

DOI:10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2017.01.017

碳钢用绿色高效气相缓蚀剂的复配研究

黄颖为, 杨永莲

(西安理工大学 印刷包装与数字媒体学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 阐述了气相防锈技术的应用及优点, 并采用电化学试验(Tafel 极化曲线)和湿热试验对气相缓蚀剂进行筛选及复配研究, 最终得出两种缓蚀效果优良的四元复配缓蚀剂的配方, 使其对碳钢(本文试验用 A3 钢和 45 # 钢)达到良好的缓蚀效果。

关键词: 电化学试验; 湿热试验; 缓蚀剂; 复配

中图分类号: TG174.42

文献标志码: A

文章编号: 1006-4710(2017)01-0093-03

Study of the compound of green high efficient vapor phase corrosion inhibitor for carbon steel

HUANG Yingwei, YANG Yonglian

(School of Printing, Packaging Engineering and Digital Media Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The application and advantages of volatile corrosion inhibition technology are introduced. By using the electrochemical test (Tafel polarization curve) and damp heat test, the corrosion inhibitor is selected and compounded, with two high performance corrosion inhibitor quaternary formulations used to carbon steel (t A3 steel and 45 # steel) obtained.

Key words: electrochemical test; humidity test; corrosion inhibitor; formulation

气相防锈技术(VCI)是利用气相缓蚀剂对金属进行防护的一种技术。气相缓蚀剂具有一定挥发性和饱和蒸气压^[1],它能够挥发出一种可溶于水的特殊气体,附着在金属表面形成一层保护层,从而切断腐蚀介质中的电子从阳极向阴极的移动,抑制电化学反应的发生,同时阻挡一些加速金属腐蚀的物质,防止其侵蚀金属表面。气相防锈包装技术是在包装容器或封存空间放置一定量的气相缓蚀剂,或用涂有气相缓蚀剂的防锈纸和防锈塑料薄膜,其气相缓蚀剂不断缓慢挥发出防锈气体,充满封存空间,它不必和金属直接接触,只要它的蒸气能够到达金属表面就能使金属得到保护,甚至到达装备元件的缝隙,有效地抑制金属部件的锈蚀^[2]。一定时间里,只需加入少量这种物质,依靠它所挥发的缓蚀分子饱和整个包装空间,对形状和结构复杂的金属制品,均有良好的防锈作用。

目前气相防锈包装技术在国外已大量应用于工业设备的防锈处理中,所防护的工业设备包括金属制品、精密仪器、电子设备、石油化工机械、管道、航海仪器设备、输电设备、航空航天仪器及军工产品

等^[3]。气相缓蚀剂具有使用方便、不需要直接涂敷、不受保护设备形状的影响、干净清洁等优点^[4]。

目前商业应用的气相防锈产品的配方主要为胺的无机酸盐或有机酸盐^[5],而这类缓蚀剂多数是有毒物品,如亚硝酸二环己胺、芳香族胺类化合物等。

试验研究表明,气相缓蚀剂单一使用时,其缓蚀性能具有一定的局限性,而复配使用时,缓蚀剂之间具有协同作用,所以复配缓蚀剂会显示出更加优异的缓蚀性能。

本试验选用硅酸钠、丙氨酸、苯甲酸钠、苯甲酸铵和尿素作为研究的主要药品,先对五种药品进行电化学试验(采用的是 Tafel 极化曲线,极化曲线采用 CHI660D 测试软件拟合获得每种缓蚀剂的不同浓度下的腐蚀电流 I_{corr} 和极化电阻 $R_p^{[6]}$)筛选缓蚀效果比较好的一种缓蚀剂,确定其最佳浓度;再用湿热试验对单组份缓蚀剂的缓蚀性能进行验证,确定最好的缓蚀剂及其浓度;然后用电化学方法分别测试二元复配、三元复配和四元复配缓蚀剂的缓蚀性能,得出最好的复配缓蚀剂,再用湿热试验对最终得到的最佳复配配方进行验证,得出对 A3 钢和 45 # 钢缓蚀效果最好的配方。最后,将试验得出的最佳

