

超分子缓蚀剂在冷凝水管线钢表面的组装机理

樊保民¹, 郝华², 杨彪¹, 马震¹, 冯云皓¹

(1. 北京工商大学, 北京 100048; 2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘要: **目的** 探究十八胺超分子缓蚀剂 (HPDA) 在蒸汽冷凝水中对碳钢的缓蚀效应, 明晰其在冷凝水管线钢表面的组装机理。**方法** 采用动态失重 (旋转挂片) 法、电化学测试与表面微观形貌观察, 分析 HPDA 在 40 °C 冷凝水中对 20# 钢的缓蚀效应, 并通过 X-射线光电子能谱与静态接触角变化, 明确 HPDA 在 20# 钢表面的缓蚀组装机理。**结果** 动态失重结果表明, HPDA 可有效减缓 20# 钢在冷凝水中的腐蚀, 随添加浓度的升高, 腐蚀速率下降, 缓蚀率上升; 当添加 100 mg/L HPDA, 浸泡 72 h 后, 缓蚀率达到 94.11%; 同时, 在同一添加浓度 (100 mg/L) 下浸泡约 60 h 后, 缓蚀率开始趋于平稳。动电位扫描研究表明, HPDA 可同时抑制 20# 钢在冷凝水中腐蚀反应的阳极与阴极过程并减小腐蚀电流密度, 有效减缓腐蚀, 且随添加浓度的增加, 缓蚀效果增强, 属于阳极抑制为主的混合型缓蚀剂。电化学阻抗谱研究表明, 20# 钢在冷凝水中的腐蚀仅受电荷转移控制, 添加 HPDA 不改变腐蚀机理, 但可显著增大极化阻抗以减缓腐蚀。表面形貌分析显示, 加入 HPDA 后, 20# 钢试样表面未发现明显的腐蚀迹象, 且粗糙度接近新打磨试样。同时, 经 HPDA 处理后的 20# 钢试样表面呈现疏水特征, 且未检测到主体化合物 (羟丙基- β -环糊精) 的相关价键信息, 说明仅有客体十八胺分子在碳钢表面组装成膜。**结论** HPDA 可有效减缓 20# 钢在冷凝水中的腐蚀, 通过“释放”客体十八胺分子并使其在碳钢表面有序组装形成疏水膜来发挥缓蚀作用。

关键词: 十八胺; 羟丙基- β -环糊精; 蒸汽冷凝水; 碳钢; 超分子化学; 缓蚀组装

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0022-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.003

Assembly Mechanism of a Supramolecular Corrosion Inhibitor on the Condensate Pipeline Steel

FAN Bao-min¹, HAO Hua², YANG Biao¹, MA Zhen¹, FENG Yun-hao¹

(1. Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

ABSTRACT: The work aims to clarify the corrosion inhibition effect of a supramolecular complex (HPDA) (based on octadecylamine (ODA) and hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP- β -CD)) on 20# mild steel in the condensate water, and illuminate the assembly mechanism on the pipeline steel. The inhibition effect of HPDA on 20# mild steel in the condensate water was evaluated through dynamic weight loss, electrochemical tests and surface morphology observation. In addition, X-ray photoelectron spectrometry (XPS) and static contact angles were applied to define the assembly mechanism of corrosion inhibition of HPDA

收稿日期: 2018-02-11; 修订日期: 2018-05-22

Received: 2018-02-11; Revised: 2018-05-22

基金项目: 国家自然科学基金 (21606005, 51473007); 北京市教委科技计划一般项目 (SQKM201710011001)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (21606005, 51473007) and Science and Technology Development Project of Beijing Municipal Commission of Education (SQKM201710011001)

作者简介: 樊保民 (1986—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面防护技术。邮箱: fanbaomin@btbu.edu.cn

Biography: FAN Bao-min (1986—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface protection. E-mail: fanbaomin@btbu.edu.cn

on the pipeline steel. According to the results of dynamic weight loss, the corrosion process of 20# mild steel in the condensate water could be effectively retarded in the presence of HPDA. As the concentration of HPDA increased, the corrosion rate of 20# mild steel decreased along with the increased inhibition efficiency (η , %). The value of η could reach 94.11% after 72 h immersion in the condensate water at 40 °C with 100 mg/L HPDA. Besides, the value of η tended to be constant after 60 h immersion in the same concentration. From the results of potentiodynamic polarization, both the anodic and cathodic processes for the corrosion of 20# mild steel in the condensate water were inhibited in the presence of HPDA. The corrosion current was also reduced significantly after HPDA was added. HPDA could effectively inhibit the corrosion and the corrosion inhibition effects could increase with the increase of concentration of added HPDA. HPDA was a kind of mixed corrosion inhibitor focusing on anodic process. From the electrochemical impedance spectroscopy, the corrosion of 20# mild steel in the condensate water was controlled by charge transfer process and was hardly altered by the addition of HPDA; but the polarization resistance could be hugely enhanced in the presence of HPDA. The analysis of surface morphology showed that no obvious corrosion was observed in the sample of 20# mild steel after HPDA was added and the roughness closed to the newly polished sample. The surface of 20# mild steel in the presence of HPDA showed hydrophobic characteristics, but no valence linkage of host compound (Hydroxypropyl-beta-cyclodextrin) was detected, which indicated that only guest molecules (ODA) was assembled on the steel surface. The corrosion of 20# mild steel in the condensate water can be inhibited effectively by HPDA which can release guest molecules (ODA) and assemble the molecules to hydrophobic membrane on the mild steel surface to provide corrosion inhibition.

