

一种气相缓蚀剂的密闭空间定量评价方法

李海清, 钱静, 王彤

(江南大学, 无锡 214122)

摘要: 在总结了国内外文献中气相缓蚀剂缓蚀性能评价方法的基础上, 提出了一种密闭空间定量评价方法, 并对试验条件进行了优化, 得到的最佳试验条件为: 试验温度为 60 °C; 循环周期为加热 8 h 静置 16 h, 24 h 为一个循环; 试验周期为 1 d; 溶液为含 NaHCO₃, Na₂SO₄, NaCl 的质量浓度分别为 1 g/L 的电解质溶液 60 mL。对单组分气相缓蚀剂和复配气相缓蚀剂采用密闭空间定量评价方法进行了定量评价和验证, 发现总趋势与废止的部颁 92 年标准结果类似, 说明这种评价法能为高效、快速、定量评价气相缓蚀剂的缓蚀性能提供新的思路。

关键词: 气相缓蚀剂; 腐蚀速率; 缓蚀率; 定量评价; 预膜

中图分类号: TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)19-0094-05

A Confined Space Quantitative Evaluation Method of Vapor Phase Corrosion Inhibitors

LI Hai-qing, QIAN Jing, WANG Tong

(Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: A confined space quantitative evaluation method of vapor phase corrosion inhibitors was put forward based on summarization of foreign and domestic literature on vapor phase corrosion inhibitors evaluation. The test conditions of the method were optimized through experiments. The results showed that the best experimental conditions are as follows: the experimental temperature is 60 °C; the cycle period is 8 h heating and 16 h staying; and the experimental time is one day(24 h). In the experiment, 60 mL electrolyte solution with the same 1 g/L mass fraction of NaHCO₃, Na₂SO₄ and NaCl was used. This quantitative evaluation method was verified by test on one-component corrosion inhibitors and available compound corrosion inhibitors. The purpose was to provide reference for vapor phase corrosion inhibitors evaluation.

Key words: vapor phase corrosion inhibitor; corrosion rate; corrosion rate; quantitative evaluation; prefilming

随着研究的深入和应用实践的发展, 气相缓蚀技术以其安全、环保、高效的特点, 得到了越来越多的应用。气相缓蚀剂的缓蚀效果的评价方法可分为自然环境试验和试验室加速试验 2 种^[1]。自然环境试验周期较长, 试验室加速试验被普遍应用于气相缓蚀剂缓蚀效果的评价。失重法是一种较为可靠的定量评价方法, 除可用于评价筛选缓蚀剂外, 还可用于验证其他测试方法的准确性。文献中出现过的用于定量计算的气相缓蚀剂评价方法首先是 William Skinner^[2]于 1993 年提出的, 明确指出了方法可用于定量评价, 具有能够模拟大气腐蚀状态下气相缓蚀剂的作

用过程, 重现性好, 能得到定量的结果等优点^[3], 但属于半密闭空间, 与实际气相缓蚀剂一般在密闭空间应用过程有差异。能用于密闭空间定量评价的方法主要有 3 种, 分别称为: 92 标准试验、水浴失重试验^[4]、Pinchuk^[5]测试试验。由于现在可用于定量评价的失重方法存在空白试验腐蚀速率数值较小、试验周期较长等缺点, 对于万红敬等人^[6]提出的甄别试验体系用于气相缓蚀剂的定性评价, 笔者在此试验体系的基础上, 对试验条件进行了探索, 希望改进后的试验能够用于气相缓蚀剂缓蚀性能的定量评价。

收稿日期: 2012-06-08

作者简介: 李海清(1987—), 女, 云南人, 江南大学硕士生, 主攻防锈包装。

1 试验方法选择

1.1 材料

试验材料见表 1 和 2。

表 1 45# 钢的化学成分
Tab.1 Chemical composition of 45# steel %

C	Si	Mn	P	S	Al	Gr	Ni	Cu
0.46	0.28	0.52	≤0.035	≤0.035		≤0.25	≤0.30	≤0.25

表 2 市售复配气相缓蚀剂的成分

Tab.2 Composition of compound corrosion inhibitors

名称	缓蚀剂 1 号	缓蚀剂 2 号	缓蚀剂 3 号	缓蚀剂 4 号
成分	厂家提供	厂家提供	进口 VPCI-609	国产钢铁 用防锈剂

50 mm × 25 mm × 2 mm 的 45# 钢试片(符合 GB/T 699-1999 的要求)、尿素、六次甲基四胺、亚硝酸二环己胺、二甲基咪唑、苯甲酸、磷酸氢二铵、丙酮、180# ~ 400# 砂纸、不同厂家提供的 4 种市售复配气相缓蚀剂。

