

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 对 1Cr18Ni9Ti 的协同缓蚀作用

罗源军¹, 罗源兵², 刘波¹, 吕太勇¹, 张建新¹

(1. 中昊晨光化工研究院有限公司, 四川 富顺 643201; 2. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045)

摘要: **目的** 研究硝酸锌、钼酸钠及三聚磷酸钠之间的协同缓蚀作用机理,使其在性能上实现互补。**方法** 以酸性高锰酸钾溶液为基础,通过极化曲线和失重法实验,研究3种缓蚀剂对1Cr18Ni9Ti奥氏体不锈钢的协同缓蚀作用。**结果** 硝酸锌和三聚磷酸钠以抑制不锈钢的阴极反应为主,钼酸钠则主要抑制不锈钢的阳极反应。硝酸锌与钼酸钠表现出明显的拮抗作用,导致缓蚀效果变差。只有当三聚磷酸钠加入后,三者之间才表现出了良好的协同作用,使总的缓蚀性能达到最优,复配后的缓蚀效率可以达到90%以上。**结论** 硝酸锌、钼酸钠及三聚磷酸钠之间存在良好的协同缓蚀作用,可以明显降低1Cr18Ni9Ti不锈钢在酸性高锰酸钾溶液中腐蚀速率,从而延长设备的使用寿命。

关键词: 1Cr18Ni9Ti 不锈钢; 硝酸锌; 钼酸钠; 三聚磷酸钠; 协同缓蚀; 极化曲线

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)09-0127-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.09.021

Synergistic Inhibition Effect of Zinc Nitrate, Sodium Molybdate and Tripolyphosphate on Corrosion of 1Cr18Ni9Ti Stainless Steel

LUO Yuan-jun¹, LUO Yuan-bing², LIU Bo¹, LYU Tai-yong¹, ZHANG Jian-xin¹

(1. Zhonghao Chengguang Research Institute of Chemical Industry, Fushun 643201, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the synergistic inhibition effect of zinc nitrate, sodium molybdate and tripolyphosphate and make the property of these inhibitors to complement each other. **Methods** Based on acidic potassium permanganate solution, the synergistic inhibitive effect of zinc nitrate, sodium molybdate and tripolyphosphate on corrosion of 1Cr18Ni9Ti stainless steel was investigated by means of polarization curve and weight loss method. **Results** Zinc nitrate and tripolyphosphate could mainly inhibit the cathodic process of 1Cr18Ni9Ti stainless steel, while sodium molybdate mainly suppressed its anodic reaction. Since zinc nitrate and sodium molybdate had significantly antagonism with each other, the effectiveness of corrosion inhibition became poor. These three corrosion inhibitors exhibited a good synergistic effect after tripolyphosphate was added, which lead to the optimal performance of the overall effectiveness of inhibitors and the efficiency of corrosion inhibitor could reach higher than 90%. **Conclusion** There was a good synergistic effect among zinc nitrate, sodium molybdate and tripolyphosphate in corrosion inhibition of metals.

收稿日期: 2015-05-05; 修订日期: 2015-06-01

Received: 2015-05-05; Revised: 2015-06-01

作者简介: 罗源军(1986—),男,湖南人,工学硕士,工程师,主要从事精细化工等方面的研究。

Biography: LUO Yuan-jun(1986—), Male, from Hunan, Master of engineering, Engineer, Research focus: fine chemicals.

The corrosion rate of 1Cr18Ni9Ti stainless steel could be significantly reduced in acidic potassium permanganate solution and the life of the equipment could be extended.

KEY WORDS: 1Cr18Ni9Ti stainless steel; zinc nitrate; sodium molybdate; tripolyphosphate; synergistic corrosion inhibition; polarization curve

对硝基苯甲酸是非常重要的化工中间体,一般以甲苯硝化制取对硝基甲苯,随后氧化制得对硝基苯甲酸。其中高锰酸钾氧化法因反应条件温和,反应时间短及操作较为方便,被广泛应用。由于酸性条件下高锰酸钾的氧化活性最强,因而对硝基苯甲酸的收率也最高;在中性或者碱性条件下,高锰酸钾氧化活性往往不足,常常导致收率不理想^[1-2]。由于酸性高锰酸钾氧化工艺对设备腐蚀严重,并伴有严重的晶间等局部腐蚀现象,导致不锈钢反应釜内壁因过度腐蚀而穿孔。通常在反应体系中添加不与反应物反应的缓蚀剂作为控制腐蚀的方法简单易行,被广泛采用^[3]。由于酸性高锰酸钾是一种氧化性非常强的溶液,对多数有机物缓蚀剂均具有强烈的破坏作用,其分解产物有时甚至是有害的,往往有加剧腐蚀的作用,导致缓蚀剂的缓蚀效果不理想。为防止其发生氧化分解,近年来,缓蚀剂的研究以具有较强的稳定性的无机化合物为主。其中,钼酸钠缓蚀性能好,具有耐高温的特点,但价格贵,单独使用剂量较大;磷酸盐缓蚀率高、所需剂量小、成本低,但聚磷酸盐高温下易分解为正磷酸根并形成磷酸钙沉淀;另外,锌盐作为最常用的阴极型缓蚀剂,成膜迅速,但这种膜不耐久,不能单独使用,但和其他缓蚀剂使用时,能加速这些缓蚀剂的成膜作用,又能使这些缓蚀剂所形成的膜具有耐久性^[4-5]。为了尽量减少单一缓蚀剂的缺点,充分发挥其良好的缓蚀性能及协同作用,使其在性能上互补,本文以 1Cr18Ni9Ti 不锈钢为主要实验用材,对硝酸锌、钼酸钠及三聚磷酸钠的协同缓蚀作用进行分析和探讨,为酸性高锰酸钾氧化过程中腐蚀的可控性提供一定的理论指导。