KEY WORDS: octadecylamine; hydroxypropyl- β -cyclodextrin; condensate water; mild steel; supramolecular chemistry; inhibition; self-assembly

冷凝水是热力生产过程中做功后的蒸汽冷却形成的品质较高的工业废水。理论上, 冷凝水应是污染物含量极少的软化水。然而, 在实际运行工艺中, 外界 CO_2 和 O_2 的溶解, 以及部分锅炉水处理剂 (NaHCO_3 、 NaCO_3 等) 的受热分解, 均会导致冷凝水呈现弱酸性 ($\text{pH} \approx 5.5$, 25 °C) [1]。此外, 冷凝水普遍具有较高温度 (>40 °C), 这种高温酸性废水会对输运管线造成严重的电化学腐蚀。腐蚀产物进入冷凝水, 会使水中的铁含量超标, 进一步增进冷凝水对管线钢的腐蚀倾向。为回收蒸汽冷凝水以节约资源, 需要进行包括电磁除铁、除油等工序在内的精制环节 [2]。然而, 冷凝水精制并未消除其对管线钢的腐蚀倾向。使用缓蚀剂具有效率高、成本低、操作简便等优点, 是减缓金属腐蚀最有效的方法之一 [3]。十八胺 (ODA) 在气相条件下可化学吸附于碳钢表面, 形成一层致密疏水膜, 以阻隔腐蚀介质对金属的侵蚀 [4]。同时, ODA 具有良好耐热性, 分解温度高于 450 °C, 也常被用作热力设备的停用保护剂 [5]。然而, ODA 分子具有较长低极性烷基链, 在水中的溶解分散性不佳, 难以在如气相的环境下发挥对碳钢的保护作用。

近年来, 超分子化学及其分子组装技术日益发展, 在分子科学、生物医药、环境保护、分离纯化等诸多方面备受青睐, 并形成对应的交叉研究领域 [6]。鉴于分子自组装理论提供了按设定方式修饰金属表面的新途径, 其在腐蚀与防护领域也受到广泛关注。例如, Yang 等 [7] 结合交替浸渍与水热法在 6061 铝合金表面形成石墨烯/二氧化锡自组装复合膜, 在强酸性溶液中可高效保护金属基底。Yu 等 [8] 在无水乙醇中于纯铜表面形成 α -氨基吡啶衍生物自组装膜及其与

十二硫醇的混合组装膜, 并通过交变电流增强自组装膜的致密度与稳定性, 以高效保护金属。张大全等 [9-10] 在铜电极表面先形成半胱氨酸自组装膜, 而后经荧光剂修饰构筑出具有荧光特性的双层混合缓蚀组装膜, 该混合自组装膜的荧光特性可随膜层的破损与修复发生周期性变化。本课题组根据分子识别与自组装理论, 以羟丙基- β -环糊精 (HP- β -CD) 为主体, ODA 为客体, 制备出具有超分子结构的缓蚀剂 (HPDA, 主客体化学计量比为 2 : 1), 该缓蚀剂有效增强了 ODA 在水中的溶解分散性, 其在冷凝水中对碳钢的缓蚀作用 [11-12] 得到初步验证。

本文基于前期研究成果, 采用动态失重法研究 HPDA 对 20# 钢的缓蚀效果及其与添加浓度、浸泡时间的关系, 结合表面微观形貌验证 HPDA 的缓蚀作用。通过动电位极化与电化学阻抗谱, 探究 HPDA 对碳钢的缓蚀机理。借助表面成分分析与浸润性特征, 明确 HPDA 在 20# 钢表面的作用行为与缓蚀组装机理, 研究结果可为蒸汽凝结水的净化与含能直接回用提供数据支持与理论指导。

1 试验

1.1 原材料与试剂

十八胺 (ODA), 分析纯, 萨恩化学技术 (上海) 有限公司; 羟丙基- β -环糊精 (HP- β -CD), 纯度 $>90\%$, 上海源叶生物科技有限公司; 无水乙醇、环氧丙烷、正己烷、丙酮, 分析纯, 北京化工厂。20# 碳钢标准腐蚀试片, 尺寸 50 mm \times 25 mm \times 2 mm, 北京精凯

达仪器有限公司, 化学成分(以质量分数计)为: C 0.24%, Si 0.18%, Mn 0.65%, S 0.02%, P 0.02%, Fe 余量。蒸汽冷凝水取自廊坊开发区耀邦热力有限公司, 依据 GB/T 6907—2005 中规定的方法, 采集并保存蒸汽冷凝水。去离子水, 实验室自制(电阻率为 $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 超分子缓蚀剂的制备

依据课题组前期研究成果^[11-12], 通过超细研磨构筑主、客体化学计量比为 2:1 的羟丙基- β -环糊精/十八胺超分子缓蚀剂(HPDA)。制备方法简述: 正己烷溶解适量 ODA 后, 与过量 HP- β -CD(超过 ODA 摩尔质量的 2 倍)混合均匀, 滴加去离子水, 形成糊状物, 置于 FEⅢ型组织研磨仪(上海净信科技有限公司) 40°C 下研磨 12 h, 取出, 使用环氧丙烷洗涤, 冷冻干燥后得到产物。

