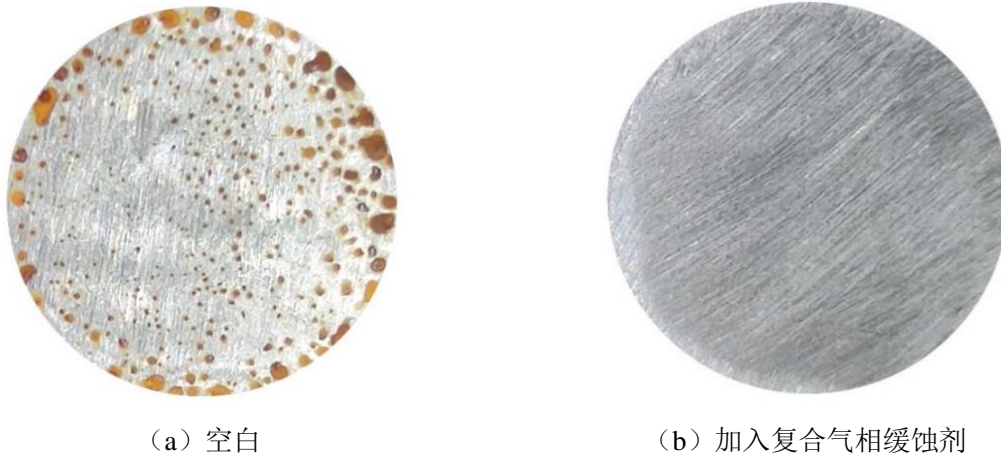


图 2-4 苯甲酸钠:正辛酸:钼酸铵 (3:1:1) 复配后的腐蚀形貌图

Fig 2-4 Corrosion morphology of sodium benzoate: n-octanoic acid: ammonium molybdate (3:1:1) composite

### 2.2.5 复合气相缓蚀剂气相缓蚀能力分析

图 2-5 为气相缓蚀能力试验后 10 号钢的腐蚀形貌。由图 2-5 可知，没有添加复合气相缓蚀剂后的空白试样锈蚀严重，腐蚀面积在 80% 以上。而加入复合气相缓蚀剂（苯甲酸钠：正辛酸：钼酸铵=3:1:1）的试样表面未产生锈点，这表明复合气相缓蚀剂在常温、凝露条件下对碳钢具备出色的缓蚀性能。



(a) 空白

(b) 加入复合气相缓蚀剂

图 2-5 气相缓蚀能力试验后的腐蚀形貌

Fig.2-5 Corrosion morphology after vapor phase corrosion inhibition capability test

### 2.2.6 碳钢表面形貌分析

图 2-6 为添加复合气相缓蚀剂前后的腐蚀失重试验后的表面腐蚀形貌，由图可知，在没有添加气相缓蚀剂中的碳钢表面受到了严重腐蚀，表面粗糙不平，可以看到大量的铁锈堆积产物。而添加了复合气相缓蚀剂后的试样并没有明显的腐蚀产物，可以清晰的看到试样经砂带机打磨后的划痕。表明复合气相缓蚀剂对碳钢的大气腐蚀有优良的抑制作用。