1.2 仪器

恒温恒湿箱、恒温水浴、数显电子天平等。

1.3 试片的预处理

实验前分别用 240#、360#、400# 的砂纸沿试片长边的方向打磨,除去斑痕和毛刺,然后用无水乙醇擦洗 3 遍,热风吹干后称重,放在干燥器中待用。

1.4 试验后试片的处理

试验结束后,用酸洗液清洗试片表面的锈斑(处理时间小于 5 min)后用蒸馏水冲洗,然后用无水乙醇擦洗 3 遍,热风吹干后称重。试验中用胶带固定的试片酸洗前要采用丙酮除胶。酸洗液用硝酸配制:硝酸(分析纯)105 mL,苯胺(分析纯)2.0 g,六亚甲基四胺(分析纯)2.0 g,硫氰酸钾(分析纯)2.0 g,加水至 1 L。

空白试样经酸洗后,质量损失小于 1.0 mg,说明酸洗本身对试样质量损失影响极小。

1.5 空白筛选试验

1) 92 标准试验:根据已废止的《JB/T 6071-1992 气相防锈剂技术条件》中气相防锈甄别试验空白试验进行,按装置要求放置试片并密闭 250 mL 烧瓶,置于(50±1) °C 的恒温箱中 2 h,后移入 15 mL 蒸馏水,再置于恒温箱中开始试验,每天加热 8 h,静置 16,24 h 为一循环,试验 7 d。

2) 水浴失重试验:将盛有 100 mL 质量分数为

3% 的 NaCl 溶液的 1 L 广口瓶,按装置要求放置试片并密闭广口瓶,置于(60±1) °C 的恒温水浴中试验,每天加热 8 h,静置 16,24 h 为一循环,试验 7 d。

3) Pinchuk 测试试验:将盛有 45 mL 质量分数为 9.45% 的甘油水溶液的 1 L 的广口瓶,按装置要求放置试片并密闭广口瓶开始试验,一循环包括在(5±2) °C 的冰箱中暴露 3 h,在(55±2) °C 的恒温箱中暴露 3 h,再在同条件下的冰箱中 2 h,恒温箱中 16 h,24 h 为一循环,试验 10 d。

4) 甄别试验^[6]:将 60 mL 蒸馏水置于 800 mL 烧杯中,将试片用封箱带固定在烧杯上方,置于(40±1) °C 的恒温水浴中加热 8 h,自然冷却至室温 16 h,24 h 为一循环,试验 1 d。

失重评价时预挥发和预膜具有重要作用,因而在进行所有试验前预膜 2 h^[7],每种试验平行试验 4 组。腐蚀速率的计算公式见式(1)。

$$v = \frac{8.76 \times 10^7 \times (m - m_1)}{St\rho} \quad (1)$$

式中: v 为腐蚀速率(mm/a); m 为试验前的试样质量(g); m_1 为试验后的试样质量(g); S 为试样的总面积(cm^2); t 为试验时间(h); ρ 为材料的密度(kg/m^3)。

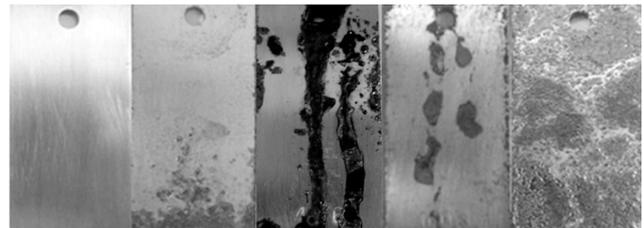
表 3 中数据 92 标准试验尽管试验周期长达 7 d,

表 3 空白筛选试验结果平均值

Tab.3 The average results of blank selection tests

编号	平均失重 /g	平均腐蚀速率 /(mm · a ⁻¹)	周期 /d
92 标准	0.0401	0.0950	7
水浴失重	0.0632	0.1499	7
Pinchuk 测试	0.0431	0.1022	10
甄别试验	0.0124	0.3720	1