1.3 失重实验

使用丙酮擦拭 20#碳钢标准腐蚀试片进行脱脂, 并经 400、600、800、1000、2000 目耐水砂纸逐级十字打磨, 去离子水冲洗, 无水乙醇中超声 2 min, 氮气吹干, 准确测量尺寸与质量后, 置于硅胶密封的干燥器中待用。

参照 GB/T 18175—2014, 将处理后的试片浸入含不同浓度 HPDA 的冷凝水中, 采用旋转挂片法模拟流动冷凝水, 设定实验温度为 40°C (接近现场实际温度), 转速 75 r/min, 浸泡时间 72 h。每组实验设 3 组平行样以减小误差。通过式(1)计算 20#钢在冷凝水中的腐蚀速率(V , mm/a):

$$V = \frac{(m_0 - m_c) \times 8.76}{At\rho} \quad (1)$$

式中: m_0 为腐蚀前试片质量(kg); m_c 为腐蚀后试片质量(kg); A 为试片有效面积(m^2); t 为浸泡时间(h); ρ 为试片密度(kg/m^3)。

通过式(2)计算加入 HPDA 后, 其对 20#钢在冷凝水中的缓蚀率(η , %):

$$\eta = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: V_0 与 V_1 分别表示未添加与添加缓蚀剂后的试片腐蚀速率(mm/a)。

1.4 电化学表征

借助 Autolab PGSTART 302N 型电化学工作站(瑞士万通公司), 采用标准三电极体系进行电化学测试, 20#钢为工作电极(有效面积 1 cm^2), 饱和甘汞电极为参比电极, $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 铂网电极为辅助电极。使用耐水砂纸将工作电极逐级十字打磨至 2000 目, 丙酮擦拭脱脂, 无水乙醇超声清洗, 氮气吹干后置于待测溶液 30 min, 获取稳定开路电位后, 再进行电化

学测试。动电位极化曲线的扫描区间为 $-250 \sim 250 \text{ mV}$, 扫描速率为 1 mV/s 。在开路电位下进行电化学阻抗分析, 扫描频率范围为 $10 \text{ mHz} \sim 100 \text{ kHz}$, 激励信号幅值为 10 mV 。所有电化学测试均进行 3 组平行实验, 以保证良好的重现性。使用仪器附带的 Nova 2.1 软件计算并解析电化学极化与阻抗相关参数。

1.5 表面分析

利用 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本日立公司)进行表面微观形貌观察, 加速电压 15 kV , 探测电流约 700 nA 。借助 Dimension FastScan 型原子力显微镜(AFM, 德国布鲁克公司)获取不同条件下碳钢表面的粗糙度等信息。通过 ESCALab250Xi 型多功能光电子能谱仪(XPS, 美国赛默飞公司)对试样表面进行成分分析。使用 OCA20 型视频接触角测量仪(德国德菲公司), 测定经 HPDA 处理前后冷凝水在碳钢表面的接触角变化。

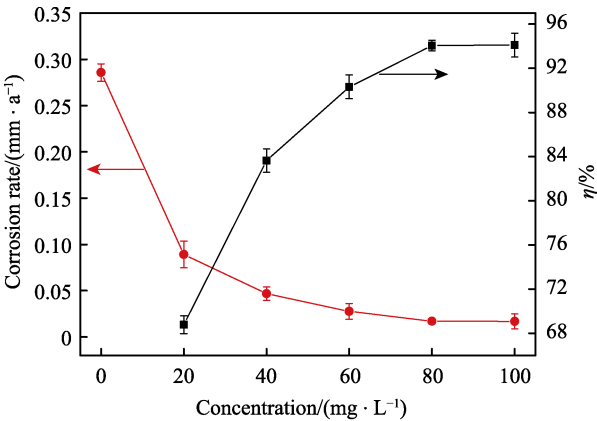
2 结果及分析

2.1 动态失重分析

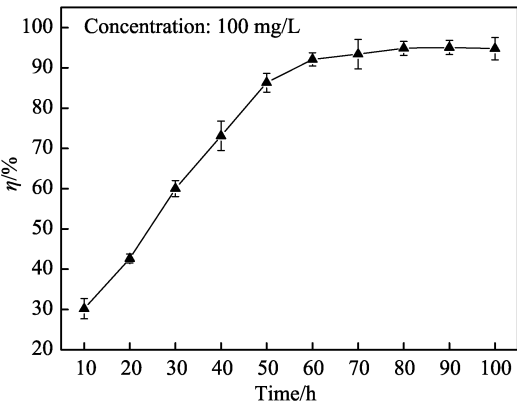
图 1 为 20#钢在 40°C 冷凝水中的失重分析结果。由图 1a 可知, 向冷凝水中加入 HPDA 可有效减缓试样的腐蚀速率, 增加缓蚀剂浓度, 腐蚀速率逐渐减小, 缓蚀率相应升高。当添加量为 80 mg/L 时, 腐蚀速率与缓蚀率均趋于平稳, 缓蚀剂质量浓度升至 100 mg/L 时, 缓蚀率达到 94.11% 。当添加量为 100 mg/L 时, 缓蚀率与浸泡时间的关系如图 1b, 可以发现, 延长浸泡时间, 缓蚀率先上升, 当浸泡时间超过 60 h 后, 缓蚀率趋于平稳。根据 Mendonca 等^[13]的结论可推断: HPDA 通过在碳钢表面形成保护膜来阻滞腐蚀过程, 延长浸泡时间, 使 HPDA 的覆盖率逐渐增大, 60 h 后, 表面覆盖趋于完整。