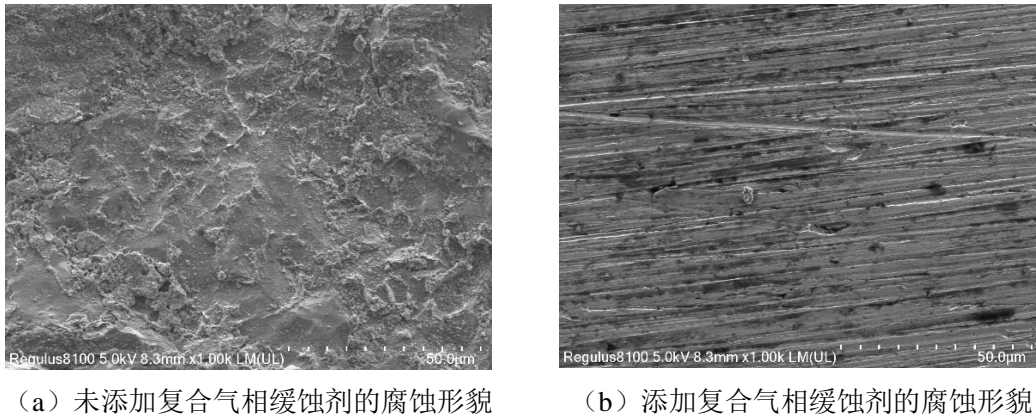


图 2-6 碳钢腐蚀失重试验后的腐蚀形貌

Fig.2-6 Corrosion morphology of carbon steel after corrosion weightlessness test

### 2.2.7 碳钢在缓蚀剂溶液中的电化学表征

#### (1) 开路电位

图 2-7 是碳钢试样在模拟大气腐蚀水溶液中添加不同浓度复合缓蚀剂后的开路电位随时间的变化曲线。从图 2-7 可知，在未添加缓蚀剂的溶液中，碳钢的开路电位在 0~400 s 内逐渐下降，这可能由于碳钢浸泡在模拟大气腐蚀水溶液中，其铁元素被逐渐溶解<sup>[55]</sup>；在 1200 s 后腐蚀体系开路电位逐渐趋于稳定，表明碳钢试样表面逐渐达到稳定状态。在添加缓蚀剂的模拟大气腐蚀水溶液中，碳钢的开路电位正移，且随着缓蚀剂浓度的增加，开路电位正向移动越显著。这可能由于缓蚀剂分子已经吸附在碳钢试样表面，从而改变了碳钢在模拟大气腐蚀水溶液中的电荷分布以及表面状态，使碳钢表面自腐蚀电位发生了改变。

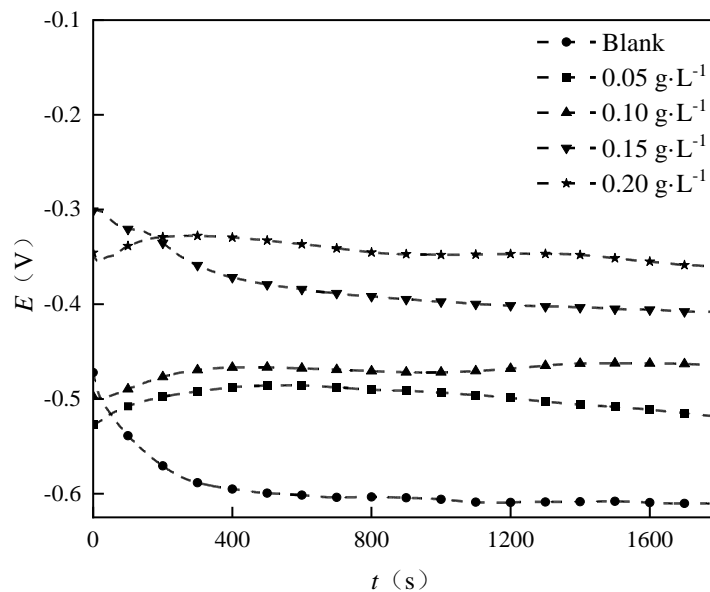


图 2-7 碳钢在添加不同浓度缓蚀剂后的开路电位随时间的变化

Fig. 2-7 Changes in open circuit potential of carbon steel with time after adding different concentrations of corrosion inhibitors



## (2) 极化曲线

碳钢在模拟大气腐蚀水溶液中添加不同浓度复合缓蚀剂的极化曲线见图 2-8。由图可知,与空白碳钢试样相比,添加一定浓度的缓蚀剂后,碳钢的腐蚀电位正向移动,且随着缓蚀剂浓度升高,腐蚀电位正移越显著,这与开路电位表现出的规律一致。加入缓蚀剂后阳极铁溶解反应受到了明显抑制,而对阴极反应未起到明显的抑制作用,这表明缓蚀剂是一种阳极型缓蚀剂<sup>[56]</sup>。

表 2-8 为电化学极化曲线的拟合参数,分析表中数据可知,向模拟大气腐蚀水溶液中加入一定浓度的缓蚀剂后,碳钢的腐蚀电流密度降低。当缓蚀剂浓度为  $0.20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,碳钢试样腐蚀电流密度由  $23.34 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  降低至  $4.88 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。腐蚀电流密度的大小代表了金属腐蚀的快慢程度,腐蚀电流密度越小,腐蚀速度越慢。这说明加入缓蚀剂后抑制了碳钢试样的腐蚀;且随着缓蚀剂的浓度增大,腐蚀电流密度也越小。缓蚀效率也更高,这是由于缓蚀剂的浓度增加,吸附在碳钢表面的缓蚀剂分子数量增多,金属表面形成的缓蚀膜更加致密与完整,更好阻止了碳钢试样与腐蚀性离子的接触,从而降低了碳钢试样的腐蚀速度。与未添加缓蚀剂时相比,添加不同浓度的缓蚀剂后,阴、阳极极化曲线的形状并未发生明显变化,说明气相缓蚀剂只是吸附在碳钢表面,并未改变腐蚀机理<sup>[57]</sup>。

