

海洋工程装备

一种 Cu-MOF 缓蚀剂的复配研究

张星¹, 刘巍¹, 李侠清¹, 张全胜¹, 冯雷雷¹, 官庆卿¹, 常峰²

(1. 中石化胜利油田石油工程技术研究院, 山东 东营 257000;

2. 中石化胜利油田工程技术管理中心, 山东 东营 257000)

摘要: **目的** 对 Cu-MOF 进行复配, 探究其最佳复配比例, 以增强 Cu-MOF 的缓蚀效果。**方法** 通过静态失重挂片、电化学测试和表面形貌分析等手段, 探究 Cu-MOF 与硫脲、六亚甲基四胺复配前后对 Q235 碳钢在 1 mol/L HCl 介质中缓蚀行为的变化。**结果** 单独使用 50 mg/L 的 Cu-MOF 时, 碳钢的腐蚀速率为 2.83 g/(m²·h)。使用硫脲、六亚甲基四胺与 Cu-MOF 进行复配后, 碳钢在盐酸介质中的失重腐蚀速率均有了不同程度的下降, 分别下降至 1.28、1.14 g/(m²·h)。**结论** 硫脲和六亚甲基四胺与 Cu-MOF 复配, 表现出很好的协同作用, 碳钢表面形成的保护膜更加致密, 缓蚀效率明显提升。

关键词: Cu-MOF; 复配; 硫脲; 六亚甲基四胺

中图分类号: TG174.42

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2022)03-0079-08

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.03.012

Compounding of Cu-MOF Corrosion Inhibitor

ZHANG Xing¹, LIU Wei¹, LI Xia-qing¹, ZHANG Quan-sheng¹, FENG Lei-lei¹, GUAN Qing-qing¹, CHANG Feng²

(1. Petroleum Engineering Technology Institute of Sinopec Shengli Oilfield, Dongying, 257000, China;

2. Engineering Technology Management Center of Sinopec Shengli Oilfield, Dongying, 257000, China)

ABSTRACT: The purpose of this paper is to explore the optimal compounding ratio by compounding Cu-MOF, thereby obtain better corrosion inhibition effects of Cu-MOF. The corrosion inhibition behavior change of Cu-MOF before and after compounded with thiourea and hexamethylenetetramine on Q235 carbon steel in 1 mol/L HCl medium was investigated by the means of static weight-loss coupon test, electrochemical measurements and surface morphology analysis. When 50 mg/L Cu-MOF was used alone, the corrosion rate of carbon steel was 2.83 g/(m²·h). After using thiourea and hexamethylenetetramine with Cu-MOF for compounding, the weight-loss corrosion rate of carbon steel in hydrochloric acid solution has decreased with varying degrees, to 1.28 and 1.14 g/(m²·h) respectively. The compounding of thiourea and hexamethylenetetramine with Cu-MOF showed good synergistic effect. The protective film formed on the surface of carbon steel was denser and the corrosion inhibition efficiency was significantly improved.

KEY WORDS: Cu-MOF; compound; thiourea; hexamethylenetetramine

收稿日期: 2021-12-15; 修订日期: 2022-01-07

Received: 2021-12-15; Revised: 2022-01-07

作者简介: 张星 (1978—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为 CO₂ 驱采油工程与工艺。

Biography: ZHANG Xing (1978—), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: CO₂ flooding oil production engineering and technology.

引文格式: 张星, 刘巍, 李侠清, 等. 一种 Cu-MOF 缓蚀剂的复配研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(3): 079-086.

ZHANG Xing, LIU Wei, LI Xia-qing, et al. Compounding of Cu-MOF Corrosion Inhibitor[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(3): 079-086.

酸化、酸洗往往采用盐酸介质进行,而盐酸对碳钢具有极强的腐蚀性,在这些工艺过程中常伴随着金属腐蚀问题^[1-3]。金属腐蚀不仅会造成巨大的经济损失,还会在触发安全事故的同时,带来人身健康威胁。为了避免金属腐蚀对日常生产的影响,往往会采取措施来减缓或抑制金属腐蚀^[4-7]。在众多金属腐蚀防护方法中,使用缓蚀剂是非常有效且简便的方法之一。然而,金属腐蚀的发生条件复杂多变,有时添加单一组分的缓蚀剂无法达到预期的缓蚀效果,或者是要达到相应要求所需的缓蚀剂用量较大^[8]。因此,在实际生产应用中,通常采用缓蚀剂复配的方法来提高缓蚀效率^[9]。