2.2 电化学表征

图 2 是 25°C 下 20#钢在含不同浓度 HPDA 的冷凝水中的动电位极化曲线, 对应的电化学极化参数见表 1。观察图 2 可发现, 加入 HPDA 可同时抑制腐蚀反应的阴极与阳极过程, 随着添加浓度的上升, 这种抑制效应逐渐增强, 说明 HPDA 对 20#钢具有明显的缓蚀作用, 缓蚀效果与浓度密切相关。结合表 1 中的数据可知, 随着 HPDA 浓度的升高, 阴、阳极极化斜率均发生改变, 阳极极化斜率的改变程度明显大于阴极极化斜率, 同时自腐蚀电位发生正向移动, 但移动幅度小于 85 mV (约 66 mV), 说明 HPDA 属于阳极抑制为主的混合型缓蚀剂^[14-15]。另一方面, 腐蚀电流密度随 HPDA 浓度的升高而减小, 由 $27.49 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降至 $1.51 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 说明金属的腐蚀速率降低, 缓蚀效果增强, 这与动态失重法得到的结论一致。



a 腐蚀率与缓蚀率



b 缓蚀率随时间的变化

图 1 20#钢在含不同浓度超分子缓蚀剂的
凝结水（40 °C）中的动态失重分析

Fig.1 Dynamic weight loss analysis for 20# mild steel in the condensate water with various concentrations of supramolecular complex at 40 °C: a) corrosion rates and inhibition efficiencies; b) change of inhibition efficiencies along with time

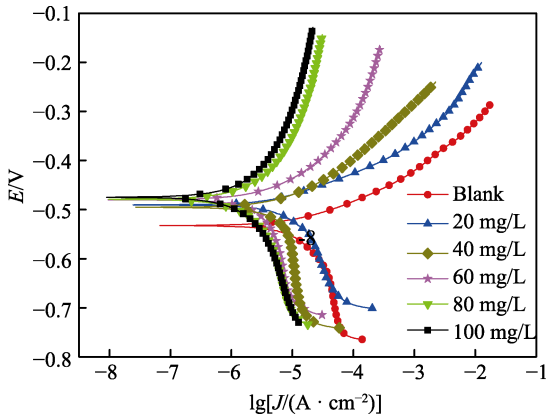


图 2 25 °C 下 20#钢在含不同浓度超分子
缓蚀剂的冷凝水中的极化曲线

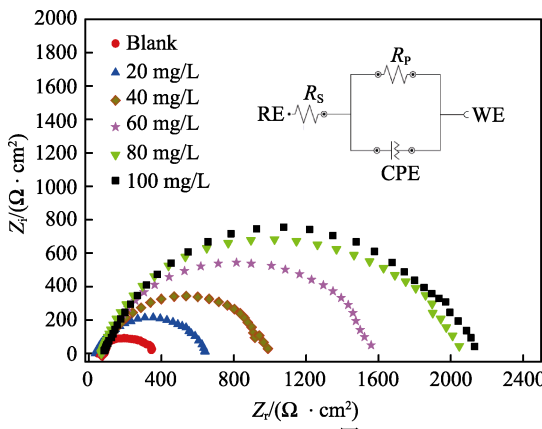
Fig.2 Polarization plots of 20# mild steel electrodes obtained in the condensate water with various concentrations of supermolecular complex at 25 °C

为进一步阐明 HPDA 的缓蚀机理，在 25 °C 下，测试 20#钢在含不同浓度 HPDA 的冷凝水中的交流阻抗谱，结果如图 3 所示。根据拟合的等效电路模型，

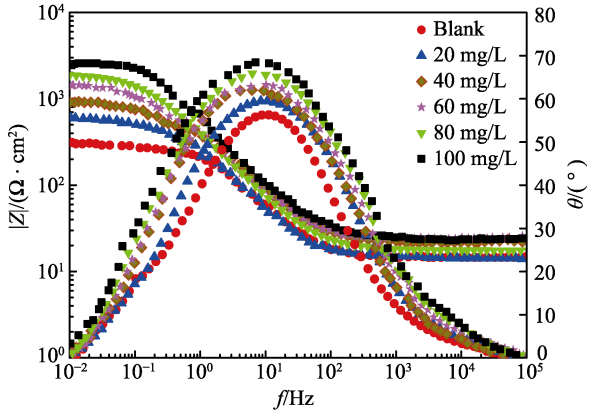
表 1 20#钢在含不同浓度超分子缓蚀剂的
冷凝水中的电化学极化参数

Tab.1 Electrochemical parameters for 20# mild steel in the condensate water with various concentrations of supramolecular complex

Conc./ (mg·L ⁻¹)	E _{corr} /mV	J _{corr} / (μA·cm ⁻²)	b _a / (mV·dec ⁻¹)	b _c / (mV·dec ⁻¹)
0	-532.48	27.49	69.28	-504.45
20	-485.79	12.68	114.53	-488.13
40	-489.34	8.02	171.31	-494.32
60	-479.94	4.96	218.65	-470.09
80	-479.10	1.87	249.88	-483.76
100	-466.87	1.51	252.97	-481.62



a Nyquist图



b Bode图

图 3 25 °C 下 20#钢在添加不同浓度超分子
缓蚀剂的冷凝水中的电化学阻抗谱

Fig.3 Electrochemical impedance diagrams obtained for 20# mild steel in the condensate water with various concentrations of supramolecular complex at 25 °C:

a) Nyquist diagram; b) Bode diagram

计算相应阻抗参数，结果见表 2。观察图 3a 发现，所有阻抗曲线均呈现单一圆弧且外观未发生改变，说明 20#钢在冷凝水中的腐蚀仅受电荷转移控制，同时 HPDA 的加入不改变腐蚀机理^[16]。从图 3b 可知，腐蚀反应仅有 1 个时间常数，最大相角随 HPDA 添加浓度的上升而增大且频率峰变宽，说明缓蚀剂在金属表面形成的保护层趋于完整。由表 2 可知，加入 HPDA