但空白试验的平均腐蚀速率很低,这应该是此标准被废止的重要原因。4 种试验对比来看,甄别试验的平均腐蚀速率最大,且试验周期较短,见图 1,腐蚀外观



试验前试片 92标准 水浴失重 Pinchuk测试 试验甄别

图 1 空白筛选试验试片腐蚀形貌对比

Fig.1 Comparison of corrosion morphology in blank selection tests

均匀,减少了因试片悬挂造成的水滴流淌,因而采用甄别试验体系并对其加以优化,应能满足对气相缓蚀剂缓蚀性能的定量评价。

2 试验方法的优化

为使甄别试验更适用于气相缓蚀剂缓蚀性能的定量评价,根据甄别试验基本原理提出了密闭空间定量评价方法,装置见图 2,并对试验循环周期、试验温

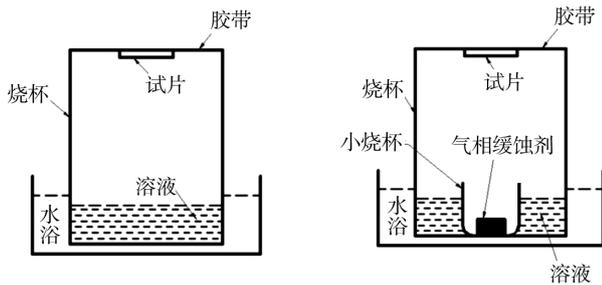


图 2 密闭空间定量评价装置

Fig. 2 Device for confined space quantitative evaluation

度及溶液浓度进行优化比对。其中循环周期、试验温度及溶液浓度均是参考国内外文献中使用过的参数来制定,每种试验平行试验 4 组。

2.1 试验循环周期的优化

将 60 mL 蒸馏水置于 800 mL 烧杯中,将试片用封箱带固定在烧杯上方,在 $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中加热 8 h,对照组加热 12 h,剩余时间让其自然冷却至室温,24 h 为 1 循环,试验 1 d。

2 种不同的循环方式其平均失重和平均腐蚀速率相差不大,见表 4。考虑到试验前有充分的时间准

表 4 不同循环周期下空白试验的平均腐蚀数据

Tab. 4 The blank test average corrosion data of different cycles

循环周期	平均失重 /g	平均腐蚀速率 /($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)
加热 8 h 静置 16 h	0.0124	0.3720
加热 12 h 静置 12 h	0.0127	0.3810

备,采用加热 8 h 静置 16 h 的循环模式。

2.2 试验温度的优化

《大气腐蚀加速试验的通用导则》中指出,温度升高 10°C ,化学反应增加 2~3 倍,在参考其他文献后选定试验温度为 $40, 50, 60^\circ\text{C}$ [8]。

将 60 mL 蒸馏水置于 800 mL 烧杯中,将试片用

封箱带固定在烧杯上方,分别在 $(40 \pm 1), (50 \pm 1), (60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温水浴中加热 8 h,自然冷却至室 16 h,24 h 为 1 循环,试验 1 d。

腐蚀率随温度的增加而增加,见表 5。 $40, 50^\circ\text{C}$

表 5 不同温度下空白试验的平均腐蚀数据

Tab. 5 The blank test average corrosion data

of different temperatures

温度/ $^\circ\text{C}$	平均失重/g	平均腐蚀速率/($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)
40	0.0124	0.3720
50	0.0137	0.4102
60	0.0215	0.6450

条件下空白试验平均失重和平均腐蚀速率相差不大,而 60°C 平均腐蚀速率几乎是 40°C 时的 2 倍,因而选定 60°C 作为最优温度。对试验后试片进行观察也可看出,随温度升高腐蚀外观更致密均匀,腐蚀产物颜色变暗。

2.3 试验溶液浓度的优化

分别将 60 mL 蒸馏水、0.5 g/L 的电解质溶液、1 g/L 的电解质溶液置于 800 mL 烧杯中,将试片用封箱带固定在烧杯上方,在 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 水浴中加热 8 h,自然冷却 16 h,24 h 为 1 循环,试验 1 d。电解质溶液为分别含 $\text{NaHCO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NaCl}$ 且质量浓度相同的混合溶液。

随着电解质溶液浓度的增大,空白试验平均腐蚀速率增大,见表 6。空白试验溶液为蒸馏水和 0.5 g/L

表 6 不同溶液浓度下空白试验的平均腐蚀数据

Tab. 6 The blank test average corrosion data

of different electrolyte concentrations

试剂	平均失重 /g	平均腐蚀速率 /($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)
蒸馏水	0.0215	0.6450
0.5 g/L 电解质	0.0232	0.6960
1 g/L 电解质	0.0281	0.8429