金属有机骨架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是一种发展迅速的晶体材料。该材料具有高比表面积、高孔隙率、规整的孔道结构和可调节的孔隙体积等突出优点,因而在气体的吸附、分离及储存^[10-11]、催化^[12-14]、生物传感器、超级电容器以及药物的传输和释放^[15-16]等领域都得到了广泛的应用。根据文献报道^[17],通过溶剂热法,以三水合硝酸铜为金属离子配体、5-甲基噻吩-2-甲酸为有机配体、4,4'-联吡啶为连接体制备出的新型 Cu-MOF 作为缓蚀剂时,对碳钢在 1 mol/L 的盐酸溶液中表现出良好的缓蚀性能。Cu-MOF 分子中存在大量的未成对电子活性位点,具有很高的反应活性,同时分子中含有的碳链烷基使得 Cu-MOF 具备疏水特性。在应用于保护碳钢免受腐蚀的过程中,Cu-MOF 分子中的 S、O 等原子与碳钢表面结合成键,从而使得 Cu-MOFs 覆盖在碳钢表面。同时,Cu-MOF 自身具有的疏水性阻碍了腐蚀介质与碳钢的接触,有效抑制了碳钢的腐蚀。

为了进一步提高 Cu-MOF 的缓蚀效果,弥补其缓蚀效果的有限性,使用硫脲和六亚甲基四胺对 Cu-MOF 进行复配,有效发挥出缓蚀剂之间的协同效应。本试验针对碳钢在 1 mol/L 盐酸溶液中的腐蚀行为进行研究,复配了 2 种缓蚀剂配方,通过静态失重试验和电化学测试等分析了添加复配剂前后碳钢的缓蚀行为变化。

1 试验方法

试验所用试剂为:硫脲、六亚甲基四胺、三水合硝酸铜,均为分析纯;5-甲基噻吩-2-羧酸,纯度为 98%,阿拉丁公司;Cu-MOF 为实验室制备。1 mol/L HCl 溶液由去离子水和分析纯试剂制备所得。试验过程中使用的材料为 Q235 碳钢,其主要化学成分(质量分数)为:C 0.17%,Si 0.20%,Cr 0.25%,Mn 0.45%,P 0.03%,S 0.30%,Cu 0.25%,Ni 0.30%,Fe 余量。

1.1 静态失重试验

使用静态失重法测试添加缓蚀剂前后碳钢试片

的腐蚀速率。试验前,使用丙酮将 Q235 钢片进行脱脂处理,然后打磨清洗,称量钢片腐蚀前的质量,称量 3 次,取平均值,记为 m_0 ,同时计算钢片的表面积 S 。进一步将钢片浸泡于腐蚀介质之中,温度为 25 °C,浸泡时间为 2 h。浸泡结束后,对钢片进行清洗处理,去除表面的腐蚀产物,用无水乙醇脱水,并用吹风机冷风吹干,称量其质量,同样取 3 次称量后的平均值,记为 m 。根据式(1)、(2)计算其质量损失速率 v_{corr} 和缓蚀效率 η 。

$$v_{\text{corr}} = \frac{m_0 - m}{S \cdot t} \quad (1)$$

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

式中: v_{corr} 为质量损失腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; t 为腐蚀时间, h; v_0 为空白试验的质量损失腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; v 为加入缓蚀剂后的腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

1.2 电化学测试

在室温状态下,利用 Gamry 1010B 电化学工作站,使用三电极体系进行电化学阻抗谱和极化曲线测试。使用 Echem Analyst 软件对测试数据进行分析 and 处理。三电极体系以铂电极作为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极,碳钢作为工作电极。其中,碳钢电极用环氧树脂密封,露出 1 cm^2 的工作面。试验前分别用粒径为 180#、400#、800#、1200#、2000# 的砂纸逐级打磨至表面光滑,并用去离子水冲洗干净,乙醇脱水,冷风干燥后备用。在进行电化学测试之前,监测体系的开路电位(OCP),在 3 min 内变化小于 5 mV,此时测试体系基本稳定^[18]。电化学阻抗谱(EIS)测试通过在 100 kHz~10 mHz 内施加一个振幅为 10 mV 的正弦交流电势波来进行。利用 Zview 软件进行等效电路拟合,对 EIS 数据进行分析,缓蚀效率由公式 $\eta = \left(1 - \frac{R_{\text{ct}}^0}{R_{\text{ct}}}\right) \times 100\%$ 计算,其中 R_{ct}^0 和 R_{ct} 分别为空白和添加缓蚀剂条件下的电荷转移电阻。动