表 2 20#钢在含不同浓度超分子缓蚀剂的
冷凝水中的电化学阻抗拟合参数

Tab.2 Electrochemical impedance fitting parameters for
20# mild steel in the condensate water with various
concentrations of supramolecular complex

Conc./ (mg·L ⁻¹)	$R_s/$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	CPE		$R_p/$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
		$C_{dl}/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n	
0	14.82	211.49	0.95	268.44
20	14.05	102.31	0.88	623.68
40	22.21	93.29	0.91	906.96
60	25.60	83.49	0.80	1506.06
80	37.86	74.82	0.85	1992.18
100	24.09	50.19	0.86	2063.49

后,溶液电阻未出现显著变化,常相角元件呈现电容(C_{dl})特征。随着添加浓度的上升, C_{dl} 逐渐减小,由 211.49 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 降至 50.19 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$,这可能是由于 HPDA 在碳钢表面发生了吸附^[17]。此外,极化阻抗随 HPDA 浓度的升高而逐渐增强,由 268.44 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 升至 2063.49 $\Omega\cdot\text{cm}^2$,说明 HPDA 在碳钢表面的覆盖率逐

渐增加,并可有效减缓 20#钢在冷凝水中的腐蚀^[18]。上述结论与动态失重法、动电位极化曲线的分析一致。

2.3 表面微观形貌

40 °C 下,20#钢在不同条件下的 SEM 照片如图 4 所示。未添加 HPDA 时(图 4a),可看到碳钢表面因严重腐蚀而造成的凹凸不平现象。在含 100 mg/L HPDA 的冷凝水中浸泡 60 h 后(图 4b),碳钢表面未发现明显的腐蚀迹象,仅有一些小的腐蚀坑出现,仍可清晰看到由机械打磨造成的划痕,形貌接近于新打磨试样(图 4c)。

对不同条件下 20#钢表面进行 AFM 分析发现(图 5 与表 3),未添加缓蚀剂的试样在 40 °C 冷凝水中浸泡 60 h 后,平均粗糙度(R_a)与纵深均方根(R_z)较高,分别为 436 nm 和 3185 nm。添加 100 mg/L HPDA 后, R_a 与 R_z 均有较大幅度下降,分别降至 102 nm 和 1115 nm,只比新打磨试样(R_a 和 R_z 分别为 76.2 nm 与 1002 nm)略高。此结果表明,HPDA 可在 20#钢表面形成保护膜,阻隔腐蚀介质与金属表面相互接触,减轻因腐蚀而导致的表面粗糙度上升。该结论与上述 SEM 照片的直观观察结果一致。

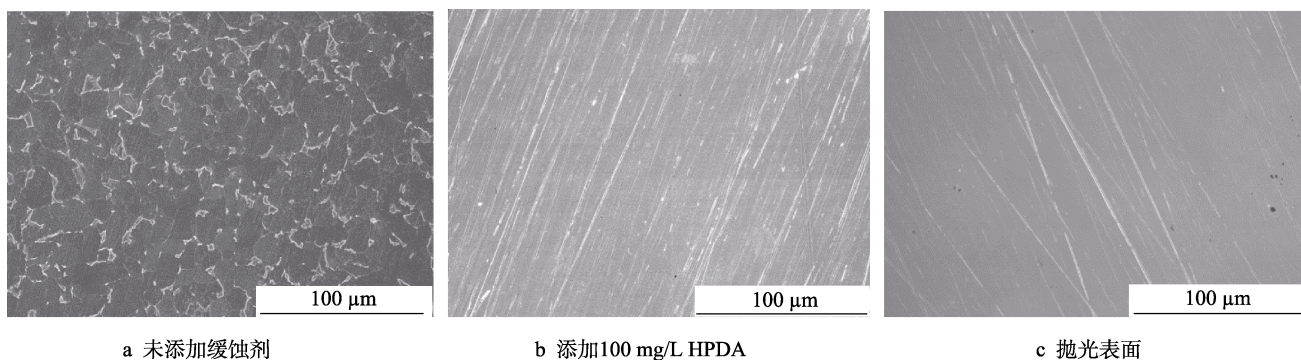


图 4 20#钢在 40 °C 冷凝水中浸泡 60 h 后的表面形貌

Fig.4 Surface morphology of 20# mild steel after immersion in the condensate water at 40 °C for 60 h:
a) without inhibitor; b) with 100 mg/L HPDA; c) freshly polished