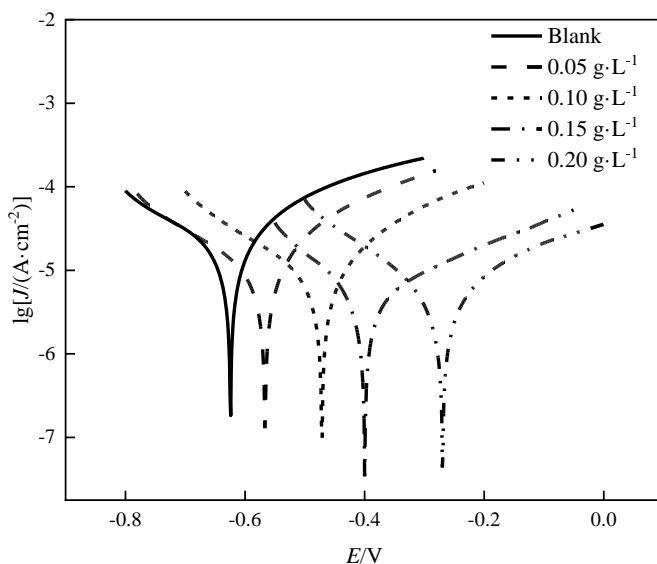


图 2-8 碳钢在添加不同浓度缓蚀剂后的极化曲线

Fig.2-8 Polarization curves of carbon steel after adding different concentrations of corrosion inhibitors

表 2-8 碳钢在不同浓度缓蚀剂的极化曲线参数

Tab.2-8 Polarization curve parameters of carbon steel under different concentrations of corrosion inhibitors

浓度(g·L <sup>-1</sup> )	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$\beta_a$ (mV·dec <sup>-1</sup> )	$\beta_c$ (mV·dec <sup>-1</sup> )	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$\eta$ (%)
Blank	-0.62	187.86	238.44	23.34	-
0.05	-0.56	171.03	218.20	12.31	47.26
0.10	-0.47	169.18	211.42	9.47	59.43
0.15	-0.40	254.91	177.65	6.36	72.75
0.20	-0.27	198.85	172.03	4.88	79.10

### (3) 交流阻抗谱

图 2-9 为碳钢试样在模拟大气腐蚀水中添加不同浓度缓蚀剂下的奈奎斯特图。由图可知，在未添加和添加气相缓蚀剂时，奈奎斯特图均由两个容抗弧组成，其中高频区的容抗弧大小表示膜层的屏蔽性能和介电性能。低频区容抗弧的大小可以反映金属腐蚀过程的电荷转移电阻。添加气相缓蚀剂前后阻抗谱形状并没有发生明显变化，表明加入气相缓蚀剂后并未改变碳钢的腐蚀机理<sup>[58]</sup>。这与极化曲线得到的规律一致。其中奈奎斯特图低频区不是一个完美的半圆，这可能是电极表面的不均匀性和粗糙度造成的<sup>[59]</sup>。添加气相缓蚀剂后，低频区的容抗弧半径随着缓蚀剂浓度增加而逐渐增大，代表腐蚀过程电荷传递阻力变大，碳钢的腐蚀速率降低。

图 2-10 为添加不同浓度缓蚀剂后的 Bode 图，从图可知随着气相缓蚀剂浓度的增加，阻抗模的绝对值逐渐增大，说明所形成的缓蚀膜更致密和完整，可以更好地阻挡腐蚀性离子对碳钢的侵蚀。为了更好的对阻抗数据进行分析，采用图 2-11 等效电路图进行拟合，其中  $R_s$  是溶液电阻、 $R_f$  是膜电阻， $R_{ct}$  是电荷转移电阻。 $Q_1$ 、 $Q_2$  为恒相位角元件。表 2-9 为电化学阻抗谱的拟合参数。其中电荷转移电阻  $R_{ct}$  反映了金属腐蚀过程中受到的阻力，即  $R_{ct}$  值越大，耐腐蚀性能越好。由表 2-9 可知，随着缓蚀剂浓度的增加，电荷转移电阻由  $1523 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$  增大到了  $9657 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ ，说明更多的缓蚀剂分子吸附在碳钢表面，吸附膜更加致密，碳钢的耐蚀性能更好。

