

H_3PO_4 掺杂聚苯胺对碳钢的缓蚀性能研究

刘 栓, 赵 霞, 赵海超, 陈建敏, 余海斌

(中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室
中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)



陈建敏

摘 要: 金属管道、锅炉酸洗过程中, 金属腐蚀不可避免, 缓蚀剂是延缓金属腐蚀最有效、最经济的材料。苯胺低聚物具有可逆氧化还原特性, 作为一种新型防腐材料受到人们广泛关注。合成了一种水溶性良好的 H_3PO_4 掺杂聚苯胺纳米粒子缓蚀剂, 采用动电位极化曲线和交流阻抗谱技术研究该缓蚀剂在 1 mol/L HCl 盐酸洗液中对碳钢的缓蚀性能和缓蚀机理, 并结合扫描电镜和电子能谱分析碳钢腐蚀形貌和腐蚀产物成分。结果表明: H_3PO_4 掺杂聚苯胺纳米粒子在碳钢表面吸附成膜, 抑制氯离子对碳钢侵蚀, 属于阳极型缓蚀剂。当缓蚀剂浓度为 0.5 g/L 时, 120 min 后的缓蚀效率高达 94.9%。

关键词: H_3PO_4 掺杂聚苯胺; 碳钢; 缓蚀; 电化学腐蚀

中图分类号: TG174.4⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2016)08-0629-07

Research on Corrosion Inhibition of H_3PO_4 Doped PANi on Carbon Steel

LIU Shuan, ZHAO Xia, ZHAO Haichao, CHEN Jianmin, YU Haibin

(Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Chinese Academy of Sciences, Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies of Zhejiang Province, Ningbo Institute of Industrial Technology of the Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: During the acid pickling process of metal pipeline and boiler, the corrosion of metal is inevitable. Inhibitor is the most effective and economical way to decrease the corrosion rate of metal. Aniline oligomer possesses reversible redox performance, which enables them to be the new anticorrosion agents, and their anticorrosion performance has attracted intense attentions. Aniline oligomer is an important metal corrosion inhibitor. A water soluble inhibitor, H_3PO_4 doped PANi nanoparticle, was synthesized by dispersion polymerization technology. The corrosion performance and corrosion mechanism of PANi nanoparticle on carbon steel in 1 mol/L HCl were investigated by polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The corrosion product morphology and corrosion product components of carbon steel were also analyzed by electron scanning microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Results indicated that H_3PO_4 doped PANi nanoparticle is an anodic corrosion inhibitor which forms a compact film on carbon steel surface and then inhibits the erosion of Cl^- . When the concentration of inhibitor is 0.5 g/L, its inhibition efficiency reaches 94.9% after 120 min.

Key words: H_3PO_4 doped PANi; carbon steel; inhibitor; electrochemical corrosion

1 前 言

在原油井、输油管道、锅炉等大型钢制品酸洗除锈过程中, 需加入少量缓蚀剂来减小酸洗液对金属基体的腐蚀。缓蚀剂是一种当它以适当浓度和形式存在于环境(介质)时, 可以防止或减缓腐蚀的化学物质或复合物^[1]。缓蚀剂种类繁多, 其中有机高分子化合物或聚合物是一类重要缓蚀剂^[2-3]。

收稿日期: 2015-06-12

基金项目: 国家自然科学基金(41506098); 宁波市自然科学基金(2016A610261); 中国博士后基金(2015M580528); 浙江省博士后科研项目择优资助(BSH1502160)

第一作者: 刘 栓, 男, 1986 年生, 博士, 助理研究员

通讯作者: 陈建敏, 男, 1959 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: chenjm@nimte.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.08.10

行准确测试, 实验结果见图2。说明 H_3PO_4 掺杂聚苯胺粒子水溶液中的粒径分布在 110 ~ 240 nm 之间, 主要集中于 190 nm, 粒径较小且均一, 在水溶性中溶解性能良好, 已近似达到纳米尺度(粒径在 100 nm 以下)。