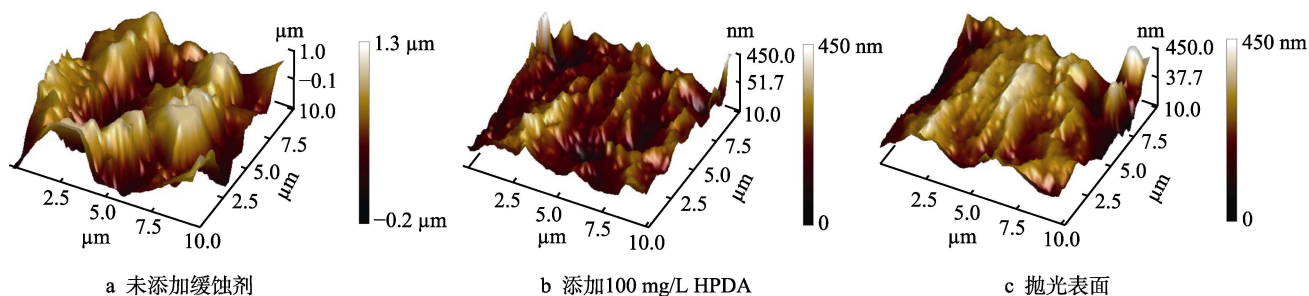


图 5 20#钢在 40 °C 凝结水中浸泡 60 h 后的表面 AFM 图

Fig.5 3D AFM images of 20# mild steel surface after immersion in the condensate water at 40 °C for 60 h:
a) without inhibitor; b) with 100 mg/L HPDA; c) freshly polished

2.4 组装机理

对含 100 mg/L HPDA 的 40 °C 冷凝水中浸泡 60 h

后的 20#钢表面进行 XPS 分析(图 6),以阐明 HPDA 在碳钢表面的缓蚀组装机理。图 6a 为 C1s 的分峰结果,其中结合能为 285.6 eV 的峰归属于 C—NH₂^[18],

表 3 20#钢在不同条件下的 AFM 剖析
Tab.3 AFM analysis of 20# mild steel in different conditionsr

Conditions	<i>R</i> _a /nm	<i>R</i> _z /nm
Without inhibitor	436	3185
With 100 mg/L HPDA	102	1115
Freshly polished	76.2	1002

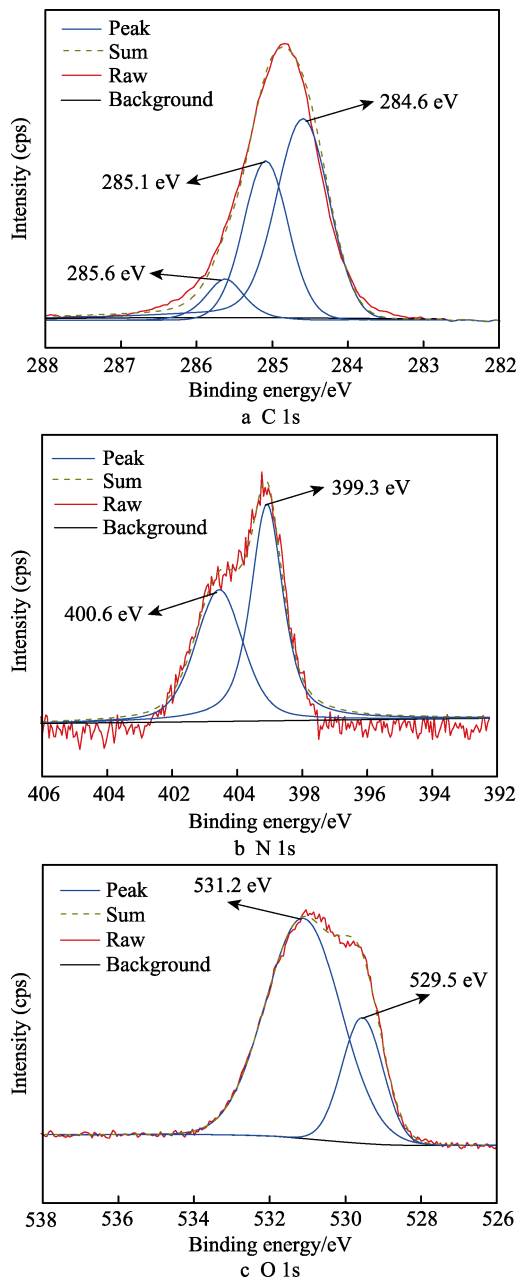


图 6 20#钢在含 100 mg/L HPDA 的 40 °C 凝
结水中浸泡 60 h 后的表面 XPS 分析

Fig.6 XPS spectra of 20# mild steel after immersion in the condensate water with 100 mg/L HPDA at 40 °C for 60 h

结合能为 285.1 eV 与 284.6 eV 的峰分别归属于烷基链的 C—C 和 C—H^[19]。图 6b 为 N1s 的分峰结果, 可知位于 400.6 eV 的峰归属于 N—C, 位于 399.3 eV 的峰

归属于 N—Fe^[20]。值得注意的是, N1s 标准结合能为 398.7 eV^[20-21], 根据 Hu 等^[22]的结论, 结合能发生 0.5 eV 或更高偏移时, 预示着有新的化学键生成。本研究测定的 N—Fe 结合能为 399.3 eV, 比标准结合能高 0.6 eV, 说明 HPDA 中客体分子 (ODA) 的端氨基在碳钢表面发生了化学吸附。O 1s 的分峰 (图 6c) 结果显示, 结合能为 532.1 eV 的峰归属于铁的羟基氧化物^[23], 而结合能为 529.5 eV 的峰则归属于铁的一般氧化物^[24], 这说明碳钢试样表面发生了微弱的氧化反应。