收稿日期: 2016-04-25

作者简介: 黄颖为,女,教授,主要研究方向为包装印刷质量检测与控制。E-mail:huangyw12@163.com

配方制成气相防锈纸,与市场上的防锈纸的缓蚀性能进行对比试验,考察其缓蚀性能。

1 试验研究

1.1 试验药品及仪器

试验药品:硅酸钠、丙氨酸、苯甲酸钠、苯甲酸铵、尿素、氯化钠、碳酸氢钠、硫酸钠、丙酮、无水乙醇、去离子水等。

试验仪器:电化学工作站、恒温恒湿箱、烘箱、电子天平、试管、酒精灯、量筒、培养皿、烧杯、玻璃棒等。

1.2 试验步骤及结果

1) 单组份试验

对硅酸钠、丙氨酸、苯甲酸钠、苯甲酸铵和尿素进行单组份不同浓度的电化学试验,浓度依次为 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30 g/L,得出当硅酸钠浓度为 1 g/L 时,其对 45 # 钢的缓蚀率为 74.17%,对 A3 钢的缓蚀率为 87.34%。对其进行单组份不同浓度的湿热试验,得到硅酸钠浓度为 1 g/L 时,缓蚀效果最好,对 45 # 钢的缓蚀率为 75.29%,对 A3 钢的缓蚀率为 85.96%。

2) 二元复配试验

硅酸钠浓度为 1 g/L,并保持该浓度不变,分别与其他三种缓蚀剂进行二元复配,当丙氨酸浓度为 2 g/L 时,复配效果最好,其对 45 # 钢的缓蚀率为 81.87%,对 A3 钢的缓蚀率为 88.07%。

3) 三元复配试验

硅酸钠与丙氨酸浓度分别为 1 g/L 和 2 g/L,并保持该浓度不变,与另外两种缓蚀剂分别进行三元复配,当苯甲酸钠浓度为 8 g/L 时,复配效果最好,其对 45 # 钢的缓蚀率为 95.75%,对 A3 钢的缓蚀率为 96.56%(45 # 钢极化曲线见图 1, A3 钢极化曲线见图 2)。湿热试验验证当硅酸钠、丙氨酸与苯甲酸钠浓度比为 1 g/L : 2 g/L : 8 g/L 时,其对 45 # 钢的缓蚀率为 88.77%,对 A3 钢的缓蚀率为 91.01%。

4) 四元复配试验

硅酸钠、丙氨酸与苯甲酸钠浓度分别为 1、2、8 g/L,并保持该浓度不变,添加不同浓度的苯甲酸铵和尿素进行四元复配。由电化学试验可知,当苯甲酸铵浓度为 5 g/L 左右时,缓蚀效果最好,其对 45 # 钢的缓蚀率为 85.85%,对 A3 钢的缓蚀率为 26.56%,当尿素浓度为 8 g/L 时,其对 45 # 钢的缓蚀率为 89.96%,对 A3 钢的缓蚀率为 86.30%。对比三元复配结果,四元复配的电化学试验效果不佳,说明在液态情况下,苯甲酸铵和尿素对其他三种缓蚀剂具有抑制作用。

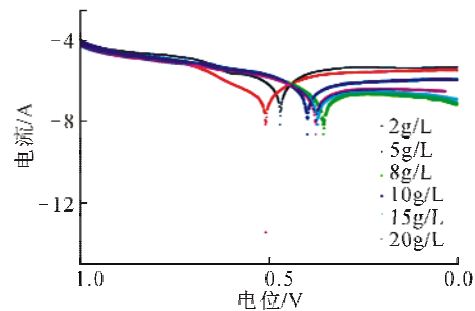


图 1 硅酸钠(1 g/L)、丙氨酸(2 g/L)与苯甲酸钠复配对 45 # 钢的极化曲线

Fig. 1 The polarization curves of 45 # steel in sodium silicate(1 g/L), alanine(2 g/L) and sodium benzoate formulation solution