1 实验

试样为 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢,尺寸为 50 mm×25 mm×3 mm(失重法)与 10 mm×10 mm×3 mm(电化学法)。其中,电化学分析所用试样先锡钎焊铜线,后用环氧树脂封装制成工作面积约 1 cm² 的研究电极。实验开始前,先将制备好的试样用 SiC 金相砂纸逐级打磨到 800#至表面光亮为止,然后用乙醇与丙酮的混合液(体积比为 1:1)除油,吹干备用。

极化曲线测试在 30 ℃ 下进行,采用美国普林斯顿公司生产的 PARSTAT2273 电化学工作站。测试采用标准的三电极测量体系,工作电极为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢,辅助电极、参比电极分别为铂电极和饱和甘汞电极,测试介质均为酸性高锰酸钾溶液^[6](3% HNO₃ + 0.2% KMnO₄, 3% 和 0.2% 为摩尔分数)。测量极化曲线的扫描速度为 1 mV/s,扫描范围为 -250 ~ +250 mV(相对于自腐蚀电位)。运用塔菲尔直线外推法求得对应的腐蚀电流密度,利用式(1)计算缓蚀率 η 。

$$\eta = \frac{J_{\text{corr}}^0 - J_{\text{corr}}}{J_{\text{corr}}^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: J_{corr}^0 为空白溶液的腐蚀电流密度, J_{corr} 为加入缓蚀剂后溶液中的腐蚀电流密度。

将 3 个平行试样放入酸性高锰酸钾溶液中进行化学浸泡,保持腐蚀介质的体积与待测试样的表面积比不小于 20:1,并利用恒温水浴锅对溶液进行控温。浸泡 12 h 后,取出试样,在超声波清洗器中用乙醇与丙酮的混合液洗净,吹干称量,用式(2)~(3)分别计算腐蚀速率 v 和 η 。

$$v = \frac{m_0 - m_1}{St} \quad (2)$$

式中: m_0, m_1 分别为初始质量及腐蚀后的质量,g; S 为面积,m²; t 为时间,h。

$$\eta = \frac{v_0 - v}{v_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: v_0, v 分别为空白溶液与加入缓蚀剂后试样的腐蚀速率,g/(m²·h)。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀剂单独作用分析

30 ℃ 时,在酸性高锰酸钾溶液中添加不同质量浓度的硝酸锌、钼酸钠及三聚磷酸钠,得到相应体系的极化曲线如图 1、图 3 及图 5 所示。根据塔菲尔直线外推法分别对其进行拟合分析,求得相应的电化学参数见表 1、表 2 及表 3。缓蚀剂的缓蚀性能通过缓蚀率 η 进行表征,运用相应公式计算相应体系的缓蚀率,并对每种缓蚀剂的质量浓度与缓蚀率的关系作

图,如图 2、图 4 及图 6 所示。

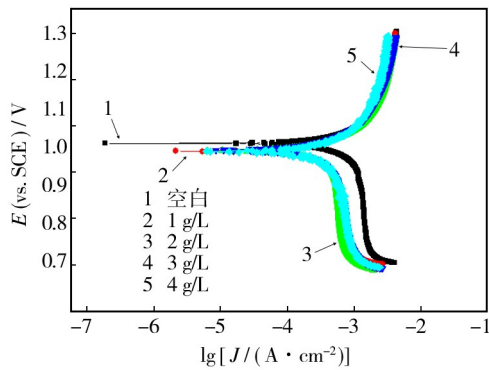


图 1 不锈钢在不同质量浓度的硝酸锌的酸性高锰酸钾溶液中的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves for stainless steel in acidic potassium permanganate decontamination with different concentrations of zinc nitrate

表 1 不锈钢在不同质量浓度硝酸锌的酸性高锰酸钾溶液中极化曲线的电化学参数

Tab. 1 Electrochemical parameters of polarization curves for the corrosion of stainless steel in acidic potassium permanganate decontamination with different concentrations of zinc nitrate

缓蚀剂用量 /(g · L ⁻¹)	E_{corr} /V	J_{corr} / ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	B_a /mV	B_c /mV	η /%
0	1.063	5258	1107	7077	—
1	1.046	945	302	1961	82.03
2	1.046	822	259	1874	84.37
3	1.048	816	138	4352	84.48
4	1.045	808	176	3638	84.63