综合上述分析结果, 在含 100 mg/L HPDA 的冷凝水中浸泡之后, 碳钢试样表面未发现与 HPDA 中主体化合物 (HP-β-CD) 相关的特征价键信息, 如 C—O—C、C—OH 等。这表明超分子缓蚀剂 HPDA 并非整体吸附形成保护膜, 而是经主体 HP-β-CD 在腐蚀介质中将客体 ODA 分子运输到金属表面后, 将其“释放”, 并化学吸附于试样表面。客体 ODA 分子端氨基的孤对电子与碳钢表面铁原子的空置 d 轨道形成的化学键, 其强度大于 HPDA 中主体与客体间的“非共价键”缔合作用, 这可能是 HPDA 释放客体 ODA 分子的驱动力。

HPDA 释放客体 ODA 分子并于碳钢表面组装成膜的过程也可通过表面浸润性直观观察。图 7 为 20# 钢在含 100 mg/L HPDA 的 40 °C 冷凝水里浸泡不同时间后的静态接触角变化。由图 7 可知, 在浸泡之前, 试样表面呈现一定的亲水性, 接触角约为 43.1°。随着浸泡时间的延长, 接触角逐渐增大; 浸泡 60 h 后, 接触角趋于稳定, 达到约 103.6°, 属于疏水表面^[25]。HPDA 中的主体 HP-β-CD 极易溶于水, 因此具有良好的亲水性, 而客体 ODA 分子具有较长低极性烷基链, 在碳钢表面组装成膜后, 会使表面呈现疏水性^[4]。因此, 表面浸润性结果间接证明了 HPDA 可“释放”客体 ODA 分子, 并随时间延长在碳钢表面进行有序组装形成疏水保护膜。

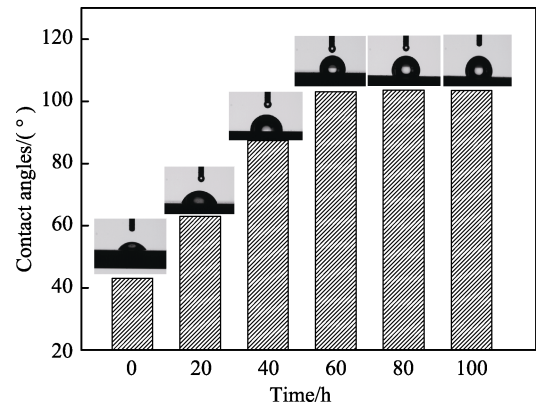


图 7 20#钢在含 100 mg/L HPDA 的 40 °C
冷凝水中浸泡后的表面接触角变化

Fig.7 Variation of contact angles for 20# mild steel after immersion in the condensate water with 100 mg/L HPDA at 40 °C for different periods

3 结论

1) 超分子缓蚀剂 HPDA (主、客体化学计量比为 2:1) 可有效抑制 20# 钢在 40 °C 冷凝水中的腐蚀。动态失重结果表明, 提高添加浓度, 抑制作用增强; 当添加量为 100 mg/L 时, 缓蚀率达到 94.11%。在 100 mg/L 的添加量下, 浸泡约 60 h 后, 腐蚀速率与缓蚀率均趋于平稳。

2) 电化学极化结果显示, HPDA 可同时抑制 20# 钢在冷凝水中电化学腐蚀的阳极与阴极过程, 使自腐蚀电位正向移动, 这说明 HPDA 属于阳极抑制为主的混合型缓蚀剂。电化学阻抗谱结果表明, HPDA 不改变 20# 钢在冷凝水中的腐蚀机理, 但可使极化阻抗增大, 有效保护金属。

3) 表面微观形貌显示, 向冷凝水中加入 HPDA 后, 未在碳钢表面发现明显腐蚀迹象, 同时表面粗糙度接近于新打磨试样。

4) 在含 100 mg/L HPDA 的冷凝水中浸泡 60 h 后, 20# 钢表面未检测到主体化合物 (HP- β -CD) 的价键信息, 同时表面呈现疏水特征, 说明 HPDA 是通过在碳钢表面“释放”客体分子 (ODA), 并使其有序组装来发挥缓蚀作用, ODA 端氨基上的氮原子与金属表面铁原子间的化学键作用是超分子缓蚀剂“释放”客体的驱动力。

参考文献:

- [1] LUO X, HUANG X, EL-HALWAGI M M, et al. Simultaneous synthesis of utility system and heat exchanger network incorporating steam condensate and boiler feedwater[J]. *Energy*, 2016, 113: 875-893.
- [2] RAKIB M I, SAIDUR R, MOHAMAD E N, et al. Waste-heat utilization the sustainable technologies to minimize energy consumption in bangladesh textile sector [J]. *Journal of cleaner production*, 2017, 142: 1867-1876.
- [3] 鲁道荣, 万锐, 赵爽潮, 等. 缓蚀剂在 PVC 热稳定剂生产废水作为冷却水用过程中的应用研究[J]. *表面技术*, 2017, 46(12): 225-232.
LU Dao-rong, WAN Rui, ZHAO Shuang-chao, et al. Application of corrosion inhibitor in the treatment of PVC heat stabilizer wastewater as cooling water[J]. *Surface technology*, 2017, 46(12): 225-232.
- [4] MAO F, DONG C, MACDONALD D D. Effect of octadecylamine on the corrosion behavior of type 316SS in acetate buffer[J]. *Corrosion science*, 2015, 98: 192-200.
- [5] CAO S A, HU J Y, XIE J L, et al. Research on the Film-forming characteristics of octadecylamine at high temperatures[J]. *Anti-corrosion methods and materials*, 2013, 60 (1): 14-19.
- [6] KOLESNICHENKO I V, ANSLYN E V. Practical applications of supramolecular chemistry[J]. *Chemical society reviews*, 2017, 46(9): 2385-2390.
- [7] YANG L H, WAN Y X, QIN Z L, et al. Fabrication and corrosion resistance of a graphene-tin oxide composite film on aluminium alloy 6061[J]. *Corrosion science*, 2018, 130: 85-94.
- [8] YU H, LI C, YUAN B, et al. The inhibitive effects of Ac-treated mixed self-assembled monolayers on copper corrosion[J]. *Corrosion science*, 2017, 120: 231-238.
- [9] ZHANG D Q, LIU P H, GAO L X, et al. Photosensitive self-assembled membrane of cysteine against copper corrosion[J]. *Materials letters*, 2011, 65(11): 1636-1638.
- [10] 李瑾, 张大全. 缓蚀膜自组装技术的研究与发展[J]. *腐蚀与防护*, 2010, 31(3): 183-187.
LI Jin, ZHANG Da-quan. Development and prospect of inhibitive self-assembled monolayers[J]. *Corrosion & protection*, 2010, 31(3): 183-187.
- [11] FAN B M, WEI G, ZHANG Z, et al. Preparation of supramolecular corrosion inhibitor based on hydroxypropyl- β -cyclodextrin/octadecylamine and its anti-corrosion properties in the simulated condensate water[J]. *Anti-corrosion methods and materials*, 2014, 61 (2): 104-111.
- [12] 张展, 魏刚, 樊保民, 等. 十八胺/羟丙基- β -环糊精包合物的制备与分析[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2013, 40(4): 57-62.
ZHANG Zhan, WEI Gang, FAN Bao-min, et al. Preparation and analysis of the inclusion complex of octadecylamine with hydroxylpropyl- β -cyclodextrin[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural science)*, 2013, 40(4): 57-62.
- [13] MENDONCA G L F, COSTA S N, FREIRE V N, et al. Understanding the corrosion inhibition of carbon steel and copper in sulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to molecular modelling methods[J]. *Corrosion science*, 2017, 115: 41-55.
- [14] TIAN H, LI W, LIU A, et al. Controlled delivery of multi-substituted triazole by metal-organic framework for efficient inhibition of mild steel corrosion in neutral chloride solution[J]. *Corrosion science*, 2018, 131: 1-16.
- [15] SIGIRCIK G, YILDIRIM D, TUKEN T. Synthesis and inhibitory effect of N,N'-Bis(1-phenylethanol) ethylenediamine against steel corrosion in HCl media[J]. *Corrosion science*, 2017, 120: 184-193.
- [16] LIAO L L, MO S, LUO H Q, et al. Relationship between inhibition performance of melamine derivatives and molecular structure for mild steel in acid solution[J]. *Corrosion science*, 2017, 124: 167-177.
- [17] KUMAR S, GOYAL M, VASHISHT H, et al. Ionic salt (4-ethoxybenzyl)-triphenylphosphonium bromide as a green corrosion inhibitor on mild steel in acidic medium: Experimental and theoretical evaluation[J]. *RSC advances*, 2017, 7(51): 31907-31920.
- [18] 李香玉, 杨凤, 刘桐, 等. 苯胺四聚体聚乙二醇嵌段共聚物在盐酸介质中对 Q235 钢的缓蚀性能[J]. *表面技术*, 2017, 46(11): 90-95.

- LI Xiang-yu, YANG Feng, LIU Tong, et al. Corrosion inhibition of PEG-TA amphiphilic block copolymer on Q235 steel in 1 mol/L HCl medium[J]. Surface technology, 2017, 46(11): 90-95.
- [19] FINŠGAR M, FASSBENDER S, HIRTH S, et al. Electrochemical and XPS study of polyethyleneimines of different molecular sizes as corrosion inhibitors for AISI 430 stainless steel in near-neutral chloride media[J]. Materials chemistry and physics, 2009, 116(1): 198-206.
- [20] ZARROUK A, HAMMOUTI B, LAKHLIFI T, et al. New 1h-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: Electrochemical, XPS and DFT studies[J]. Corrosion science, 2015, 90: 572-584.
- [21] GB/T 30704—2014, 表面化学分析 X 射线光电子能谱分析指南[S].
GB/T 30704—2014, Surface chemical analysis-X-ray photoelectron spectroscopy-guidelines for analysis[S].
- [22] HU K, ZHUANG J, DING J, et al. Influence of biomacromolecule DNA corrosion inhibitor on carbon steel[J]. Corrosion science, 2017, 125: 68-76.
- [23] MOURYA P, SINGH P, RASTOGI R B, et al. Inhibition of mild steel corrosion by 1,4,6-trimethyl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carbonitrile and synergistic effect of halide ion in 0.5 mol/L H₂SO₄[J]. Applied surface science, 2016, 380: 141-150.
- [24] GAO X, ZHAO C, LU H, et al. Influence of phytic acid on the corrosion behavior of iron under acidic and neutral conditions[J]. Electrochimica acta, 2014, 150: 188-196.
- [25] 王亮亮, 赵波, 殷森. 金属表面疏水性研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 153-161.
WANG Liang-liang, ZHAO Bo, YIN Sen. Hydrophobicity of metal surface[J]. Surface technology, 2017, 46(12): 153-161.