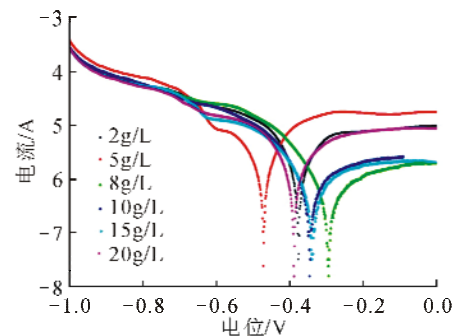


图 2 硅酸钠(1 g/L)、丙氨酸(2 g/L)与苯甲酸钠复配对 A3 钢的极化曲线

Fig. 2 The polarization curves of A3 steel in sodium silicate(1 g/L), alanine(2 g/L) and sodium benzoate formulation solution

湿热试验结果为:当苯甲酸铵浓度为 4 g/L 时,其缓蚀效果最好,防锈纸外不覆 PE 塑料薄膜时,其对 45 # 钢的缓蚀率达到了 92.14%,对 A3 钢的缓蚀率为 95.00%。防锈纸外覆盖一层 PE 塑料薄膜时,其对 45 # 钢的缓蚀率达到了 93.75%,对 A3 钢的缓蚀率为 98.33%(见图 3)。

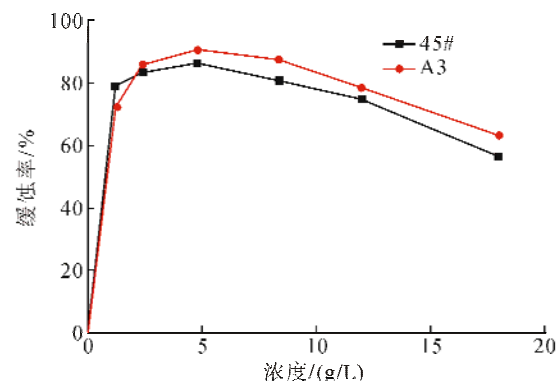


图 3 四元复配苯甲酸铵浓度与缓蚀率曲线

Fig. 3 Ammonium benzoate concentrations-corrosion rate curves in four formulation solutions

当尿素浓度为 8 g/L 时,防锈纸外不覆 PE 塑料薄膜时,其对 45 # 钢的缓蚀率达到了 91.01%,对

A3 钢的缓蚀率为 93.34%。防锈纸外覆盖一层 PE 塑料薄膜时,其对 45# 钢的缓蚀率达到了 92.14%,对 A3 钢的缓蚀率为 95.00%(见图 4)。

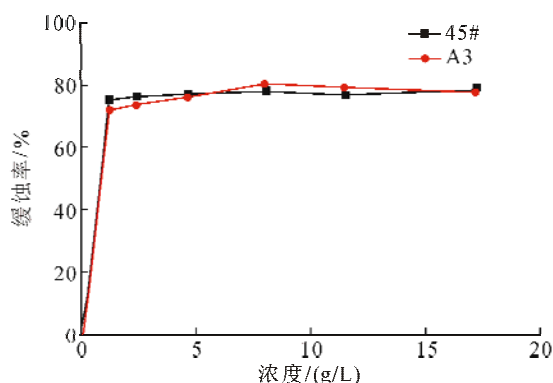


图 4 四元复配尿素浓度与缓蚀率曲线

Fig. 4 Urea concentrations-corrosion rate curves in four formulation solutions

1.3 对比试验

将四元复配配方与三元复配配方缓蚀效果进行分析比较,发现进行电化学试验(液相)时,四元复配配方的缓蚀率比三元复配配方的缓蚀率低,表现为抑制作用;进行湿热试验,用增重法及宏观观察法(气相)发现四元复配配方的缓蚀率比三元复配配方的缓蚀率高,表现为协同作用。

将本试验所得的四元复配缓蚀剂配方制成气相防锈纸,与市场上销售的美国生产的 VCI-146 型气相防锈纸进行湿热试验对比分析。市售防锈纸对 45# 钢和 A3 钢的缓蚀率分别为 96.63% 和 98.88%。本试验所得的硅酸钠、丙氨酸、苯甲酸钠与苯甲酸铵的四元配方对 45# 钢和 A3 钢的缓蚀率分别为 93.75% 和 98.33%;硅酸钠、丙氨酸、苯甲酸钠与尿素的四元配方对 45# 钢和 A3 钢的缓蚀率分别为 92.14% 和 95.00%。均与市场上所售的 VCI-146 型气相防锈纸的缓蚀效果相当接近。说明本试验所得配方制成的气相防锈纸对 45# 钢和 A3 钢有很好的缓蚀效果,具有一定的实用价值。