由图 1 及表 1 可知,在添加了不同质量浓度的硝酸锌后,阳极极化曲线与空白溶液相比没有发生明显的改变,而阴极极化曲线确发生了明显的变化,向低电流密度方向移动,但当增大其质量浓度时,对不锈钢阴极极化曲线的影响比较微小,从图中可以看到不同质量浓度的阴极极化曲线甚至发生了部分重叠现象,表明硝酸锌主要抑制不锈钢的阴极反应。另外在一开始添加硝酸锌后,不锈钢的自腐蚀电位相对于空白试验负移,随后随硝酸锌浓度的增加,自腐蚀电位趋于稳定,也表明了硝酸锌是一种阴极型缓蚀剂。同时腐蚀电流密度(J_{corr})减小,说明硝酸锌对不锈钢在酸性高锰酸钾溶液中的腐蚀具有明显的抑制作用。

图 2 为硝酸锌质量浓度对不锈钢的缓蚀效率的影响,当质量浓度小于 1 g/L 时,缓蚀率随硝酸锌用

量的增加迅速提高,随后维持稳定;质量浓度超过 2 g/L 后,继续增大其质量浓度,对硝酸锌的缓蚀效果的增加影响较小。

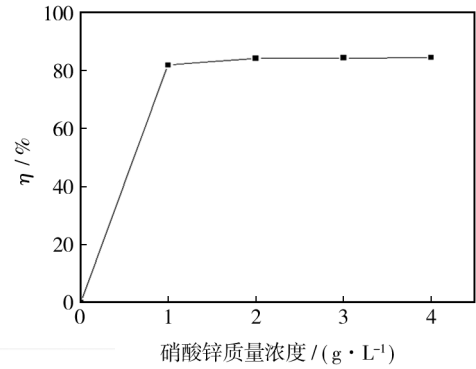


图 2 硝酸锌质量浓度与缓蚀效率的关系

Fig. 2 Relationship between concentration of zinc nitrate and corrosion inhibition efficiency

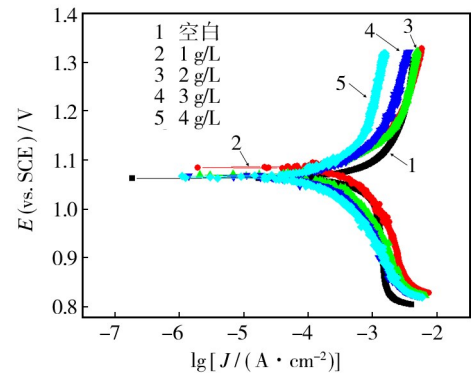


图 3 不锈钢在不同质量浓度的钼酸钠的酸性高锰酸钾溶液中的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves for stainless steel in acidic potassium permanganate decontamination with different concentrations of sodium molybdate

表 2 不锈钢在不同质量浓度的钼酸钠的酸性高锰酸钾溶液中极化曲线的电化学参数

Tab. 2 Electrochemical parameters of polarization curves for the corrosion of stainless steel in acidic potassium permanganate decontamination with different concentrations of sodium molybdate

缓蚀剂用量 /(g · L ⁻¹)	E_{corr} /V	J_{corr} / ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	B_a /mV	B_c /mV	η /%
0	1.063	5258	1107	7077	—
1	1.085	3210	557	1983	57.57
2	1.070	912	302	489	82.66
3	1.067	791	343	538	84.96
4	1.064	683	639	387	87.01

从图 3 及表 2 可见,不锈钢在添加了钼酸钠的酸性高锰酸钾溶液中,当钼酸钠质量浓度较低时,阴极极化曲线与阳极极化曲线对于空白溶液中的都没有发生比较明显的变化。随钼酸钠质量浓度的增加,阳极极化曲线开始向低电流密度方向移动,而对于阴极极化曲线虽然也向低电流密度方向移动,但其变化明显要小于阳极极化曲线,表明钼酸钠主要抑制不锈钢的阳极反应,同时也在一定程度上也抑制了不锈钢的阴极过程。另外还可以发现,不锈钢的自腐蚀电位在钼酸钠质量浓度较低时会有一定程度地提高,然后随钼酸钠质量浓度的持续增加开始下降并趋于稳定,接近其在空白溶液中的自腐蚀电位。同时,在实验的研究范围内,刚开始时添加一定的钼酸钠后,不锈钢的腐蚀电流密度明显减小,但当缓蚀剂质量浓度大于 2 g/L 时,其下降过程较开始时变化较为平缓,说明继续增大其质量浓度所获得的缓蚀效果有限。

图 4 为钼酸钠质量浓度对不锈钢的缓蚀效率的影响,当钼酸钠的质量浓度小于 2 g/L,缓蚀率随用量的增加迅速升高,其缓蚀效果十分明显。当使用量大于 2 g/L 后,缓蚀率变化不大,再增加缓蚀剂的质量浓度,对于提高不锈钢的缓蚀效果意义不大。

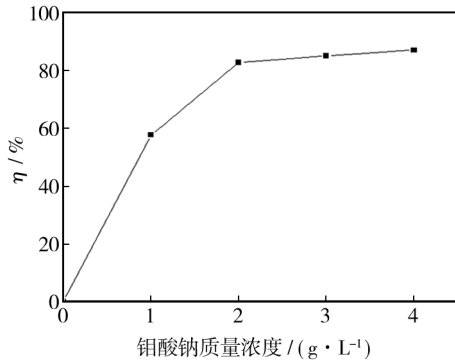


图 4 钼酸钠质量浓度与缓蚀率的关系

Fig. 4 Relationship between concentration of sodium molybdate and corrosion inhibition efficiency