的电解质溶液时平均腐蚀速率相差不大,溶液为 1 g/L 的电解质溶液时平均腐蚀速率增加很快,因而选择最优质量浓度为 1 g/L。对试验后试片进行观察也可看出,随溶液浓度的增加腐蚀形貌趋于均匀,腐蚀产物颜色变暗。

综上所述,密闭空间定量评价体系的最优试验条件为:试验温度 60°C ;循环周期为加热 8 h 静置 16 h,24 h 为 1 循环;试验周期为 1 d;电解质溶液 60

mL,质量浓度为 1 g/L。

3 密闭空间定量评价体系的验证

《JB/T 6071—1992 气相防锈剂技术条件》虽已废止,但可查到的很多文献都采用其中的甄别试验装置用来进行定量评价,而目前又没有权威的标准参考,所以根据气相缓蚀剂的分类,选择 6 种常用单组分气相缓蚀剂和 4 种市售的复配气相缓蚀剂,采用 92 年废止的部颁标准做对比,对密闭空间定量评价体系进行验证。缓蚀率的计算公式见式(2):

$$\eta = \frac{v_0 - v}{v_0} \times 100\% = \left(1 - \frac{v}{v_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

其中: η 为缓蚀效率; v 为加入缓蚀剂金属的腐蚀速率; v_0 为未加缓蚀剂金属的腐蚀速率。

3.1 单组分气相缓蚀剂的验证

92 标准试验体系按《JB/T 6071—1992 气相防锈剂技术条件》中的甄别试验进行。

密闭空间定量评价体系采用图 2b 的试验装置进行试验,小烧杯中分别放置 1 g 六次甲基四胺、二甲基咪唑、苯甲酸、亚硝酸二环己胺、尿素、磷酸氢二铵的单组分气相缓蚀剂,试验结果见表 7,缓蚀率趋势见图 3。

表 7 2 种体系不同单组分气相缓蚀剂验证试验数据*

Tab.7 Validation test data of two systems of different one-component vapor corrosion inhibitors

名称	平均失重/g		平均腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)		平均缓释率	
	A	B	A	B	A	B
	1	0.0138	0.0069	0.4140	0.0164	0.5088
2	0.0025	0.0022	0.0750	0.0053	0.9110	0.9442
3	0.0195	0.0211	0.5850	0.0501	0.3060	0.4731
4	0.0028	0.0053	0.0840	0.0125	0.9003	0.8677
5	0.0211	0.0265	0.6330	0.0629	0.2490	0.3379
6	0.0080	0.0013	0.2700	0.0031	0.6797	0.9675
空白	0.0281	0.0401	0.8429	0.0950		

*:序号 1~6 分别对应单组分气相缓蚀剂六次甲基四胺、二甲基咪唑、苯甲酸、亚硝酸二环己胺、尿素、磷酸氢二铵;A 表示密闭空间定量评价体系;B 表示 92 标准试验体系。

不同单组分气相缓蚀剂 2 种体系的数据见表 7。可以看出,密闭空间定量评价体系的数值差异更明显,由图 3 可以看出 2 种体系不同单组分气相缓蚀剂缓蚀率的趋势相同:密闭空间定量评价体系克服了 92 标准

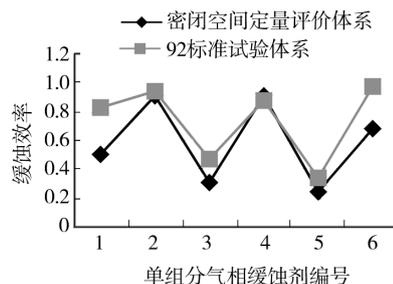


图 3 两种体系不同单组分气相缓蚀剂平均缓蚀率趋势

Fig. 3 The trend of two systems with different one-component vapor corrosion rate

试验空白试验腐蚀速率低、试验周期长等缺陷,同时能较好地体现各单组分气相缓蚀剂的缓蚀性能。

3.2 市售复配气相缓蚀剂验证试验

92 标准试验体系按《JB/T 6071—1992 气相防锈剂技术条件》中的甄别试验进行。

密闭空间定量评价体系采用图 2b 的试验装置进行试验,小烧杯中分别放置 1 g 缓蚀剂 1 号、缓蚀剂 2 号、缓蚀剂 3 号、缓蚀剂 4 号的复配气相缓蚀剂,试验结果见表 8,缓蚀率趋势见图 4。

表 8 2 种体系不同复配气相缓蚀剂验证试验数据*

Tab.8 Validation test data of two systems of different available compound corrosion inhibitors

