

铜离子和聚乙二醇辛基苯基醚(OP) 对钢的缓蚀协同效应*

袁朗白¹, 刘晓轩^{1,2}, 李向红¹, 木冠南¹

(1. 云南大学 化学系, 云南 昆明 650091; 2. 大理学院 生化系, 云南 大理 671000)

摘要:用失重法研究了在盐酸介质中, 金属铜离子(II)和非离子表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚(OP)对钢的缓蚀协同作用, 讨论了产生缓蚀协同作用的原因。

关键词:盐酸; 非离子表面活性剂; 铜离子(II); 缓蚀协同作用; 钢

中图分类号: TG 174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2003)04-0361-03

由于实际需求不断增加, 近年来人们开始深入研究复合缓蚀剂各组份间的缓蚀协同作用, 但大多数研究着重于无机离子与含氮简单有机化合物对钢的缓蚀协同作用^[1,2], 却很少有人涉及到表面活性剂与金属离子对钢的缓蚀协同作用. 考虑到非离子表面活性剂 OP 为金属表面清洗剂的重要成分, 而 Cu^{2+} 等金属离子又普遍存在于自然界中, 故我们将在前文的基础上研究 Cu^{2+} 和 OP 在盐酸介质中对钢的缓蚀协同效应^[3], 深入探讨两者之间对钢的协同缓蚀规律和产生协同作用的原因。

1 实验

1.1 实验材料及仪器 实验材料为 7# 冷轧钢, 杂质的质量分数为 0.081% C, 0.3% S, 0.04% P, 0.31% Mn, 0.02% Si, 所用试剂 HCl, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯. OP 为化学纯, 水为蒸馏水. 主要仪器有 76-1 型玻璃恒温水浴 (± 0.1), DT-100 精密分析天平.

1.2 实验方法 腐蚀实验采用失重法, 按文献在 30 下进行^[1,2], 按下式计算缓蚀率 E ^[4]

$$E = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中 m_0 , m 分别为未加和添加一定量缓蚀剂后钢片

的单位面积失重量^[5], 作各种条件下的 E - ρ 曲线 (E 为缓蚀率, ρ 为缓蚀剂质量浓度), 见图 1, 2.

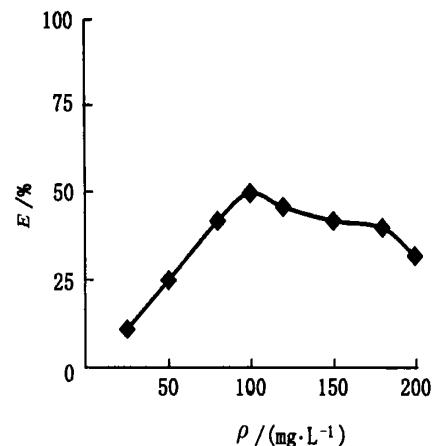


图 1 OP 对钢的缓蚀作用(2M HCl 中, 30)

Fig. 1 Corrosion inhibition of OP on steel in 2M HCl (30)

2 结果讨论

2.1 OP 在钢铁表面上的吸附及其缓蚀作用 图 1 表明, OP 在 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 质量浓度范围内对钢有一定的缓蚀作用, 质量浓度达 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 缓蚀率最大, 但仅达 50% 左右, 然后随 OP 浓度增加其缓蚀率略有下降. 其原因可能是 OP 为聚氧乙烯醚

* 收稿日期: 2003-04-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50261004); 云南省自然科学基金资助项目(2000E-017M).

作者简介: 袁朗白, 女, 云南人, 讲师, 主要从事表面化学研究.

类非离子表面活性剂,其 HLB 值约为 13,极性基为聚氧乙烯键,故有一定的亲水性,且亲水极性基团带有部分负电荷.在 HCl 介质中,钢铁表面带有正电荷^[1,3],故 OP 的亲水基一端靠静电引力很容易吸附到钢铁表面,而疏水基一端则伸向介质溶液中,有效阻隔了介质和钢表面的直接接触,从而显著降低其腐蚀速度.OP 在钢铁表面上的覆盖度将随质量浓度增加而增大,故其缓蚀率也就不断上升.但当 OP 浓度超过一定值时,它在溶液中的存在形式可能发生变化,如生成胶团等,而吸附在钢表面的 OP 分子可能形成表面胶团(半胶团),使部分钢表面裸露出来,缓蚀率则开始有所降低,这种现象在类似体系中常见^[1,5].假设 OP 在形成胶团或半胶团之前它在钢表面上的吸附规律符合 Langmuir 吸附模型,则应有

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{K} + \frac{1}{\theta_{\infty}} \quad (2)$$