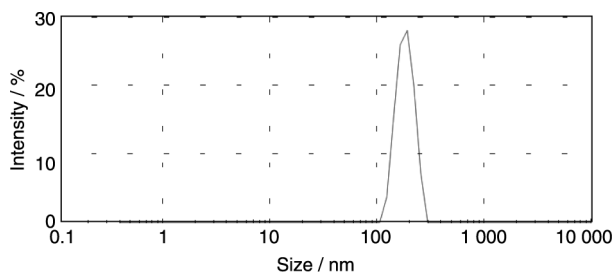


图2 水溶性聚苯胺的粒径分布图

Fig. 2 Particle size distribution of the as-prepared water soluble polyaniline nanoparticles

3.2 交流阻抗谱

采用交流阻抗谱技术评价了不同浓度聚苯胺纳米粒子(0, 0.2, 0.5 和 1.0 g/L)对碳钢在 1 mol/L 盐酸洗液中的缓蚀行为, 碳钢在不同浸泡时间(30, 60, 90, 120 min)的 EIS 谱图见图3。当盐酸洗液中不添加缓蚀剂时, 碳钢 EIS 谱图中呈单容抗弧, 容抗弧的半径随着浸泡时间的延长而逐渐增大, 120 min 后趋于稳定。当盐酸洗液中添加不同浓度聚苯胺纳米粒子后, 碳钢 EIS 谱图中也呈单容抗弧, 其容抗弧半径随着缓蚀剂浓度的增加而增大, 且远大于空白盐酸洗液的容抗弧半径。容抗弧半径越大, 电荷在溶液/碳钢双电层间的转移越困难, 碳钢腐蚀速率越低, 缓蚀剂的缓释能力越好。图3c 表明, 碳钢在添加 0.5 g/L 或 1.0 g/L 缓蚀剂的盐酸洗液中其 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 比空白洗液中模值要高约 1.5 个数量级, 说

