

# 钼酸盐缓蚀剂在自来水中的缓蚀机理研究

龚洵洁<sup>1</sup> 李宇春<sup>2</sup> 彭珂如<sup>1</sup> 谢学军<sup>1</sup>

(1. 武汉大学应用化学系 武汉 430072; 2. 长沙电力学院化学系 长沙 410077)

**摘要** 通过电化学极化曲线与交流阻抗实验,研究了钼酸盐系列缓蚀剂在自来水中对 A20 碳钢的缓蚀性能,分析并建立了钼酸盐在该环境下的缓蚀模型与机制.结果表明,该模型将促进钼酸盐更合理有效的开发和利用.

**关键词** 交流阻抗 缓蚀剂 模型

中图分类号 TG174.3 文献标识码 A 文章编号 1002-6495(2001)04-0208-03

## ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF MOLYBDATE INHIBITOR IN TAP WATER

GONG Xunjie<sup>1</sup>, LI Yuchun<sup>2</sup>, PENG Keru<sup>1</sup>, XIE Xuejun<sup>1</sup>

(1. Applied Chemistry Dept., Wuhan University, Wuhan, 430072;

2. Chemistry Dept., Changsha University of Electric Power, Changsha, 410077)

**ABSTRACT** Inhibition effect of molybdate inhibitor to A20 carbon steel was analyzed, according to electrochemical polarization curve and impedance measurement in tap water. An inhibition model was proposed and has been demonstrated reasonable by related data and information. The results implied a good prospect for further development and usage of molybdate in industry in the future.

**KEY WORDS** AC impedance, inhibitor, model

Cr系、P系缓蚀剂在工业冷却水的应用曾比较普及,但近年受到环境方面限制后,人们开始用钼酸盐代替铬酸盐.对钼酸盐缓蚀剂的全面研究,始于1951年,Robertson肯定了 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 对钢的缓蚀作用<sup>[1-7]</sup>,1995年陈旭俊等人研究发现:在中性环境下,钼酸盐浓度较低时,金属表面钝化膜中的Mo的化学组成形式是 $\text{MoO}_2$ ,在膜的表层,O的浓度高,低Fe到高Fe的转化由溶解O完成,Mo仍以正六价的钼酸盐形式存在<sup>[7]</sup>.

目前,通过复合配方,借助分子间的协同缓蚀作用以提高效率,是最常用的方法.本文通过电化学实验,主要研究钼酸盐与正磷酸盐、锌盐之间的复配及缓蚀性能,并建立了钼酸盐在该环境下的缓蚀模型.

### 1 实验方法

电化学实验使用美国EG&G PARC M283恒电位仪,5210型锁相放大器和M398 EIS测试软件.电

化学测试池为ASTM推荐使用的标准电解池,测试装置采用经典的三电极体系,饱和甘汞电极作参比电极,碳棒(两根对称放置,达到扩散电流的目的)作辅助电极,20A碳钢作工作电极(面积为 $1.766\text{cm}^2$ ).测试系统的介质温度由恒温水浴设备控制.测试过程中的大部分操作和所有分析处理功能都由计算机完成.

实验中使用的钼酸盐(以钼酸钠 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 为主要研究对象)、正磷酸盐、硫酸锌等化学药剂均为分析纯(AR)级,水为二级去离子水(电导率为 $0.2\text{us/cm}$ ),介质主要自来水(长沙市).先将工作电极用0~6#金相砂纸依次打磨光亮,用二级去离子水、乙醇清洗干净后在研究液中浸泡2h后开始电化学测试.

极化曲线测试用RARC M352软件控制,极化范围为 $-500\text{mV}\sim+1500\text{mV}$ (vs.  $E_{oc}$ ),电位扫描速度为 $1\text{mV/s}$ ,测试结果用QuickCalc程序拟合;交流阻抗测试用PARC M398软件控制,通过采用幅度为 $5\text{mV}$ 、频率为 $100\text{kHz}\sim 10\text{mHz}$ 的正弦波交流信号对研究体系进行扰动,从而在电极极化的同时测量其响应信号.

收到初稿:2000-10-12;收到修改稿:2000-11-07

作者简介:李宇春,男,1972年生,博士生,讲师.龚洵洁,男,教授.

Tel:0731-5214333-8864 E-mail:lamlyc@netbig.com

Table 1 Concentration of molybdate and relevant electrochemical parameter at 25°C

Concentration/mg·L <sup>-1</sup>	$E_{oc}/mV$	$E_{corr}/mV$	$I_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$	$\eta/\%$	$E_p/mV$	Pitting State of specimen
0	-570.0	-515.7	8.768	-	-	有较多腐蚀点,带锈迹
10	-509.0	-440.9	9.652	-(无缓蚀)	-	有较多腐蚀点,带锈迹
100	-454.0	-477.4	6.268	28.5	-	有蚀点和锈迹
200	-417.0	-394.2	5.537	36.9	250.2	少量蚀点和锈迹
1000	-386.0	-427.2	4.483	48.2	307.6	少量蚀点