2 结果分析

从本试验可知,硅酸钠、丙氨酸、苯甲酸钠与苯甲酸铵和尿素作为气相缓蚀剂时,具有良好的协同作用,能够对 45# 钢和 A3 钢起到良好的缓蚀效果。然而作为液相缓蚀剂时,出现了抑制现象。电化学试验和湿热试验结果有所差异,其原因是,液相缓蚀剂的每个成分几乎是同时作用于金属表面,在液体状态下也会发生一定的化学作用,从而使得缓蚀效果出现了抑制现象。具体表现为两种药品都含有铵

根离子,而所配置的模拟大气腐蚀水的电解质含有碳酸氢根离子,铵根离子在液态状态下会与碳酸氢根发生双水解,生成 NH_4HCO_3 ,而 NH_4HCO_3 不稳定,在电极的刺激下,很容易会分解成为 NH_3 、 H_2O 和 CO_2 ,众所周知, CO_2 腐蚀性能一直都是防腐工作者努力的主要方向之一。在液态条件下 CO_2 部分溶于水生成 H_2CO_3 ,遇 Fe 生成 FeCO_3 , FeCO_3 是碳钢的最主要的腐蚀产物。 FeCO_3 晶粒没有规则的形状,混乱杂堆,疏松多孔^[7],腐蚀产物的溶解、开裂、破损会造成严重的腐蚀^[8],从而导致了在电化学试验中出现的四元复配配方抑制的现象。

而作为气相的缓蚀剂时,由于每种缓蚀剂的挥发性不一样,作用于金属表面的先后顺序也有所差异,其发挥作用的先后顺序也会出现差异,而且在气相条件下,只有少量的水蒸气存在,空气中也仅存少量的二氧化碳,对碳钢的腐蚀效果远远没有液态的明显,所以作为气相缓蚀剂使用时会出现协同作用。

本试验研究的是气相状态下缓蚀剂的缓蚀效果,所以采用气相条件下的结果,即四元复配配方药品之间表现为协同作用。

3 结论

1) 当硅酸钠、丙氨酸、苯甲酸钠和苯甲酸铵浓度比为 1 g/L : 2 g/L : 8 g/L : 4 g/L 时,对 45# 钢和 A3 钢表现出非常好的缓蚀性能;当硅酸钠、丙氨酸、苯甲酸钠和尿素浓度比 1 g/L : 2 g/L : 8 g/L : 8 g/L 时,对 45# 钢和 A3 钢也表现出优良的防锈能力。

2) 本试验所选用的气相缓蚀剂均为无毒绿色环保型,并且与碳钢作用的生成物均是对环境无害的,真正做到了绿色高效的要求。

3) 高效低毒的气相缓蚀剂新品种仍然是主要的研究方向,气相缓蚀剂的复配增效新技术是缓蚀剂突破的关键。

参考文献:

- [1] 刘清林,白芳.我国挥发性缓蚀剂防锈技术的发展现状[J].腐蚀与防护,2007,28(5):221-223.
LIU Qinglin, BAI Fang. Development status of volatile corrosion inhibitor anticorrosion technology in China[J]. Corrosion and Protection, 2007, 28(5): 221-223
- [2] 刘刚连,强明礼. VCI 气相防锈包装技术[J]. 中国包装, 2010, (9): 41-44.
LIU Ganglian, QIANG Mingli. VCI gas phase anticorrosion packaging technology[J]. The Package of China, 2010, (9): 41-44.