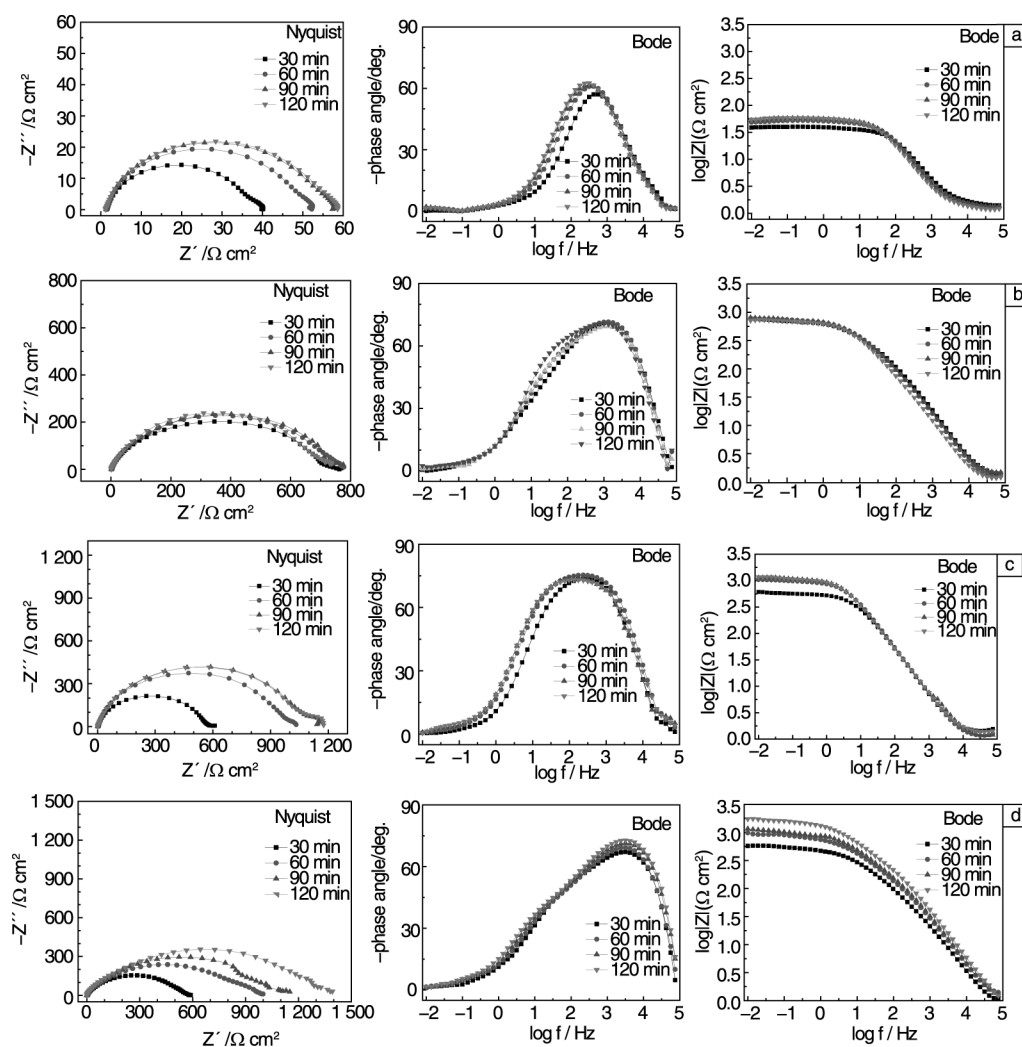


图3 碳钢在含有不同浓度 H_3PO_4 掺杂聚苯胺的 1 mol/L HCl 溶液中浸泡不同时间后的交流阻抗谱图(25℃):

(a) 0 g/L; (b) 0.2 g/L; (c) 0.5 g/L; (d) 1.0 g/L

Fig. 3 EIS of carbon steel immersed in 1 mol/L HCl with different concentrations of H_3PO_4 -PANi at 25°C during different immersion time: (a) 0 g/L; (b) 0.2 g/L; (c) 0.5 g/L; (d) 1.0 g/L

明聚苯胺纳米粒子有效降低了碳钢在盐酸洗液中的腐蚀速率。

为了定量评价缓蚀剂的缓释效果,采用 ZSimpWin 软件对 EIS 谱图进行拟合解析,得到的电化学腐蚀参数见表 1。在等效电路图(图 4)中, R_s 代表溶液电阻, Q 代表常相位角元件,表达式为 $\omega^{-n}/Y_0 \cdot (\cos n\pi/2 + j \sin n\pi/2)$, ω 为相位角, n 为常相位角指数,表征弥散效应程度^[9]。当 $n=1$ 时 Q 表示纯电容, $n=0$ 时 Q 表示纯电阻,当 $n=-1$ 时 Q 表示纯电感,在本实验中,拟合得到的 n 值都大于 0.5,在 0.75 ~ 0.87 之间,表明盐酸洗液/碳钢界面主要呈双电层电容性质。 Q_{dl} 为碳钢与腐蚀介

质之间的双电层电容,可反映缓蚀剂在电极表面的吸附特性; R_{ct} 为电荷转移电阻,表征碳钢在盐酸洗液中的腐蚀速率^[10]。

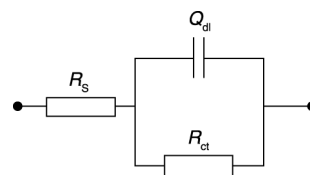


图 4 等效电路图

Fig. 4 The equivalent circuit used to fit the EIS data

表 1 碳钢在添加不同浓度 H_3PO_4 掺杂聚苯胺的 1 mol/L HCl 溶液中浸泡不同时间后的阻抗谱拟合参数

Table 1 The fitted impedance parameters of carbon steel immersed in 1 mol/L HCl with different concentrations of H_3PO_4 -PANi during different immersion time