名称	平均失重/g		平均腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)		平均缓释率	
	A	B	A	B	A	B
	缓蚀剂 1	0.0040	0.0028	0.1200	0.0066	0.8576
缓蚀剂 2	0.0028	0.0021	0.0840	0.0051	0.9003	0.9365
缓蚀剂 3	0.0011	0.0009	0.0330	0.0021	0.9608	0.9736
缓蚀剂 4	0.0014	0.0015	0.0420	0.0036	0.9502	0.9555
空白	0.0281	0.0341	0.8429	0.0809		

*:A 为密闭空间定量评价体系;B 为 92 标准试验体系。

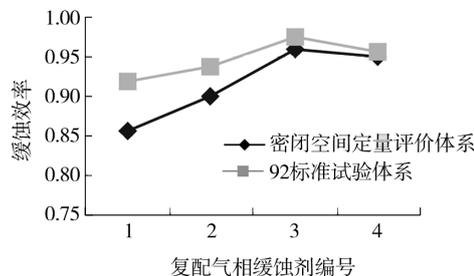


图 4 两种体系不同复配气相缓蚀剂平均缓蚀率趋势

Fig. 4 The trend of two systems with different compound vapor phase corrosion rate

从表 8 可看出,92 标准试验体系下这 4 种复配气相缓蚀剂的缓蚀性能均较好,且缓蚀效率相差不大,

区分度不明显。由图 4 中可以看出,采用密闭空间定量评价体系得到的数据与 92 标准试验体系的缓蚀率趋势相同,量化指标更为明显。

由此可得到,密闭空间定量评价体系可用于气相缓蚀剂缓蚀性能的定量评价。

4 结论

密闭空间定量评价法能较好地用于气相缓蚀剂缓蚀性能的定量评价,最佳试验条件为:试验温度 60 °C;循环周期为加热 8 h 静置 16 h,24 h 为 1 循环;试验周期为 1 d;电解质溶液 60 mL,质量浓度为 1 g/L。

由于试验条件的限制只用了 6 种单组分气相缓蚀剂和 4 种市售复配气相缓蚀剂进行验证,进一步验证还需加强,在烧杯口径允许的条件下可粘 2 片试片。希望研究工作能为气相缓蚀剂缓蚀性能的定量评价提供新的思路。

参考文献:

- [1] 张大全. 气相缓蚀剂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
ZHANG Da-quan. Volatile Corrosion Inhibition Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2007.
- [2] SKINNER W. A New Method for Quantitative Evaluation of Volatile Corrosion Inhibitors[J]. Corrosion Science,1993,35(5):1491-1494.
- [3] 张大全,陆柱. 低聚型气相缓蚀剂——双-(吗啉甲基)-脲的研究开发[J]. 腐蚀与防护,1999,20(5):219-221.
ZHANG Da-quan, LU Zhu. A Study on Oligomeric Vapor Phase Inhibitor Di-morpholiumomethyl-urea [J]. Corrosion & Protection,1999,20(5):219-221.
- [4] 康笑阳. 植酸类气相缓蚀剂的研究[D]. 武汉:华中科技大学,2008.
KANG Xiao-yang. Investigation on Vapor Phase Inhibitor of Phytic Acid[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology,2008.
- [5] ESTEVÃO L R M, NASCIMENTO R S V. Modifications in the Volatilization Rate of Volatile Corrosion Inhibitors by Means of Host-guest Systems[J]. Corrosion Science,2001,43:1133-1153.
- [6] WAN Hong-jing, HUANG Hong-jun, ZHANG Min, et al. A Modified Method for Evaluation of Materials Containing Volatile Corrosion Inhibitor[J]. 2005,12(4):406-410.
- [7] 张敏,万红敬,李志广,等. 气相缓蚀剂失重评价方法研究[J]. 包装工程,2007,28(1):40-52.
ZHANG Min, WAN Hong-jing, LI Zhi-guang, et al. Research of the Evaluation Method of Volatile Corrosion Inhibitor Based on Mass Loss[J]. Package Engineering, 2007,28(1):40-52.
- [8] 刘淑坤,彭乔,王海潮. 温度对气相缓蚀剂缓蚀效果的影响[J]. 材料保护,2002,35(8):12-13.
LIU Shu-kun, PENG Qiao, WANG Hai-chao. Temperature Effect on Inhibition Efficiency of Vapor Phase Inhibitor[J]. Material Protection,2002,35(8):12-13.