Table 2 Results for 200 mg/L molybdate with and without chemicals

Concentration	$E_{oc}/mV$	$E_{corr}/mV$	$I_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$	$\eta/\%$	Pitting State
200 mg/L M	-417.0	-394.2	5.537	36.9	有蚀点,带锈迹
200 mg/L M + 30 mg/L P	-266.0	-366.3	2.062	76.5	很少蚀点,无锈迹
200 mg/L M + 30 mg/L P + 20 mg/L Z	-398.0	-397.8	6.386	27.2	有蚀点和锈迹

## 2 结果及讨论

### 2.1 极化曲线

极化曲线实验项目有钼酸盐(M)单成分不同浓度(0、10、100、200、1000 mg/L),钼酸盐复配成分实验包括正磷酸盐(P)、锌盐(Z)的复配等两大部分;温度设定为25°C。

**2.1.1 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>的缓蚀作用** 首先,对所测极化曲线结果拟合可得到的数据如表1所示。

一般认为,钼酸盐的存在提高了中、碱性水中金属的点蚀电位(特别是在含氯离子的介质中,因为氯离子会降低点蚀电位),而在酸性环境中不会;钼酸盐在一定的浓度范围内,会使用试样的自腐蚀电位 $E_{oc}$ 正移,腐蚀速度降低。

本实验中,钼酸盐浓度在200 mg/L时,体系的实验腐蚀电位最高,说明在该浓度下,钼酸盐的缓蚀作用开始明显,并且有可能存在某种特定作用;而由腐蚀电流密度的数据判断,可以认为随着浓度的增大,缓蚀作用越好,1000 mg/L时的缓蚀率已达到48.2%,这是由表1得到的初步分析结果。

### 2.1.2 钼酸盐与正磷酸盐、锌盐的协同效应

由上节的分析可知,10 mg/L的钼酸盐对体系缓蚀作用基本上没有,这主要是因为钼酸盐是阳极钝化型缓蚀剂,也是所谓的“危险缓蚀剂”,在低浓度下发挥不了作用,有的情况还会促进腐蚀<sup>[6]</sup>。虽然10 mg/L的钼酸盐对体系没有缓蚀作用,但是,10 mg/L钼酸盐与复配成分的协同效应研究确有必要。

正磷酸盐的加入,促进了缓蚀作用,而在自来水中单独加一定量的正磷酸盐,没有明显的缓蚀作用,说明磷酸盐与钼酸盐之间存在协同效应;但是,当引入锌盐时,体系的缓蚀作用又消失,说明锌盐的存在

不利于缓蚀作用的发生,这一点在文献<sup>[8]</sup>中得到进一步证实。特别是对于200 mg/L的情况,磷酸盐的加入大大提高了体系的缓蚀率,由单独钼酸盐时36.9%的到复配后的76.5%,数据见表2。

### 2.2 交流阻抗

交流阻抗实验采用单成分钼酸盐和不同浓度(0、10、100、200、1000 mg/L)实验;钼酸盐复配成分实验(包括与正磷酸盐,锌盐的复配等);温度设定为25°C,试验介质为自来水。

在自来水介质中(25°C),测试0、10、100、200、1000 mg/L Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>浓度下的EIS谱如图1所示。由EIS谱可以发现,随着钼酸盐浓度的升高,Bode相图的低频段都出现相角峰,并且越来越高,空白试验的相角峰峰值约为20.00 deg.,而1000 mg/L含量的钼酸盐使相角峰峰值升高到50.00 deg.,Bode相图的高频段基本没有什么变化;表明,低频相角峰的突出部分对应的频率都在0.1~5 Hz之间,Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>的缓蚀机制与吸附成膜缓蚀无类似之处,中性介质(自来水)条件下钼酸盐成分是典型的阳极钝化膜。

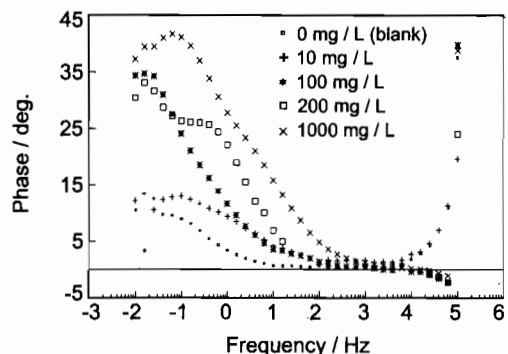


Fig. 1 Bode phase spectrograph of molybdate with different concentration

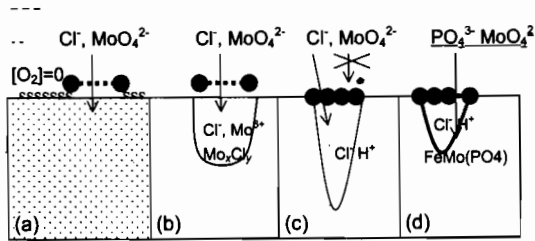


Fig. 2 Anti-corrosion mechanism

### 3 钼酸盐新型缓蚀模型的效果分析

可以看到,加入 10 mg/L 钼酸盐时,对体系无什么影响,甚至还引起腐蚀加剧;而当浓度再增大时,才开始逐步出现缓蚀性能,并且是随浓度线性变化,这与文献中提到的一致.分析认为,可能钼酸盐成阳极钝化膜,随着浓度不断增大,成膜覆盖范围相应边逐渐增大,缓蚀的发生就是由其覆盖处原来所引起的腐蚀减少量的影响,大于未覆盖处局部腐蚀带来的腐蚀影响.

