

# 海水介质中碳钢缓蚀剂的研究

杨朝晖<sup>1</sup> 王庆璋<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 冶金部钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所 266071)

(<sup>2</sup> 青岛海洋大学 266003)

**提要** 用正交实验法,对所选的磷酸盐、葡萄糖酸钙、硫酸锌、十二烷基硫酸钠、对氨基苯磺酰胺、丹宁酸、四硼酸钠及钼酸钠等 8 种成分对海水中碳钢的复配缓蚀效果进行了研究,筛选出用磷酸盐、葡萄糖酸钙和硫酸锌组成的复合配方。结果表明,由  $100 \times 10^{-6}$  葡萄糖酸钙,  $300 \times 10^{-6}$  硫酸锌和  $200 \times 10^{-6}$  磷酸盐组成的复配缓蚀剂,对海水中碳钢的缓蚀率可达 89.09%。

**关键词** 海水, 缓蚀剂, 碳钢

目前,缓蚀剂的发展方向是高效、低毒、无公害、无污染。从前人的研究结果来看,葡萄糖酸盐是既能满足上述条件,又能对海水中碳钢腐蚀起到有效抑制作用的缓蚀剂。同时,葡萄糖酸盐做缓蚀剂时和许多缓蚀剂配合呈现协同效应,并具有优异的络合性能和很好的阻垢效果,且价格低廉<sup>[1,2]</sup>。因此,本研究以葡萄糖酸盐做缓蚀剂的主盐。

据文献报道,葡萄糖酸盐与锌盐及磷酸盐在中性水介质中对抑制碳钢的腐蚀具有较为明显的协同效应<sup>[2]</sup>。钼酸盐与葡萄糖酸盐对抑制中性水介质中碳钢的腐蚀具有一定的协同效应,同时徐寿昌(1984)、郭新民等(1991)、麦秀芬等(1992)认为,钼酸盐与磷酸盐和锌盐也存在协同效应。袁万钟等(1992)、罗一丁等(1992)、G. M. Ranged 等也认为,硼酸盐是一种耐氯、无害、稳定性好的缓蚀剂,其在中性介质中与葡萄糖酸盐和钼酸盐均有协同缓蚀作用。据尼日利亚的 Sawant 等人的研究认为,在天然海水中低投加量的对氨基苯磺酰胺对碳钢具有很高的缓蚀率<sup>[3]</sup>。丹宁是一种来源方便、价格低廉、没有污染的中性水介质中的缓蚀剂。十二烷基硫酸钠则是一种较为常用的表面活性剂。因此,试验选定锌盐、钼酸盐、磷酸盐、硼酸盐、丹宁酸、对氨基苯磺酰胺和十二烷基硫酸钠为葡萄糖酸盐的复配剂。

## 1 材料与方法

实验采用弱极化区测量法,测试样的腐蚀电流,从而得到各配方的缓蚀率。通过两组正交表得到了具有很好缓蚀效果的复合配方。

所用腐蚀介质为青岛小麦岛海域天然海水,盐度为 32。

所用试片材料为普通低碳钢 A<sub>3</sub> 钢。其规格为: 1.00 cm × 1.00 cm × 0.26 cm, 试片均采用线切割方法进行加工。试片成分见表 1。

表 1 A<sub>3</sub> 钢成分

Tab. 1 Composition of A<sub>3</sub> steel

Si	Mn	C	P	Cu	S	N	Fe
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
0.191	0.376	0.104	0.018	0.036	0.020	0.0037	余量

进行弱极化区极化测量的主要仪器为: JH 2C 晶体管恒电位仪、PZ8 型直流数字电压表、DT 9101 数字电流表、GX-1 给定信号发生器、HKCB-3 型恒控加热器。辅助电极为铂电极,参比电极为 217 型饱和甘汞电极。

## 2 结果与讨论

### 2.1 缓蚀剂成分的筛选

本实验初步选择的缓蚀剂有葡萄糖酸钙、硫酸锌、磷酸盐、钼酸钠、四硼酸钠、对氨基苯磺酰胺、丹宁酸、十二烷基硫酸钠 8 种。根据预实验的结果,将葡萄糖酸钙和硫酸锌作为一种成分,按摩尔比 1: 1 复配投加,因而实验共有 7 种因素。成分选择时主要考虑在体系中加入各成分前后对缓蚀性的影响,因此,选择水平时仅考虑投加与不投加两种情况,所以实验水平数定为二水平。根据文献资料来选择各种成分的投

收稿日期: 1996-11-28

加量,从而确定了如下的因素水平表(表 2)。

表 2 成分筛选因素水平

Tab 2 Factors and standards of selected composition

水平	磷酸盐 A( $\times 10^{-6}$ )	四硼酸钠 B( $\times 10^{-6}$ )	十二烷基磺酸钠 C( $\times 10^{-6}$ )	对氨基苯磺酰胺 D( $\times 10^{-6}$ )	钼酸钠 E( $\times 10^{-6}$ )	丹宁酸 F( $\times 10^{-6}$ )	葡萄糖酸锌 G( $\times 10^{-6}$ )
1	0	0	0	0	0	0	0
2	200	200	20	2	200	200	200

表 3  $L_8(2^7)$  正交实验数据结果

Tab 3 The test result of  $L_8(2^7)$  alternated experiment

试验号	磷酸盐 A	四硼酸钠 B	十二烷基磺酸钠 C	对氨基苯磺酰胺 D	钼酸钠 E	丹宁酸 F	葡萄糖酸 锌 G	缓蚀率 (%)
1	1	1	1	1	1	1	1	0
2	1	1	1	2	2	2	2	37.80
3	1	2	2	1	1	2	2	30.95
4	1	2	2	2	2	1	1	39.79
5	2	1	2	1	2	1	2	80.50
6	2	1	2	2	1	2	1	7.30
7	2	2	1	1	2	2	1	37.88
8	2	2	1	2	1	1	2	83.99
I	7.24	31.40	39.92	37.33	30.56	31.18	1.35	/
II	52.42	28.26	19.74	22.33	29.10	28.48	58.31	/
R	45.18	3.14	20.18	15.00	1.46	2.70	56.96	/