由图 5 及表 3 可知,不锈钢在添加了三聚磷酸钠的酸性高锰酸钾溶液中,当三聚磷酸钠的质量浓度较低时,阳极极化曲线与空白溶液中的重合,没有发生明显的变化,而阴极极化曲线确向低电流密度方向移动,说明在质量浓度较低时,三聚磷酸钠抑制了不锈钢的阴极过程。继续增加缓蚀剂的质量浓度达到 0.4 g/L 时,阳极极化曲线与阴极极化曲线都明显向低电流密度方向移动,同时体系的自腐蚀电位发生了明显负移,缓蚀作用类型以阴极型为主。然而当缓蚀剂的

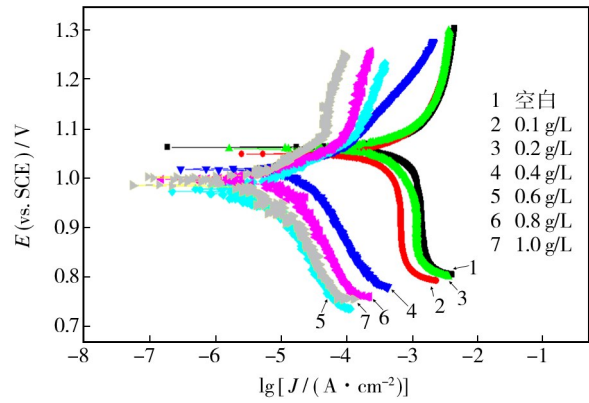


图 5 不锈钢在不同质量浓度的三聚磷酸钠的酸性高锰酸钾溶液中的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves for stainless steel in acidic potassium permanganate decontamination with different concentrations of sodium tripolyphosphate

表 3 不锈钢在不同质量浓度的三聚磷酸钠的酸性高锰酸钾溶液中极化曲线的电化学参数

Tab. 3 Electrochemical parameters of polarization curves for the corrosion of stainless steel in acidic potassium permanganate decontamination with different concentrations of sodium tripolyphosphate

缓蚀剂用量 /(g · L ⁻¹)	E_{corr} /V	J_{corr} /($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	B_a /mV	B_c /mV	η /%
0	1.063	5258	1107	7077	—
0.10	1.050	1076	293	3726	79.54
0.20	1.060	640	115	320	87.83
0.40	1.018	550	149	734	89.54
0.60	0.997	420	377	2943	92.01
0.80	0.998	350	286	603	93.34
1.00	1.002	314	194	237	94.03

质量浓度达到 0.8 g/L 及进一步增加时,极化曲线变化比较小,甚至发生了部分重叠,自腐蚀电位也维持在了一个相对比较稳定的电位。另外,在试验范围内,添加少量的三聚磷酸钠就会使腐蚀电流密度明显减小,说明三聚磷酸钠对不锈钢的腐蚀过程具有很好的抑制作用,同钼酸钠一样,继续增大其质量浓度,腐蚀电流密度下降幅度有限,说明其缓蚀剂的吸附已接近平衡,继续增大其缓蚀剂的质量浓度对于提高缓蚀效果已无意义。

图 6 为三聚磷酸钠对不锈钢的缓蚀效率与其质量浓度的关系曲线,从中可以清楚的看出,随着三聚磷酸钠质量浓度的增加,缓蚀率迅速增大,当达到最

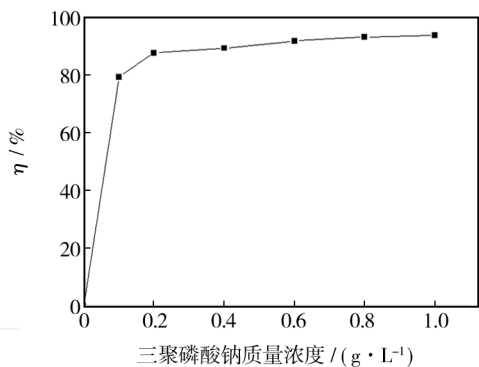


图 6 三聚磷酸钠质量浓度与缓蚀率的关系

Fig. 6 Relationship between concentration of sodium tripolyphosphate and corrosion inhibition efficiency

大值后基本维持不变,继续增加其质量浓度对于缓蚀效果的提高意义不大^[7-13]。

2.2 协同缓蚀作用分析

根据极化曲线测试所得的缓蚀剂用量,分别单独研究钼酸钠和三聚磷酸钠对不锈钢在酸性高锰酸钾溶液中的缓蚀作用情况,结果见表 4 和表 5。由表 4 可知不锈钢在钼酸钠质量浓度较低时,缓蚀率增加并不明显,当钼酸钠的质量浓度为 1 g/L 时,缓蚀率为 42.21%;当钼酸钠的质量浓度增加到 3 g/L 时,缓蚀率为 40.77%,基本维持稳定。后期随缓蚀剂钼酸钠质量浓度的持续增加,不锈钢的腐蚀速率逐渐降低,缓蚀率逐渐增大;当钼酸钠的质量浓度为 5 g/L 时,缓蚀率达到了 65.19%,可见要达到比较好的缓蚀效果,所需要的缓蚀剂相当高。由表 5 可知,当三聚磷酸钠添加量较低时,缓蚀率并不高,在缓蚀剂质量浓度达到 0.4 g/L 以后,缓蚀率数值逐渐趋于稳定,达到 80%,表明当其用量达到一定程度后,它的吸附覆盖度已经趋于平衡,继续增加用量对于提高缓蚀效果