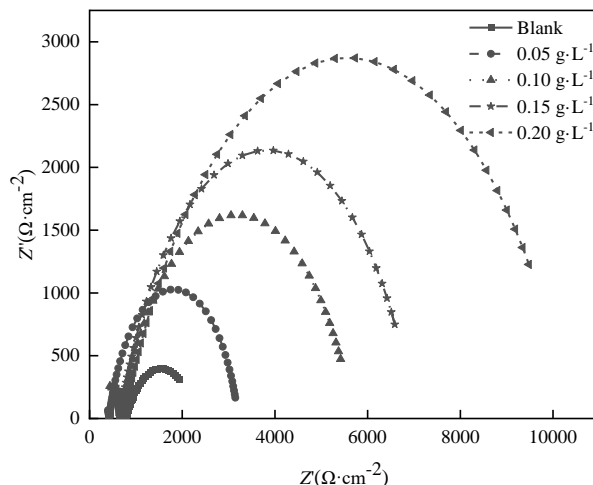


图 2-9 碳钢在添加不同浓度缓蚀剂后的奈奎斯特图

Fig 2-9 Nyquist diagram of carbon steel after adding different concentrations of corrosion inhibitors

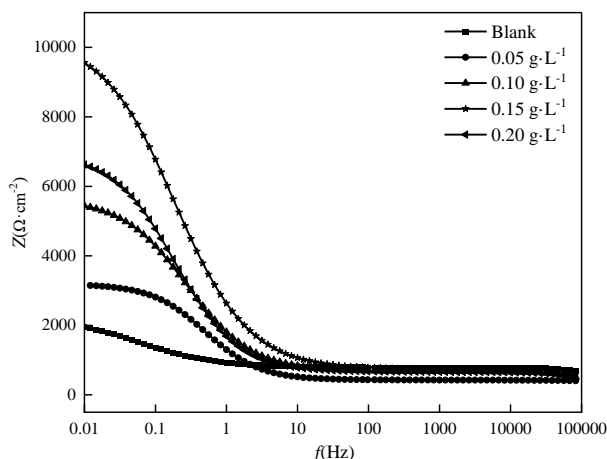


图 2-10 碳钢在添加不同浓度缓蚀剂后的伯德图

Fig 2-10 Bode diagram of carbon steel after adding different concentrations of corrosion inhibitors

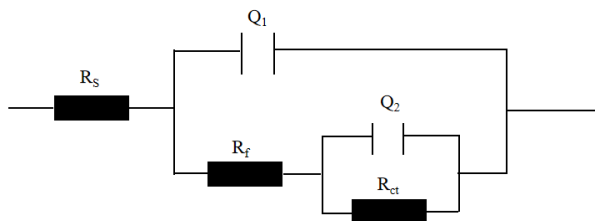


图 2-11 碳钢在模拟大气腐蚀水溶液中的等效电路图

Fig 2-11 Equivalent circuit diagram of carbon steel in simulated atmospheric corrosion aqueous solution

表 2-9 碳钢在添加不同浓度缓蚀剂后的阻抗谱参数

Tab.2-9 Impedance spectrum parameters of carbon steel after adding different concentrations of corrosion inhibitors

浓度 (g·L <sup>-1</sup> )	$R_f$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )
Blank	494.7	1523
0.05	424.5	2782
0.10	572.7	5018
0.15	659.6	6346
0.20	730.8	9657

#### (4) 浸泡时间对阻抗的影响

电化学阻抗谱是长时间测试的有用技术，因为它不会对测试系统造成较大干扰，并且可以随着时间的推移判断其变化<sup>[60]</sup>。图 2-12 为碳钢工作电极在缓蚀剂浓度为 0.20 g·L<sup>-1</sup> 的模拟大气腐蚀水溶液中的奈奎斯特图。分析图可知，随着浸泡时间的增长，低频区阻抗半径增大。这说明越来越多的缓蚀剂分子吸附在碳钢表面。缓蚀膜更加致密与完善。由图 2-13 可知，随着浸泡时间的增加，低频区阻抗模值也逐渐增大。这也表明了碳钢表面缓蚀膜形成的更加完整。分析表 2-12 数据可知，浸泡 1 h 后电荷转移电

阻为  $13164 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，而浸泡 2.5 h 后电荷转移电阻增大到了  $24930 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，这说明缓蚀剂分子在碳钢表面有较快的吸附速度。