根据实验的因素水平数,选择  $L_8(2^7)$  正交表来进行正交实验。

从表 3 中可看出,  $R_G, R_A$  值最高分别为 56.96 和 45.18, 且  $II_G > I_G, II_A > I_A$ , 因此, 葡萄糖酸锌和磷酸盐是起绝对作用的缓蚀剂。R 值处于第三、第四位的  $R_C, R_D$  分别为 20.18 和 15.00, 且  $II_C < I_C, II_D < I_D$ , 说明在所选溶液配方中十二烷基磺酸钠和对氨基苯磺酰胺具有一定的负效应。而  $R_B, R_F, R_E$  均远小于  $R_G, R_A$  和  $R_C, R_D$ , 说明四硼酸钠、丹宁酸和钼酸钠在体系中作用不大。因此, 把进一步进行研究的缓蚀剂成分确定为磷酸盐、葡萄糖酸钙和硫酸锌。

表 4 配方选择因素水平

Tab 4 Factors and standards of selected formula

水平	葡萄糖酸钙 A( $\times 10^{-6}$ )	硫酸锌 B( $\times 10^{-6}$ )	磷酸盐 C( $\times 10^{-6}$ )
1	100	100	100
2	200	200	200
3	300	300	300

## 2.2 缓蚀剂配方的选择

根据确定缓蚀剂成分实验的结果, 确定了如下因素水平表(表 4)。

根据实验的因素水平数, 选择  $L_9(3^4)$  正表来进行正交实验。

表 5  $L_9(3^4)$  正交实验数据结果

Tab 5 The test result of  $L_9(3^4)$  alternated experiment

试验号	葡萄糖酸钙 A	硫酸锌 B	磷酸盐 C	空列 D	缓蚀率 Z(%)
1	1	1	1	1	80.18
2	1	2	2	2	85.53
3	1	3	3	3	85.81
4	2	1	2	3	82.19
5	2	2	3	1	84.76
6	2	3	1	2	83.56
7	3	1	3	2	79.56
8	3	2	1	3	81.98
9	3	3	2	1	85.96
I	83.84	80.64	81.91	83.68	/
II	83.50	84.09	84.56	82.88	/
III	82.50	85.11	83.38	83.33	/
R	1.34	4.47	1.47	0.75	/

从表 5 中可看出,  $R_B > R_C > R_A$ , 而  $R_A$  和  $R_C$  均较小, 且  $R_A$  和  $R_C$  较接近,  $R_C - R_A = 0.13$ , 说明在所选配方中硫酸锌浓度的变化对缓蚀率影响较大, 而葡萄糖

酸钙和磷酸盐浓度的变化对缓蚀率影响相对较小,且两者的影响程度相差不大。 $R_D$  为 0.75, 不等于 0, 说明实验存在误差, 但误差影响较小。 $I_A > II_A > III_A$  说明葡萄糖酸钙的浓度选取  $100 \times 10^{-6}$  较合适,  $III_B > II_B > I_B$  说明硫酸锌浓度选取  $300 \times 10^{-6}$  较合适,  $II_C > III_C > I_C$  说明磷酸盐浓度选取  $200 \times 10^{-6}$  较合适。因而,  $100 \times 10^{-6}$  葡萄糖酸钙、 $300 \times 10^{-6}$  硫酸锌和  $200 \times 10^{-6}$  磷酸盐组成的复配缓蚀剂应有较好的缓蚀效果。通过实验验证, 该复合配方的缓蚀剂对海水中碳钢的缓蚀率可达 89.09%。

### 3 结论

在海水介质中, 采用葡萄糖酸钙、硫酸锌和磷酸

盐组成的复配缓蚀剂, 能起到抑制碳钢腐蚀的作用。由  $100 \times 10^{-6}$  葡萄糖酸钙,  $300 \times 10^{-6}$  硫酸锌和  $200 \times 10^{-6}$  磷酸盐组成的复配缓蚀剂, 对海水中碳钢的缓蚀率可达 89.09%。

### 主要参考文献

- 1 杨文治. 金属防腐蚀手册. 上海: 上海科学技术出版社, 1989. 17
- 2 徐寿昌. 工业冷却水处理技术. 北京: 化学工业出版社, 1984. 272
- 3 Sawant. S. S. and Venugopal. C. *et al.*. *Corros. Prev. Control*, 1994, 41(11): 14~ 18

## STUDIES ON CORROSION INHIBITORS OF MILD STEEL IN SEAWATER

YANG Zhao-hu<sup>1</sup>, WANG Qing-zhang<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Qingdao Research Institute of Marine Corrosion 266071)

(<sup>2</sup>Ocean University of Qingdao 266003)

**Received:** Nov. 28, 1996

**Key Words:** Seawater, Inhibitor, Mild steel

### Abstract

Corrosion inhibitors of mild steel in seawater were studied in this work using electrochemical methods. Eight compounds, Calcium gluconate, Zinc sulphate, Phosphate, Sodium molybdate, Sodium lauryl sulfate, disodium tetraborate, Tannic acid and Sulfanilamide, were assessed for corrosion inhibition of mild steel in seawater. The result shows that the inhibitor which compounded with  $100 \times 10^{-6}$  calcium gluconate,  $300 \times 10^{-6}$  zinc sulphate and  $200 \times 10^{-6}$  sodium polyphosphate has an inhibitive efficiency of 89.09%.