式中 θ 为缓蚀剂质量浓度, K 为吸附平衡常数,而表面覆盖度 θ_{∞} 则可按文献公式计算^[4]

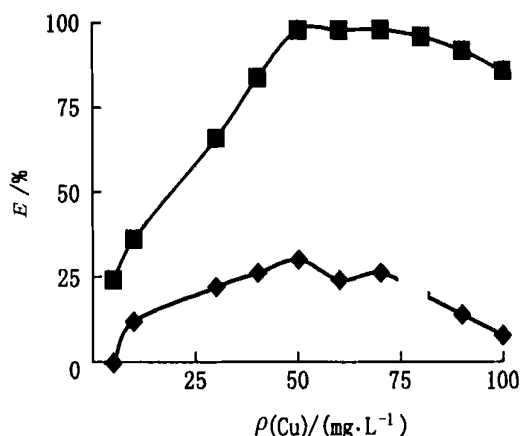
$$\theta_{\infty} = \frac{m_0 - W}{m_0 - m_m} \quad (3)$$

式中 m_m 为缓蚀率最大时的单位表面积失重量.用计算机作 θ - $\frac{1}{\theta}$ 之间的直线回归处理,发现相关系数远离 ± 1 ,斜率亦远离 1,说明此体系不满足 Langmuir 理想吸附模型.这是很容易理解的.因为在酸性介质中,钢铁表面不可能很均匀,即各处的吸附活性点分布不均,OP 将优先吸附在活性点较密的钢表面.另外 OP 为复杂离子,分子量也较大,分子之间必须存在较大的作用力,如分子作用力和静电斥力等,这就不能满足 Langmuir 理想吸附模型的两点重要假设,故吸附规律也就不可能用 Langmuir 方程来表述^[6,7],为此我们改用 Frumking 非理想吸附方程来处理^[2],即

$$\ln \frac{\theta}{(1-\theta)} \rightarrow \ln k + f \quad (4)$$

式中 f 为吸附自由能参数,它表征吸附层中吸附粒子的相互作用力大小和钢铁表面的不均匀程度.由 $\ln[\theta/(1-\theta)]$ - θ 曲线,求得直线相关系数为 0.9998,由斜率求得 $f = 2.45$,说明 OP 在钢铁表面上的吸附基本符合 Frumking 吸附模型. $f > 0$ 则说明吸附在钢铁表面上的 OP 分子之间有相互引力,这很可能是以 Van der Waals 分子力为主的相互作用力,同时亦说明钢铁表面的吸附活性点极不均匀,在这些条件下,OP 在钢表面上的吸附就不可

能十分均匀致密,因此单独 OP 的最大缓蚀率只有 50% 左右.



1 () 单独 Cu^{2+} 2 () $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 OP + Cu^{2+}

图 2 2M HCl 中,30 °C 下 Cu^{2+} 和 OP 对钢的缓蚀协同作用

Fig. 2 Synergistic effect of inhibition corrosion of Cu^{2+} and OP on steel at 30 °C

2.2 Cu^{2+} 和 OP 对钢铁的缓蚀协同作用 从图 2 中的曲线 1 可知,在 2 mol/L HCl 介质中,单独 Cu^{2+} 对钢有一定的缓蚀作用,且随 Cu^{2+} 浓度的增加,缓蚀率也逐步增大,最高可达 30% 左右,但当 Cu^{2+} 质量浓度大于 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,缓蚀率又开始随质量浓度增加而有所降低.其原因可能是少量 Cu^{2+} 在低质量浓度区会吸附到钢铁表面带负电荷的阳极部分,阻止 H^+ 对钢铁表面的进攻^[1],另外,还可能发生如下反应



生成的少量金属铜在钢铁表面形成保护膜,因 $\phi^{\ominus} \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} > \phi^{\ominus} \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$,从而有效保护了钢铁.但是当 Cu^{2+} 浓度增加到一定值时,反应(5)剧烈向右移动,生成较多的金属铜,使铁表面的铜膜迅速增厚,膜所受应力不均,最后导致部分铜膜脱落,露出铁表面与铜形成腐蚀电池,加速铁阳极的腐蚀,从而使缓蚀率明显降低.图 2 中的曲线 2 则表明,在含 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OP 的 2M HCl 介质中,随着外加 Cu^{2+} 质量浓度的增加,OP 的缓蚀率大大提高,且明显高于相同质量浓度下单独 Cu^{2+} 或单独 OP 对钢的缓蚀率,最高可达 95% 左右,说明 Cu^{2+} 和 OP 对钢产生了强烈的缓蚀协同效应,且产生最大协同效应的质量浓度范围较宽(Cu^{2+} 在 $45 \sim 100 \text{ mg} \cdot$