Concentration/g · L ⁻¹	Time/min	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$Q_{dl}/\mu\text{Fcm}^{-2}$	n	$R_{ct}/\Omega \text{ cm}^2$	IE
Blank	30	1.42	146	0.85	37.59	--
	60	1.32	151	0.87	49.49	--
	90	1.37	168	0.87	54.69	--
	120	1.22	191	0.87	55.93	--
0.2	30	1.21	62.2	0.81	679.1	91.7
	60	1.12	59.4	0.83	714.5	92.1
	90	1.29	50.2	0.81	691.3	91.9
	120	1.09	49.6	0.84	724.8	92.2
0.5	30	1.45	71.3	0.89	560.8	90.0
	60	1.17	63.4	0.89	972.5	94.2
	90	2.47	59.9	0.87	1059	94.7
	120	1.35	53.2	0.87	1096	94.9
1.0	30	0.74	79.4	0.75	528.5	81.4
	60	0.91	55.5	0.75	898.9	93.4
	90	0.75	44.7	0.76	1121	95.0
	120	0.67	42.9	0.77	1318	95.7

随着浸泡时间的延长,溶液电阻 R_s 基本不变。空白盐酸洗液中,其 Q_{dl} 逐渐从 146 增大到 191 μFcm^{-2} , R_{ct} 从 37.59 增大到 55.93 $\Omega \text{ cm}^2$,可能是由于碳钢表面新生成腐蚀产物减小了腐蚀介质 (H^+ 、 Cl^- 和 H_2O) 与碳钢的有效接触面积,碳钢的腐蚀速率有所降低。当盐酸洗液中添加不同浓度的缓蚀剂后,(1) 碳钢表面的 Q_{dl} 值随浸泡时间的延长而逐渐减小,都比空白盐酸溶液值低,说明缓蚀剂可以在碳钢表面逐渐吸附成膜,减小腐蚀性介质与碳钢的有效接触面积,进而降低碳钢腐蚀速率^[11];(2) 添加不同浓度的缓蚀剂后,碳钢的 R_{ct} 值随浸泡时间的延长而逐渐增大,说明碳钢的腐蚀阻力逐渐增大。缓蚀剂的缓蚀效率可由公式 (2) 计算得到^[12]:

$$IE = \frac{R_{ct}^0 - R_{ct}}{R_{ct}^0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, R_{ct}^0 和 R_{ct} 分别表示碳钢在添加和不添加缓蚀剂 HCl 溶液中的电荷转移电阻。当缓蚀剂浓度为 0.2, 0.5 和 1.0 g/L 时,浸泡 2 h 后,缓蚀剂对碳钢的缓蚀效率分别为 92.2%, 94.9% 和 95.7%,比较缓蚀剂成本和缓释能力可知,添加 0.5 g/L 的 H_3PO_4 掺杂聚苯胺就可有效抑制碳钢在盐酸洗液中的腐蚀。

3.3 极化曲线

图 5 是碳钢在添加不同浓度 H_3PO_4 掺杂聚苯胺纳米粒子 1 mol/L 盐酸洗液中浸泡 2 h 后的动电位极化曲线。随着缓蚀剂浓度的增大,碳钢的自腐蚀电位逐渐正移,

阳极极化曲线和阴极极化曲线的电流密度逐渐减小, 说明碳钢的腐蚀速率随着缓蚀剂浓度增加而降低。在 E_{corr} 附近 $\pm 70 \text{ mV}$ 进行 Tafel 线性拟合, 得到的电化学拟合参数见表 2。碳钢在 H_3PO_4 掺杂聚苯胺粒子浓度为 0, 0.2, 0.5 和 1.0 g/L 的盐酸溶液中的腐蚀速率分别为 194.1, 45.6, 15.6 和 15.1 μAcm^{-2} 。随着缓蚀剂浓度的增大, 碳钢阴极极化率 b_c 变化不大, 阳极极化率 b_a 显著增大, 可能是由于 H_3PO_4 掺杂聚苯胺在碳钢表面吸附形成钝化膜, 抑制了碳钢的阳极溶解过程 (见 SEM 图 8), 说明 H_3PO_4 掺杂聚苯胺属于阳极型抑制剂。