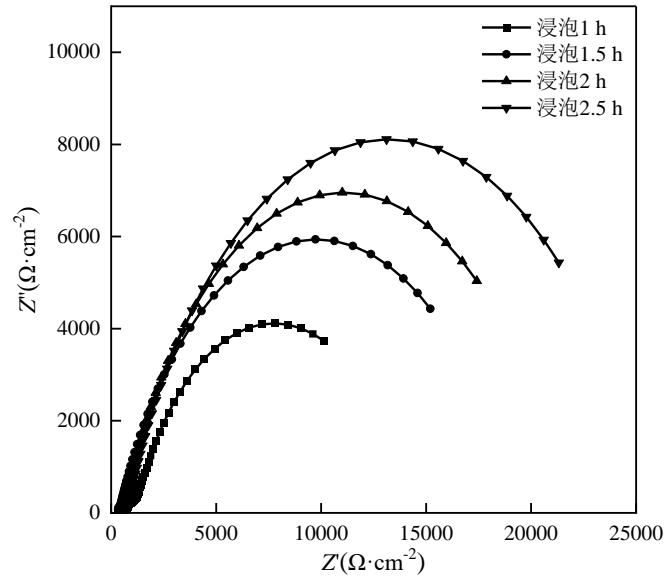


图 2-12 不同浸泡时间的奈奎斯特图

Fig.2-12 Nyquist chart for different soaking times

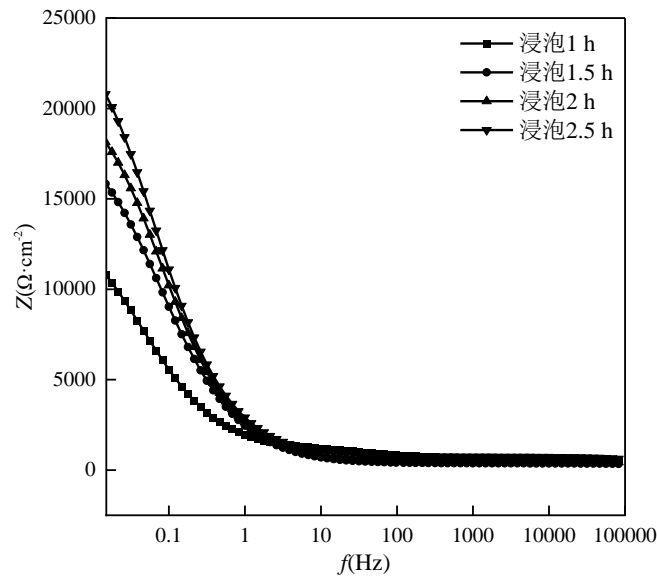


图 2-13 不同浸泡时间的波德图

Fig 2-13 Bode plots for different soaking times

表 2-10 浸泡时间对阻抗的影响

Tab 2-10 Effect of immersion time on impedance

浸泡时间 (h)	$R_f$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
1	903.5	13164
1.5	367.2	18850
2	506.7	21000
2.5	740.8	24930

## 2.3 小结

本章通过密闭挥发减量试验以及腐蚀失重试验探究了苯甲酸钠、正辛酸、钼酸铵的挥发以及缓蚀性能，并通过双组分、三组分复配试验得到了一个兼顾高效性且长期性的复合气相缓蚀剂配方，并评价了其在常温、凝露条件下，对碳钢试样的缓蚀性能。最后对复合气相缓蚀剂的电化学作用机理与缓蚀性能进行研究。主要结论如下：

(1) 苯甲酸钠、正辛酸与钼酸铵三种气相缓蚀剂中，正辛酸蒸汽压最大，挥发性能最好，且对碳钢缓蚀效率最高，达到了 91.35%。苯甲酸钠与钼酸铵挥发速度较慢，单独使用时，缓蚀效率分别为 11.35%、20.54%，均不显著。

(2) 正辛酸分别与苯甲酸钠、钼酸铵复配后，缓蚀效率高达 90% 以上。苯甲酸钠与钼酸铵复配后，缓蚀效率升高到了 67.57%，与单组份相比，有明显的提升，说明两者之间缓蚀协同作用显著。但由于两者蒸汽压较低、不能很好对金属的前期腐蚀起到抑制作用，导致金属前期产生锈蚀。

(3) 由苯甲酸钠、正辛酸、钼酸铵正交试验可知，三种气相缓蚀剂按照 3:1:1 复配后，对碳钢的缓蚀效率为 96.22%，SEM 形貌未见明显锈点。气相缓蚀能力试验表明，在常温、凝露条件下，复合气相缓蚀剂对碳钢依然具备出色的缓蚀能力。

(4) 电化学试验表明复合气相缓蚀剂主要抑制了碳钢的阳极溶解反应，是一种阳极型缓蚀剂。随着缓蚀剂浓度和碳钢浸泡时间的增加，缓蚀剂对碳钢试样的缓蚀性能更好。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/597140150040006045>