表 4 钼酸钠对不锈钢的缓蚀作用的影响

Tab. 4 The effect of sodium molybdate on the corrosion inhibition of stainless steel

钼酸钠质量浓度 /(g·L ⁻¹)	钼酸盐体系	
	腐蚀速率/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)	缓蚀率 η/%
0	0.9569	—
1	0.5530	42.21
2	0.5472	42.82
3	0.5668	40.77
4	0.4103	57.12
5	0.3331	65.19

表 5 三聚磷酸钠对不锈钢的缓蚀率的影响

Tab. 5 The effect of tripolyphosphate on the corrosion inhibition of stainless steel

三聚磷酸钠质量 浓度/(g·L ⁻¹)	聚磷酸盐体系	
	腐蚀速率/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)	缓蚀率 η/%
0	0.9569	—
0.1	0.7164	25.13
0.2	0.4910	48.69
0.4	0.2186	77.16
0.6	0.1973	79.38
0.8	0.1888	80.27

意义不大。

表 6 是不同质量浓度的钼酸钠与硝酸锌对不锈钢的缓蚀作用情况。结果表明:1) 在未加入钼酸钠的酸性高锰酸钾去污液中,不锈钢的腐蚀速率随硝酸锌含量的增加,腐蚀速率减小,缓蚀率增大,但增大的幅度较小,当硝酸锌的质量浓度为 5 g/L 时,缓蚀率仅为 68.66%,较 3 g/L 时的 62.17% 增加并不十分明显;2) 在不同含量的钼酸钠的基础溶液中,缓蚀率依然随硝酸锌含量的增加,保持了增大的趋势,如当钼酸钠的质量浓度为 2 g/L 时,缓蚀率随硝酸锌质量浓度的增加从 12.11% 增大到 38.78%;3) 从表 4 中可以看出,单独的钼酸钠体系其缓蚀效果较好,缓蚀率均大于 40%,最高的时候甚至达到了 65%;在与硝酸锌联合使用后,缓蚀率较单独的钼酸钠体系或者单独

表 6 钼酸钠与硝酸锌对不锈钢的协同缓蚀作用

Tab. 6 The effect of sodium molybdate and zinc nitrate on the corrosion inhibition of stainless steel

钼酸钠质量 浓度/(g·L ⁻¹)	硝酸锌质量 浓度/(g·L ⁻¹)	腐蚀速率/ (g·m ⁻² ·h ⁻¹)	缓蚀率 η/%
0	1	0.4450	53.50
	3	0.3620	62.17
	5	0.2999	68.66
2	1	0.8410	12.11
	3	0.7128	25.51
	5	0.5858	38.78
4	1	0.7884	17.61
	3	0.7766	18.84
	5	0.7486	21.77
6	1	0.9400	1.77
	3	0.8557	10.58
	5	0.7936	17.07

的硝酸锌体系均发生了比较明显的减小,尤其在钼酸钠含量较高时,减小的幅度更加明显,当钼酸钠的质量浓度为 6 g/L 时,引入硝酸锌使缓蚀率降至 1.77%,说明锌盐的引入,在无其他缓蚀剂存在的情况下,对钼酸钠的缓蚀无促进作用,甚至影响了各自的缓蚀效果。

表 7 是钼酸钠与硝酸锌、三聚磷酸钠对不锈钢的缓蚀作用情况,在 5 g/L 的钼酸钠基础溶液中,随着硝酸锌含量的增加,三元复配缓蚀剂对不锈钢的缓蚀率逐渐增大,当硝酸锌质量浓度达到 4 g/L 后,无论是 50 mg/L 的三聚磷酸钠还是 100 mg/L 的三聚磷酸钠,缓蚀率都开始下降。在少量三聚磷酸钠存在的情况下,复配缓蚀剂的缓蚀性能存在临界值效应。另外,硝酸锌、钼酸钠及三聚磷酸钠分别单独作用下的缓蚀率 68.66%,65.19%,80.27% 都小于复配下的 93.41%,也印证了三者之间有着良好的协同作用,使其复配后的缓蚀效率提高。这与文献^[12]报道的聚磷酸盐与钼酸钠存在协同缓蚀效应的观点相一致。另外,文献^[16]也提到锌离子成膜快速,聚磷酸盐成膜持久,将两者复适用,也具有比较好的协同缓蚀效果,两方面的作用导致复配缓蚀剂的缓蚀效果要远大于单组分的缓蚀作用^[14-18]。