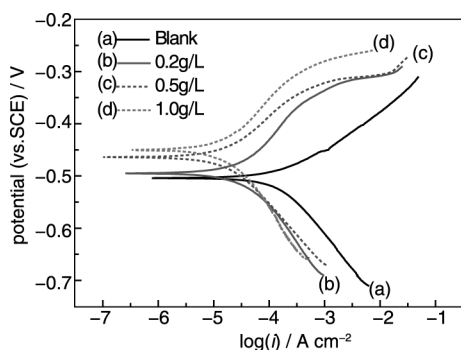


图 5 碳钢在含有不同浓度 H_3PO_4 掺杂聚苯胺的 1 mol/L HCl 溶液中浸泡 2 h 后的极化曲线 (25 °C)

Fig. 5 Polarization curves of carbon steel immersed in 1 mol/L HCl with different concentrations of H_3PO_4 -PANi at 25°C after 2 hours

表 2 碳钢在添加不同浓度 H_3PO_4 掺杂聚苯胺的 1 mol/L HCl 溶液中的电化学拟合参数

Table 2 The fitted electrochemical parameters of carbon steel immersed in 1 mol/L HCl with different concentrations of H_3PO_4 -PANi

	E_{corr} (V vs. SCE)	i_{corr} (μAcm^{-2})	b_a (V/dec)	b_c (V/dec)
Blank	-0.503	194.1	0.041	-0.139
0.2g/L	-0.496	45.6	0.107	-0.138
0.5g/L	-0.461	15.6	0.116	-0.145
1.0g/L	-0.451	15.1	0.127	-0.153

3.4 腐蚀形貌

图 6 是碳钢在空气中放置 2 h 后的 SEM 照片。碳钢

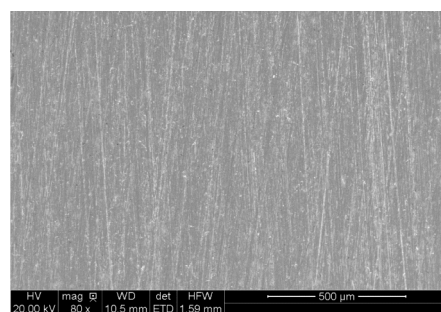


图 6 碳钢在空气中放置 2 h 后的 SEM 照片

Fig. 6 SEM image of carbon steel placed in air after 2 hours

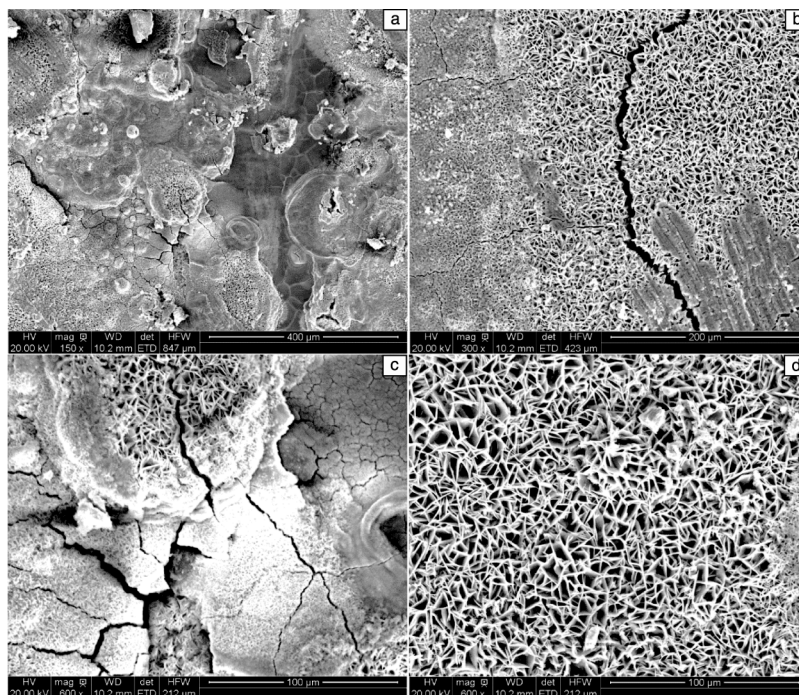


图 7 碳钢在不含缓蚀剂的 1mol/L 盐酸洗液中浸泡 2 h 后不同腐蚀区域的 SEM 照片: (a) 放大 150 倍; (b) 放大 300 倍; (c) 放大 600 倍; (d) 放大 600 倍