钼酸盐表现出缓蚀效果主要在于对局部腐蚀的抑制上,这一点已被文献提到<sup>[9]</sup>,即钼酸盐抑制均匀腐蚀不仅耗量大,而且存在阳极缓蚀剂的危险性—浓度不够反而造成局部腐蚀加剧;钼酸盐对点蚀的抑制是很有潜力的,本文提出的理论就是在综合大量电化学实验和文献的基础上提出来的.归纳起来,钼酸盐的缓蚀机制为:

1) 点蚀的形成过程,如图 2 所示,包括蚀孔覆盖物形成、蚀孔形成初期、蚀孔完全形成等阶段;

2) 蚀孔覆盖物形成,如图 2(a)所示,钼酸盐需要充足的氧才能形成钝化膜,若进一步提高钼酸盐的浓度,钝化效果则视氧的充足程度而定,有利的情况下能形成完整的钝化膜,由于对氧气浓度要求较高,有时不会发生缓蚀效果;

3) 蚀孔形成初期,如图 2(b)所示,钼酸盐能够进入蚀孔内,若周围介质为中性,则此时蚀孔内外 pH 差不多,另外,由于蚀孔内 Fe 失电子变成阳离子,为保持电中性氯离子大量迁入蚀孔(在蚀孔形成初期还包括钼酸盐等,但在量上相对较少),Cl 的电子亲合能高、电负性也仅次于 F 和 O,所以,在无氧环境下,钼酸盐与金属表面之间将会产生 Mo 和 Cl 的化合物— $\text{Mo}_x\text{Cl}_y$ ,在最内层 Mo 的价态偏低(还原

态),表层主要是六价的 Mo 化合物,内层的 Mo 化合物致密耐腐蚀,能够抑制 Fe 的溶解;外层的效果较差,但能阻挡氯离子与金属基体的接近,而且  $\text{Mo}_x\text{Cl}_y$  的产生消耗了氯离子,使氯离子在溶液与金属表面之间形成明显的浓度梯度,减弱甚至抑制蚀孔内酸性环境的形成,从而发挥缓蚀作用.这一机制对于含 Mo 不锈钢一样适用;

4) 点蚀形成后期,如图 2(c)所示,钼酸盐不能穿过蚀孔覆盖物,而氯离子能穿过蚀孔覆盖物,就不能发挥缓蚀效果;蚀孔内形成自催化腐蚀电池,导致材料性能恶化;

5) 当体系中点蚀孔的覆盖物破裂时,如极化到击穿电位,或者磷酸盐的含量在一开始就很充足时,钼酸盐和磷酸盐在蚀孔内的酸性环境下形成杂多钼酸盐,如图 2(d)所示,它是一种很强的氧化剂,从而与亚铁离子生成不溶的含 Fe 钼酸盐,覆盖在点蚀孔内部的表面上,从而抑制点蚀的发展;虽然此时氯离子仍然可以进入点蚀孔内,但自催化腐蚀电池已经受到抑制,使局部腐蚀得到有效控制.若锌离子存在,它会沉积在阴极表面,并且减弱不溶性含 Fe 钼酸盐的生成,反而会抑制点蚀的效果;

钼酸盐缓蚀剂配伍成分有两种影响效果:抑制阴极反应的得电子能力,控制整个腐蚀电池的速度;影响阳极(点蚀坑内)化学状态,如改变 pH、产生致密沉淀以覆盖阳极表面等,但点蚀坑内阳极化学状态改变的前提是钼酸盐等物质能够进入蚀孔内.

### 4 结论

用均匀腐蚀的方法研究钼酸盐是不全面的;钼酸盐的优点主要对局部腐蚀的抑制.在大量的冷却水中,钼酸盐可能表现出不活跃的状态,但是材料表面若有局部突起或小丘状物,它就会渗透进入突起物,抑制腐蚀的进一步发展.

### 参考文献:

- [1] 陈旭俊. 材料保护, 1991, 24(6): 6
- [2] 郭良生等. 腐蚀与防护, 1999, 20(7): 321
- [3] 王大中. 工业水处理, 1991, 11(3): 8
- [4] 陈旭俊等. 中国腐蚀与防护学报, 1992, 12(3): 13
- [5] 陈怀超等. 全面腐蚀控制, 2000, 14(1): 9
- [6] 龚浩等. 北京化工大学学报, 1997, 24(2): 70
- [7] 陈民生等. 工业水处理, 1999, 19(4): 26
- [8] Jefferies J, Bucher Brad. Materials Performance, 1992, 31(5): 50
- [9] Ruijini G, M B Ives, et al. Corrosion 1989, 45(7): 572