(下转第 106 页)

参考文献:

- [1] 夏海龙. 一种载重汽车轮式制动车桥:CN203809549U [P]. 2014-09-03.
- [2] 夏海龙. 一种载重汽车链条式制动装置:CN104832568 [P]. 2015-08-12.
- [3] 夏海龙. 一种载重汽车的链条式制动器的制动轮: CN204739128[P]. 2015-11-04.
- [4] 夏海龙. 一种载重汽车链条式制动器的制动蹄: CN204729517[P]. 2015-10-28.
- [5] 王宣锋,黄朝胜,应国增,等. 试验构建鼓式制动器的摩擦模型[J]. 汽车技术, 2007, (10):43-44.
WANG Xuanfeng, HUANG Chaosheng, YING Guozeng, et al. The country should be constructed of friction model of drum brake[J]. Automobile Technology, 2007, (10):43-44.
- [6] 王庭义,吕彭民,兰吉光,等. 鼓式制动器制动过程动力学仿真[J]. 中国公路学报, 2010, 23(6):115-120.
WANG Tingyi, LÜ Pengmin, LAN Jiguang, et al. Dynamic simulation of brake process on drum brake[J]. Journal of Highway and Transport, 2010, 23 (6): 115-120.
- [7] CAPITANI R, MASI G, MENEGHIN A, et al. Handling analysis of a two-wheeled vehicle using MSC. ADAMS/motorcycle[J]. Vehicle System Dynamics, 2006, 44(S1): 698-707.
- [8] VERMA M, RIZZONI G, GUENTHER D A, et al. Modeling, simulation and design space exploration of a MTV 5.0 ton cargo truck in MSC-ADAMS[J]. SAE Technical Paper 2005-01-0938, 2005. Doi:10.4271/2005-01-0938.
- [9] 席传鹏,王凯,李仲勋,等. 新型重载汽车轮式制动器仿真分析[J]. 机械传动, 2017, 41(2):171-176.
XI Chuanpeng, WANG Kai, LI Zhongxun, et al. Simulation analysis of a new kind heavy duty truck's wheel-brake [J]. Mechanical Transmission, 2017, 41 (2): 171-176.
- [10] 余志生. 汽车理论[M]. 北京:机械工业出版社, 2009: 232-242.
- [11] 陈锋华. ADAMS 虚拟样机技术从入门到精通[M]. 北京:清华大学出版社, 2013:120-130.

(责任编辑 王卫勋)

(上接第 95 页)

- [3] 张大全. 气相缓蚀剂及其应用技术进展[J]. 材料保护, 2006, 3(7):13-16.
ZHANG Daquan. Volatile corrosion inhibitor and its application[J]. Material Protection, 2006, 3(7):13-16.
- [4] 何新快,陈白珍,张钦发. 气相缓蚀剂的研究现状与展望[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(4):245-247.
HE Xinkuai, CHENG Baizhen, ZHANG Qinfa. Research status and prospect of vapor phase corrosion inhibitor [J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2004, 24(4):245-247.
- [5] 高国,梁成浩. 气相缓蚀剂的研究现状及发展趋势[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(4):252-255.
GAO Guo, LIANG Chenghao. Research status and development trend of vapor phase corrosion inhibitor[J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2007, 27(4): 252-255.
- [6] 张金涛,杨春勇,潘亮,等. 2A12 铝合金表面钨盐掺杂硅烷杂化膜在 3.5% NaCl 溶液中耐蚀性能的电化学研究[J]. 金属学报, 2008, 44(11):1372-1377.
ZHANG Jintao, YANG Chunyong, PAN Liang, et al. Electrochemical study on corrosion resistance of cerium doped silane hybrid film on 2A12 aluminum alloy in 3.5%NaCl solution[J]. Journal of Metals, 2008, 44(11): 1372-1377.
- [7] 孙建波,柳伟,常炜,等. 低铬 X65 管线钢 CO₂ 腐蚀产物膜的特征及形成机制[J]. 金属学报, 2009, 45(1):84-90.
SUN Jianbo, LIU Wei, CHANG Wei, et al. Characteristics and formation mechanism of CO₂ corrosion product film of low chromium X65 pipeline steel[J]. Journal of Metals, 2009, 45(1):84-90.
- [8] 许立宁,常炜,覃慧敏,等. X70 管线钢在含 CO₂ 湿气环境下腐蚀产物膜的生长[J]. 中国石油大学学报, 2012, 36(5):146-150.
XU Lining, CHANG Wei, TAN Huimin, et al. Growth of corrosion product film of X70 pipeline steel in CO₂ humidity environment[J]. Journal of China University of Petroleum, 2012, 36(5):146-150.

(责任编辑 王卫勋)