表 7 钼酸钠、硝酸锌与三聚磷酸钠对不锈钢的协同缓蚀作用
Tab.7 The synergistic corrosion inhibition effect of sodium molybdate, zinc nitrate and sodium triphosphate

硝酸锌质量 浓度/(g·L ⁻¹)	三聚磷酸钠质量 浓度/(mg·L ⁻¹)	腐蚀速率/ (g·m ⁻² ·h ⁻¹)	缓蚀率 η/%
0	50	0.8279	13.48
	100	0.6971	27.15
2	50	0.2135	77.69
	100	0.1405	85.32
4	50	0.2020	78.89
	100	0.0631	93.41
6	50	0.5270	44.93
	100	0.3711	61.22
8	50	0.6756	29.40
	100	0.4504	52.93

注:混合溶液中钼酸钠的质量浓度为 5 g/L。

2.3 作用机理

缓蚀剂的作用是在金属基材表面与酸之间形成

一层隔离物质,对于这些隔离物质来说,沉淀型缓蚀剂与氧化型缓蚀剂所形成的隔离物质相对稳定,一旦形成则不易脱落;吸附型缓蚀剂所形成的隔离物质较前面两种缓蚀剂是不稳定的,条件变化较大时,很容易导致其从吸附表面脱附^[19]。据此,本文对复合缓蚀剂的缓蚀作用提出以下机理。

钼酸钠是一种弱氧化性的无机盐,单独使用时可以与不锈钢表面反应,形成一层 Fe-MoO₄-Fe₂O₃ 的表面钝化膜,因而屏蔽了酸液与金属基材表面的接触。从极化曲线测试结果也可以发现,钼酸钠的加入也有有效地抑制了不锈钢表面的腐蚀过程。然而,这层表面膜并不十分致密,仍存在一些微孔等缺陷。硝酸锌作为一种阴极沉淀型缓蚀剂,在酸性高锰酸钾溶液中,由于不锈钢的阴极反应所产生的 OH⁻使微阴极区的 pH 值升高,形成了锌的氢氧化物并沉积到金属表面,起到了较好的缓蚀作用^[20-22]。三聚磷酸钠中的磷原子是以 sp³ 轨道杂化成键,呈四面体的分子结构,同时磷上还含有 3d 的空轨道,可以同金属离子进行配位反应形成多核络合物。随着腐蚀过程的进行,腐蚀介质在界面上积累到一定程度时,三聚磷酸根离子便与腐蚀产物如 Fe³⁺ 进行螯合,继而形成一层致密的保护膜,从而阻碍了酸液等腐蚀介质对不锈钢的进一步腐蚀,另外一部分 MoO₄²⁻ 和 PO₄³⁻ 渗透进入发生晶间腐蚀的酸性环境中,形成磷钼杂多酸根离子被吸附在膜中,使膜带有部分负电荷并与 Fe²⁺ 反应生成不溶性的沉积物覆盖在不锈钢表面,继而抑制了晶间腐蚀的发生;同时,聚磷酸盐和锌盐复合使用,锌离子成膜快速,聚磷酸盐成膜持久,进一步提高了缓蚀效果。因此,复配缓蚀剂的缓蚀效果要优于任一单组份的缓蚀效果,所形成的保护膜表面覆盖度及吸附牢固程度也较单一组分的大,发生明显的重叠吸附,从而有效提高了缓蚀效果^[23-24]。

3 结论

硝酸锌和三聚磷酸钠主要抑制不锈钢的阴极反应,缓蚀作用类型以阴极型为主,而钼酸钠主要抑制不锈钢的阳极反应。另外,单独的钼酸钠体系,锌盐的引入,对钼酸钠的缓蚀无促进作用,甚至影响了各自的缓蚀效果。只有在少量三聚磷酸钠存在的情况下,总的缓蚀性能才能达到最优,并且三者之间存在着临界值效应,有着良好的协同作用,使其复配后的缓蚀效率达到 90% 以上。