电位极化曲线测试时,电位扫描范围为 -150~150 mV, (vs. OCP) 扫描速率为 0.5 mV/s,缓蚀效率由公式 $\eta = \left(1 - \frac{i_{\text{corr}}^0}{i_{\text{corr}}}\right) \times 100\%$ 计算,其中 i_{corr}^0 和 i_{corr} 分别表示空白和添加缓蚀剂条件下的腐蚀电流密度。

分别表示空白和添加缓蚀剂条件下的电荷转移电阻。动电位极化曲线测试时,电位扫描范围为 -150~150 mV, (vs. OCP) 扫描速率为 0.5 mV/s,缓蚀效率由公式 $\eta = \left(1 - \frac{i_{\text{corr}}^0}{i_{\text{corr}}}\right) \times 100\%$ 计算,其中 i_{corr}^0 和 i_{corr} 分别表示空白和添加缓蚀剂条件下的腐蚀电流密度。

分别表示空白和添加缓蚀剂条件下的腐蚀电流密度。

1.3 表面分析

试样表面形貌选用 SEM 仪器(Nova NanoSEM 450, 荷兰 FEI 公司)进行观察。通过液滴法用接触角测量仪(JC2000, Powereach)测量去离子水在碳钢表面的接触角。

2 结果与讨论

2.1 质量损失测试结果与分析

选用常用的硫脲、六亚甲基四胺与 Cu-MOF 进行复配, 利用静态失重试验同步测试复配缓蚀剂的缓蚀效率。以 1 mol/L HCl 溶液作为腐蚀介质, 测试温度为 25 °C, 腐蚀时间为 2 h, 设定缓蚀剂添加量为 50 mg/L。Cu-MOF 与硫脲和六亚甲基四胺分别复配后的腐蚀速率的变化情况如图 1 所示。

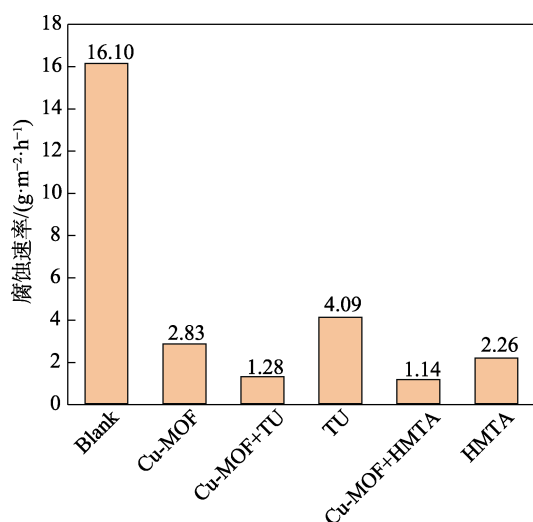


图 1 添加复配剂前后碳钢的腐蚀速率对比

Fig.1 Comparison diagram of corrosion rate of carbon steel before and after adding compound agent

分析图 1 可知, 空白条件下, 碳钢的腐蚀速率为 16.1 g/(m²·h); 在单独添加质量浓度为 50 mg/L 的 Cu-MOF 时, 碳钢的腐蚀速率下降至 2.83 g/(m²·h), 表明添加少量的 Cu-MOF 就可以显著抑制碳钢的腐蚀, 起到良好的缓蚀效果, 缓蚀效率达到 82.4%。进而探究 Cu-MOF 与硫脲和六亚甲基四胺之间的复配效果, 并确定最佳复配比例。在体系中缓蚀剂的总加入量为 50 mg/L 条件下, 将 Cu-MOF 与硫脲和六亚甲基四胺分别复配。在 Cu-MOF 与硫脲的复配配方中, 当 Cu-MOF 与硫脲复配比例为 4:1 时, 碳钢的腐蚀速率下降最为明显, 为 1.28 g/(m²·h), 缓蚀效率达到 92.1%; 在 Cu-MOF 与六亚甲基四胺的复配配方中, 当 Cu-MOF 与六亚甲基四胺复配比例为 2:3 时, 碳钢的腐蚀速率下降最为明显, 为 1.14 g/(m²·h), 缓蚀效率达到 92.9%。这说明硫脲和六亚甲基四胺与 Cu-MOF 之间均有着很好的协同缓蚀作用。

2.2 极化曲线

动电位扫描极化曲线图用于探究 Cu-MOF 与硫脲和六亚甲基四胺复配前后 Q235 碳钢在 1 mol/L 盐酸溶液中的腐蚀动力学特征, 测得的极化曲线如图 2 和图 3 所示, 相应的拟合数据见表 1 和表 2。