L^{-1}),这个重要现象可解释如下:反应(5)产生的金属铜在钢铁表面沉积过程包含着铜晶核的生成和晶体成长2个过程^[3].溶液中加入表面活性剂OP后可显著降低晶体成长速度,这是因为表面活性剂很容易吸附在新生的铜晶核上,阻碍了晶体在晶核上的正常成长,同时将促使形成更多的铜的新晶核,这样,使钢表面上的铜膜更加精细致密.另外,吸附在晶核上的OP最后也会形成一单分子膜,有效保护了铜膜.这样一来, H^+ 要进攻钢铁表面,首先要穿过OP吸附层,然后再穿过精细的铜保护膜,这显然比单独穿过铜膜或OP吸附层困难得多,故 Cu^{2+} 和OP对钢铁表现出强烈的协同缓蚀作用.实验还发现,若固定 Cu^{2+} 为极低质量浓度($3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),在较低质量浓度范围内,逐步增加OP质量浓度,则OP在钢铁表面上的吸附基本符合Langmuir理想吸附方程,即符合吸附方程(2),直线相关系数达0.9857,斜率亦接近1.这个事实说明, Cu^{2+} 存在时,OP在钢铁表面上的吸附特性发生了本质变化,从非理想吸附转变为理想吸附.这一结果进一步说明了前面提出的缓蚀协同模型存在的可能性.因为 Cu^{2+} 存在时,钢铁表面将被铜晶核形成的膜所覆盖,OP不是直接吸附在钢铁表面,而是吸附在铜膜上,这种新生成的致密铜膜的吸附活性点可能比钢铁表面均匀得多,OP质量浓度较低,其覆盖度也就较小.故吸附在铜膜上的OP分子之间相互作用力可以忽略,这样基本符合了Langmuir理想吸附模型.

综上所述,我们可得如下结论: Cu^{2+} 和非离子

表面活性剂OP对钢铁的缓蚀率均较低,但两者混合使用后,在较大浓度范围内,对钢的缓蚀作用大大增强,即 Cu^{2+} 和OP对钢铁有强烈的缓蚀协同效应,其原因是OP分子吸附在新生的铜膜上,使 H^+ 进攻钢表面难于进行,这一结论对探求钢铁的高效复合缓蚀剂具有重要的理论指导意义.

参考文献:

- [1] SINGH I, SINGH M. Effect of metallic cations on the corrosion and the hydrogen adsorption by cold-rolled mild steel in inhibited sulfuric acid[J]. Corrosion, 1987, 43:425—42.
- [2] 刘晓轩,袁朗白,李向红,等.氨基酸类有机物在硫酸介质中对钢的缓蚀作用[J].云南大学学报(自然科学版),2003,24(4):355—357.
- [3] MU Guan-nan, ZHAO Tian-pei. Effect of metallic cations on corrosion inhibition of an anionic surfactant for mild steel[J]. Corrosion, 1996, 52:853—856.
- [4] 木冠南.溴化十六烷基吡啶在铝表面上的吸附及缓蚀作用[J].物理化学学报,1989,5(5):546—548.
- [5] SDKINE I, HIRAKAWA Y. Effect of *i*-Hydroxyethylidene, 1 - diphosphonic acid on the corrosion of ss41 steel in 0.3% sodium chloride solution[J]. Corrosion, 1986, 42(5):272—276.
- [6] 木冠南,赵天培.硫酸介质中正庚醇在钢表面上的吸附及其缓蚀作用[J].化学通报,1996,(8):28—30.
- [7] MU Guan-nan. Corrosion inhibition synergism between lanthanum (III) 10n and 8 - Hydroxyquinoline for zinc in hydrochloric Acid[J]. J Rare Earths, 2002, 20(5):502—504.

Corrosion inhibition synergism of Cu^{2+} and polyethylene glycol mono - (P) octyl phenyl ether (OP) for steel in hydrochloric acid medium

YUANA Lang-bai¹, LIU Xiao-xuan², LI Xiang-hong², MU Guan-nan¹

(1. Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. Department of Biology and Chemistry, Dali College, Dali 671000, China)

Abstract: Corrosion inhibition synergism of metallic cations Cu^{2+} and non-ionic surfactant OP for steel in hydrochloric acid medium was investigated by weight loss method. It is found that the corrosion inhibition of either Cu^{2+} or OP is rather low, but when they are mixed, the corrosion inhibition for steel increases greatly at a wider concentration range, and a strong corrosion inhibition synergism is shown. This result has an important theoretical meaning for the study of the advanced mixed inhibitor of steel.

Key words: hydrochloric acid; non-ionic surfactant; copper ion (II); corrosion inhibition synergism; steel