参考文献

- [1] 余远斌, 张燕慧. 对硝基甲苯氧化制备对硝基苯甲酸[J]. 现代化工, 1996, (12): 18—21.
- SHE Yuan-bin, ZHANG Yan-hui. Preparation of p-nitrobenzoic Acid by Oxidation of p-nitrotoluene[J]. Modern Chemical Industry, 1996, (12): 18—21.
- [2] 邵啸, 刘显明. KMnO_4 氧化相转移催化合成对硝基苯甲酸[J]. 化工技术与开发, 2013, 42(7): 27—32.
- SHAO Xiao, LIU Xian-ming. Synthesis of p-Nitrobenzoic Acid by KMnO_4 as Oxidant in Presence of Phase Transfer Catalyst PEG[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2013, 42(7): 27—32.
- [3] 张鹏, 罗源军, 龚敏, 等. 不锈钢在酸性高锰酸钾去污水中的缓蚀剂研究[J]. 表面技术, 2012, 41(2): 8—11.
- ZHANG Peng, LUO Yuan-jun, GONG Min, et al. Study on Corrosion Inhibitors of Stainless Steel in Acid Potassium Permanganate Decontamination[J]. Surface Technology, 2012, 41(2): 8—11.
- [4] 郭良生, 黄霓裳, 余兴增. 钼酸钠-磷酸盐对碳钢的协同缓蚀作用机理[J]. 材料保护, 2000, 33(2): 39—40.
- GUO Liang-sheng, HUANG Ni-shang, YU Xing-zeng. Synergistic Effect and Inhibition Mechanism of Molybdate-phosphate for Carbon Steel[J]. Journal of Materials Protection, 2000, 33(2): 39—40.
- [5] 李春颖. 氢氧化钠介质中铝缓蚀剂的研制[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2007.
- LI Chun-yin. Preparation of Corrosion Inhibitor for Aluminium in Sodium Hydroxide Solution[D]: Dalian: Liaoning Normal University, 2007.
- [6] 汪建红, 王碧, 付孝锦. 高锰酸钾法制备对硝基苯甲酸[J]. 内江师范学院学报, 2009, 24(6): 37—39.
- WANG Jian-hong, WANG Bi, FU Xiao-jin. Preparation of the p-nitrobenzoic Acid by the Potassium Permanganate Method[J]. Journal of Neijiang Normal University, 2009, 24(6): 37—39.
- [7] HU Jun-ying, HUANG Dao-bing, SONG Guang-Ling, et al. The Synergistic Inhibition Effect of Organic Silicate and Inorganic Zn Salt on Corrosion of Mg-10Gd-3Y Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science, 2011, 53(12): 4093—4101.
- [8] QU Qing, LI Lei, JIANG Shuan. Effect of Sodium Molybdate on the Corrosion Behavior of Cold Rolled Steel in Peracetic Acid Solution[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(5): 569—576.
- [9] LATA S, CHAUDHARY R S. Some Triphosphates as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 3% NaCl Solution[J]. Indian Journal of Chemical Technology, 2008, 15(4): 364—374.
- [10] 成雷, 田丰, 杨文忠. Ce(III) 盐与葡萄糖酸钠在 3.5% NaCl 溶液中对碳钢的缓蚀作用[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2010, 32(6): 16—20.
- CHENG Lei, TIAN Feng, YANG Wen-zhong. Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Rare Earths Cerium(III) and Sodium Gluconic in 3.5% NaCl Solution[J]. Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition), 2010, 32(6): 16—20.
- [11] 王成, 王福会. 钼酸铵复合缓蚀剂对 LY12 铝合金的缓蚀作用[J]. 全面腐蚀控制, 2002, 16(5): 1—2.
- WANG Cheng, WANG Fu-hui. Corrosion Inhibition of Compounded Molybdate for LY12 Aluminum Alloy[J]. Total Corrosion Control, 2002, 16(5): 1—2.
- [12] 李宇春, 龚洵洁, 彭珂如, 等. 钼酸盐系列缓蚀剂在中性介质对 A20 碳钢缓蚀的极化曲线研究[J]. 工业水处理, 2001, 21(7): 28—37.
- LI Yu-chun, GONG Xun-jie, PENG Ke-ru, et al. Polarization Curve Study of Molybdate Inhibitor to A20 Carbon Steel in Neutral Environment[J]. Industrial Water Treatment, 2001, 21(7): 28—37.
- [13] 马涛, 张贵才, 葛际江, 等. 改性咪唑啉与烷基磷酸酯用作缓蚀剂的协同效应[J]. 石油学报(石油加工), 2007, 23(5): 61—65.
- MA Tao, ZHANG Gui-cai, GE Ji-jiang, et al. The Synergistic Effect of Modified Imidazoline Compound and Alkyl-phosphate Ester as Corrosion Inhibitors[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2007, 23(5): 61—65.
- [14] MOSTAFA H, WAHDAN M H. The Synergistic Inhibition Effect and Thermodynamic Properties of 2-mercapto-benzimidazol and Some Selected Caution as a Mixed Inhibitor for Pickling of Mild Steel in Acid Solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 1997, 49: 135—140.
- [15] MOUDGIL H K, YADAV S, CHAUDHARY R S, et al. Synergistic Effect of Some Antiscalants as Corrosion Inhibitor for Industrial Cooling Water System[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(8): 1339—1347.
- [16] 龚敏, 余祖孝, 陈琳. 金属腐蚀理论及腐蚀控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- GONG Ming, YU Zu-xiao, CHEN Lin. Theory of Metal Corrosion and Corrosion Control[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2009.
- [17] 唐永明, 杨文忠, 俞斌. 钨酸盐在高氯离子溶液中的协同作用研究[J]. 南京化工大学学报(自然科学版), 2001, 23: 64—66.
- TANG Yong-ming, YANG Wen-zhong, YU Bin. Study on Synergistic Effects of Molybdate[J]. Journal of Nanjing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2001, 23: 64—66.