Fig. 7 SEM images of different corrosion regions of carbon steel immersed in 1mol/L HCl solution after 2 hours: (a) $\times 150$; (b) $\times 300$; (c) $\times 600$; (d) $\times 600$

表面光滑, 没有明显腐蚀现象发生, 其表面划痕是在打磨过程中形成。图 7 和图 8 分别是碳钢在不添加和添加 0.5 g/L H_3PO_4 掺杂聚苯胺的 1 mol/L 盐酸洗液中浸泡 2 h 后的 SEM 照片。在不添加缓蚀剂的盐酸洗液中, 碳钢表面腐蚀严重, 有明显腐蚀坑和裂纹出现, 大量针叶状腐蚀产物沉积在碳钢表面会易于溶解氧在碳钢表面吸附, 加速碳钢阴极去极化过程。当盐酸洗液中添加 0.5 g/L H_3PO_4 掺杂聚苯胺后, 碳钢表面有轻微腐蚀发生, 片状缓蚀剂吸附在碳钢表面, 可以有效阻隔腐蚀介质与碳钢的有效接触。

表 3 列出了碳钢在不添加和添加 0.5 g/L H_3PO_4 掺杂聚苯胺的盐酸洗液中浸泡 2 h 后 EDS 元素含量变化。在空白 1 mol/L 盐酸洗液中, 碳钢表面的腐蚀产物主要为铁氧化物和氯化物。当添加 0.5 g/L H_3PO_4 掺杂聚苯胺后, 碳钢腐蚀产物中的氯元素含量降低, 氮元素和磷元素含量显著增高, 说明 H_3PO_4 掺杂聚苯胺可以吸附在碳钢表面, 减少腐蚀性氯离子与碳钢的有效接触, EDS 结

果与电化学测试结果一致。

表 3 碳钢在不添加和添加 0.5 g/L 缓蚀剂的 1 mol/L 盐酸洗液中浸泡 2 h 后 EDS 元素含量

Table 3 EDS results of the chemical compositions of carbon steels immersed in 1 mol/L HCl solution with and without 0.5 g/L H_3PO_4 -PANi after 2 hours

Element (wt%)	Blank	0.5 g/L inhibitor
Fe	62.71	66.78
O	26.31	28.62
Cl	10.35	3.78
C	0.04	0.05
N	0.00	0.11
P	0.02	0.12
H	0.09	0.07
Mn	0.48	0.47