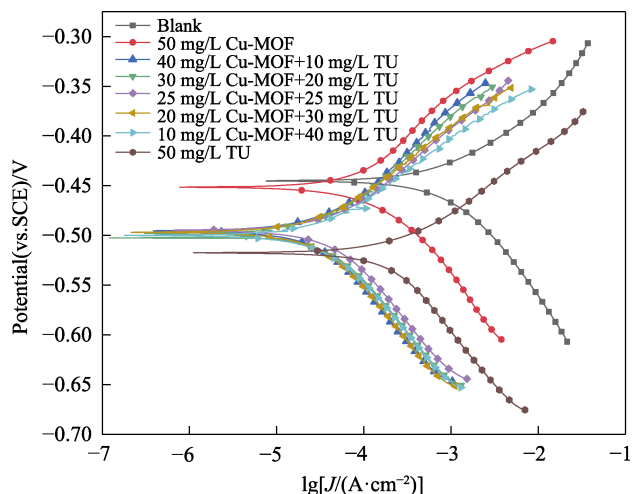


图 2 Q235 钢在 Cu-MOF 与硫脲复配后在 1 mol/L HCl 溶液中的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of Q235 steel in 1 mol/L HCl solution with Cu-MOF and thiourea compounded

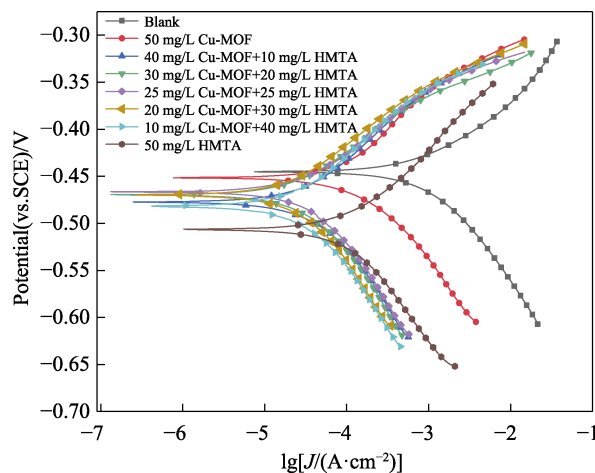


图 3 Q235 钢在 Cu-MOF 与六亚甲基四胺复配后在 1 mol/L HCl 溶液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of Q235 steel in 1 mol/L HCl solution with Cu-MOF and hexamethylenetetramine compounded

从图 2 中分析可知, 单独添加 Cu-MOF 时, 电极反应的阴极和阳极极化曲线的腐蚀电流密度都明显减小, 说明 Cu-MOF 对阴极和阳极的腐蚀反应均有很好的抑制作用。当 Cu-MOF 与硫脲复配后, 腐蚀电位向负方向移动, 同时阴极、阳极腐蚀电流密度均有不同程度的下降。当 Cu-MOF 与硫脲的复配比例为 4:1 时, 腐蚀电流密度降至最低, 说明硫脲与 Cu-MOF 之间具有良好的协同作用, 能够进一步阻碍金属腐蚀的发生, Cu-MOF 与硫脲复配是以抑制阴极过程为主的混合型缓蚀剂。由图 3 可知, 添加六亚甲基四胺与 Cu-MOF 复配后, 腐蚀电位负移。当 Cu-MOF 与六亚甲基四胺分配比例为 2:3 时, 缓蚀协同作用明显, 体系腐蚀电流密度明显减小。复配剂的添加使腐蚀反应的平均活化能垒进一步增高, 从而抑制了腐蚀反应的进行。

表 1 Cu-MOF 与硫脲复配前后极化曲线拟合参数

Tab.1 Fitting parameters of polarization curve before and after the compounding of Cu-MOF and thiourea

	Concentration/ (mg·L ⁻¹)	E_{corr} (vs. SCE)/mV	J_{corr} (vs. SCE)/ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	b_a /(mV·dec ⁻¹)	b_c /(mV·dec ⁻¹)	$\eta/\%$
空白溶液	0	-445.1	996.8	76.16	-114.2	—
Cu-MOF	50	-451.0	119.0	96.80	-95.20	88.06
Cu-MOF+ 硫脲	40+10	-496.0	35.80	89.20	-132.9	96.41
	30+20	-502.4	56.70	78.40	-108.4	94.31
	25+25	-495.0	51.90	79.90	-116.9	94.79
	20+30	-497.0	38.90	74.00	-114.9	96.10
	10+40	-500.0	42.60	70.10	-107.6	95.73
硫脲	50	-518.0	249.0	64.00	-126.8	75.02