- Structure and Bonding Strength of TiN Coatings by Cathode Ion Plating[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(1): 164—168.
- [8] 张帅拓, 丁龙先, 张钧, 等. TiN/TiCrN/TiCrAlN 复合薄膜膜基结合力测定与分析[J]. 真空, 2015, 52(3): 18—21. ZHANG Shi-tuo, DING Long-sheng, ZHANG Jun, et al. The Measurement and Analysis of Film-substrate Interfacial Adhesion Strength of TiN/TiCrN/TiCrAlN Multifilm[J]. Vacuum, 2015, 52(3): 18—21.
- [9] 朱强, 袁峰, 秦东晨. 基于划痕曲线模糊特征分析方法确定硬质薄膜临界载荷[J]. 机械强度, 2009, 31(6): 1015—1018. ZHU Qiang, YUAN Feng, QIN Dong-chen. Critical Load Determination for Hard Films Based on Fuzzy Feature Analysis of Scratching Curve[J]. Journal of Mechanical Strength, 2009, 31(6): 1015—1018.
- [10] 李建国, 胡文军. 金刚石涂层基体间结合力的测定[J]. 中国测试, 2012, 38(2): 13—17. LI Jian-guo, HU Wen-jun. Measurement of Adhesion between Diamond Film and Substrate[J]. China Measurement Test, 2012, 38(2): 13—17.
- [11] 付涛, 王长鹏, 候斌. 表面纳米化对 304 不锈钢/CrN 薄膜力学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2010, 23(5): 64—67. FU Tao, WANG Chang-peng, HOU Bin. Effects of Surface Nano-crystallization on Mechanical Properties of 304 Stainless Steel/CrN Film[J]. China Surface Engineering, 2010, 23(5): 64—67.
- [12] LIN J S, ZHOU Y. Can Scratch Tests Give Fracture Toughness[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2013, 109: 161—168.
- [13] 孔德军, 周朝政. 划痕法表征 TD 处理制备的 VC 涂层界面结合强度[J]. 航空学报, 2012, 33(2): 362—368. KONG De-jun, ZHOU Chao-zheng. Token of Interfacial Bonding Strength for VC Coating Prepared by TD Process with Scratching[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2012, 33(2): 362—368.
- [14] SOUSA F J, TRIDAPALLI D, PEREIRA M, et al. Evaluation of Measurement Uncertainties for a Scratching Tester[J]. Measurement, 2006, 39(7): 594—604.
- [15] 唐武, 邓龙江, 徐可为. 金属薄膜结合性能的评价方法研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(8): 1412—1415. TANG Wu, DENG Long-jiang, XU Ke-wei. Evaluation Methods on Adhesion Property of Metallic Films[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(8): 1412—1415.
- [16] 丁旺, 钱闯, 陈耀东. 涂层与基体间结合力的检测与评定方法[J]. 现代车用动力, 2014, 156(4): 55—58. DING Wang, QIAN Chuang, CHEN Yao-dong. Methods of Measurement and Evaluation of Adhesion Force Between Film and Base Body[J]. Modern Vehicle Power, 2014, 156(4): 55—58.
- [17] BARLETTA M, GISARIO A, RUBINO G, et al. Influence of Scratch Load and Speed in Scratch Tests of Bilayer Powder Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 64(2/3): 247—258.
- (上接第 133 页)
- [18] 黄琳, 余想娥, 汪万强. 钨酸钠及其复配缓蚀剂在模拟海水中对碳钢的缓蚀性能[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 25—29. HANG Ling, XU Xiang-e, WANG Wan-qiang. Corrosion Inhibition Performances of Sodium Tungstate and Its Composite for Carbon Steel in Simulated Seawater[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 25—29.
- [19] 汤兵, 陈欣义. 酸洗过程中的缓蚀剂[J]. 清洗世界, 2006, 22(2): 22—28. TANG Bing, CHEN Xin-yi. Study of Corrosion Inhibitors in Acid Pickling[J]. Cleaning World, 2006, 22(2): 22—28.
- [20] THANGAM Y Y, KALANITHI M, ANBARASI C M, et al. Inhibition of Corrosion of Carbon Steel in a Dam Water by Sodium Molybdate-Zn²⁺ System[J]. The Arabian Journal for Science and Engineering, 2009, 34(2C): 49—60.
- [21] 王晓伟, 周柏青, 李芹. 循环冷却水处理中钼酸盐的无机协同缓蚀剂[J]. 工业用水与废水, 2002, 33(6): 19—21. WANG Xiao-wei, ZHOU Bo-qing, LI Qin. Synergistic Inorganic Corrosion Inhibitors of Molybdate for Cooling Water Treatment[J]. Industrial Water & Wastewater, 2002, 33(6): 19—21.
- [22] 田清波, 景财年, 孟翠竹, 等. 钼酸盐缓蚀剂对混凝土中钢筋的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(4): 152—153. TIAN Qing-bo, JING Cai-nian, MENG Cui-zhu, et al. Anticorrosive Effects of Composite Molybdenate Inhibitors on Reinforcing Steel[J]. Corrosion and Protection, 2005, 26(4): 152—153.
- [23] JUNICHI N, RYUJI T, NAOKO T, et al. Adsorption Behavior of Polyphosphate-zinc Inhibitor for Cooling Systems[J]. Journal of the Surface Finishing Society of Japan, 2000, 51(9): 945—950.
- [24] 赵丽娜. 氟硼酸介质中铝缓蚀剂的研制[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2003. ZHAO Li-na. Preparation of Corrosion Inhibitor for Aluminium in Fluoboric Acid Solution[D]. Dalian: Liaoning Normal University, 2003.