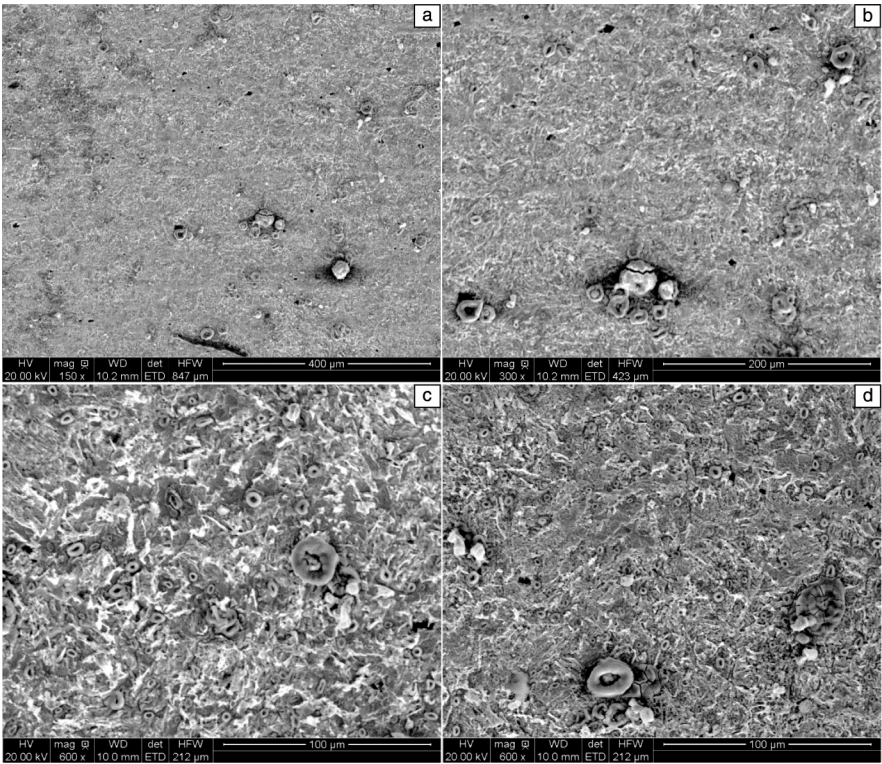


图 8 碳钢在含 0.5 g/L H_3PO_4 掺杂聚苯胺的 1 mol/L 盐酸洗液中浸泡 2 h 后不同腐蚀区域的 SEM 照片: (a) 放大 150 倍; (b) 放大 300 倍; (c) 放大 600 倍; (d) 放大 600 倍

Fig. 8 SEM images of different corrosion regions of carbon steel immersed in 1 mol/L HCl solution containing 0.5 g/L inhibitor after 2 hours: (a) $\times 150$; (b) $\times 300$; (c) $\times 600$; (d) $\times 600$

4 结 论

实验制备了一种水溶性良好的 H_3PO_4 掺杂聚苯胺纳米粒子缓蚀剂, 其粒径分布均匀, 主要集中于 190 nm。该缓蚀剂在盐酸洗液中可在碳钢表面吸附成膜, 减少腐蚀性氯离子与碳钢的有效接触面积, 对碳钢具有良好缓释效果。当缓蚀剂的浓度为 0.5 g/L 时, 120 min 后的缓蚀效率高达 94.9%。极化曲线和交流阻抗谱图测试结果具有较好一致性, 极化曲线表明缓蚀剂为阳极型缓蚀剂。

参考文献 References

- [1] Wei Baoming (魏宝明). *Theory and Application of Metal Corrosion* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [2] Li Yingping (李应平), Wang Xianhong (王献红), Li Ji (李季), et al. *Materials China* (中国材料进展) [J], 2011, 30 (8): 17–25.
- [3] Montemor M F. *Surface & Coatings Technology* [J], 2014, 258: 17–37.
- [4] Sasikumar Y, Kumar A M, Gasem Z M, et al. *Applied Surface Science* [J], 2015, 330: 207–215.
- [5] Chen Yun, Wang Xianhong, Li Ji, et al. *Electrochimica Acta* [J], 2007, 52 (17): 5 392–5 399.
- [6] Li Hanlu, Wang Jixiao, Chu Qingxian, et al. *Journal of Power Source* [J], 2009, 190 (2): 578–586.
- [7] Zhang Jing, Kong Lingbin, Wang Bin, et al. *Synthetic Materials* [J], 2009, 159 (3–4): 260–266.
- [8] Shi Yu, Shi Jie. *Journal of Contemporary Chemical Industry* [J], 2011, 40 (1): 66–68.
- [9] Liu Shuan, Sun Huyuan, Sun Lijuan, et al. *Corrosion Science* [J], 2012, 65: 520–527.
- [10] Sun Huyuan, Liu Shuan, Sun Lijuan. *International Journal of Electrochemical Science* [J], 2013, 8: 3 494–3 509.
- [11] Zhao Xia, Liu Shuan, Wang Xiutong, et al. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology* [J], 2014, 33 (5): 1 163 – 1 171.
- [12] Qian Bei, Wang Jing, Zheng Meng, et al. *Corrosion Science* [J], 2013, 75: 184–192.

(编辑 惠 琼)