表 2 Cu-MOF 与六亚甲基四胺复配前后极化曲线拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of polarization curve before and after the compounding of Cu-MOF and hexamethylenetetramine

	Concentration/ (mg·L ⁻¹)	E_{corr} (vs. SCE)/mV	J_{corr} (vs. SCE)/ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	b_a /(mV·dec ⁻¹)	b_c /(mV·dec ⁻¹)	$\eta/\%$
空白溶液	0	-445.1	996.8	76.16	-114.2	—
Cu-MOF	50	-451.0	119.0	96.80	-95.20	88.06
Cu-MOF+六 亚甲基四胺	40+10	-477.0	34.90	82.90	-109.2	96.50
	30+20	-469.0	26.80	78.40	-108.4	97.31
	25+25	-467.0	35.60	77.00	-110.7	96.43
	20+30	-470.0	20.80	69.50	-106.1	97.91
	10+40	-482.0	25.10	70.10	-107.6	97.48
六亚甲基四胺	50	-507.0	112.0	95.70	-125.0	88.76

2.3 电化学阻抗谱

在 Cu-MOF 与硫脲、六亚甲基四胺复配条件下, 碳钢在 1 mol/L HCl 溶液中测得的交流阻抗图谱如图 4、图 5 所示。使用 Zview 软件对阻抗数据进行拟合分析, 图 6 中的等效电路用于更好地拟合 Cu-MOF 与硫脲、六亚甲基四胺复配体系。对于等效电路, R_s 为溶液电阻, 表示参比电极的鲁金毛细管口到碳钢电极之间的溶液电阻; R_{ct} 为电荷转移电阻, 表示碳钢

在反应溶解过程中所受到的阻力大小; CPE 代表常相位角元件; L 代表与在电极表面的吸附物质相关的电感; R_L 代表感抗电阻。

由于电极表面存在粗糙度和电场分布不均匀, 都会使电极表面发生弛豫过程, 使得阻抗谱产生弥散效应, 因此用常相位角元件描述电容性质^[19-20]。常相位角元件 CPE 的阻抗值, 即界面双电层电容 C_{dl} 可通过式 (3) 计算得出。

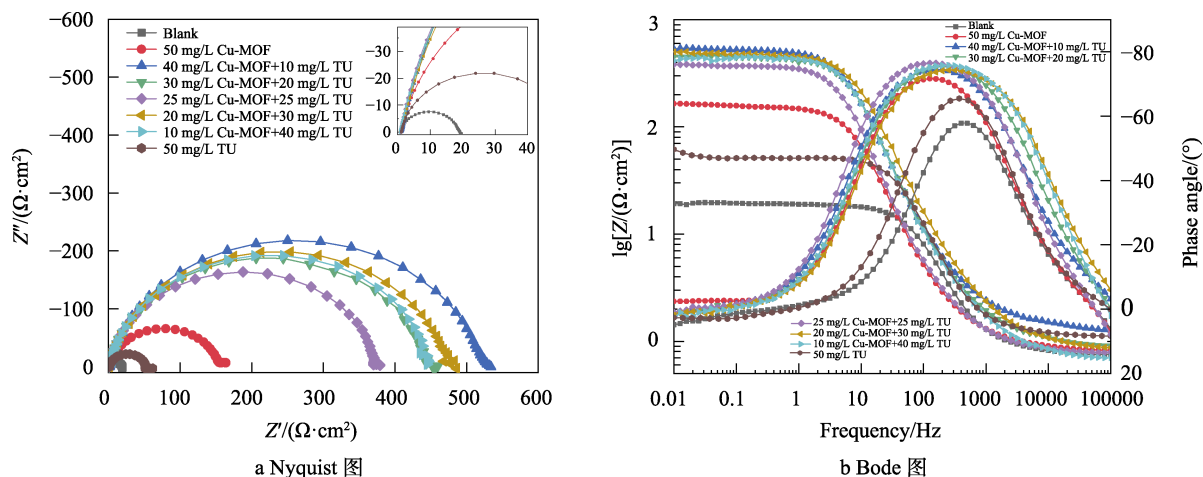


图 4 Q235 钢在 Cu-MOF 与硫脲复配的 1 mol/L HCl 溶液中的电化学阻抗图谱

Fig.4 EIS of Q235 steel in 1 mol/L HCl solution compounded with Cu-MOF and thiourea: a) Nyquist plots; b) Bode plots

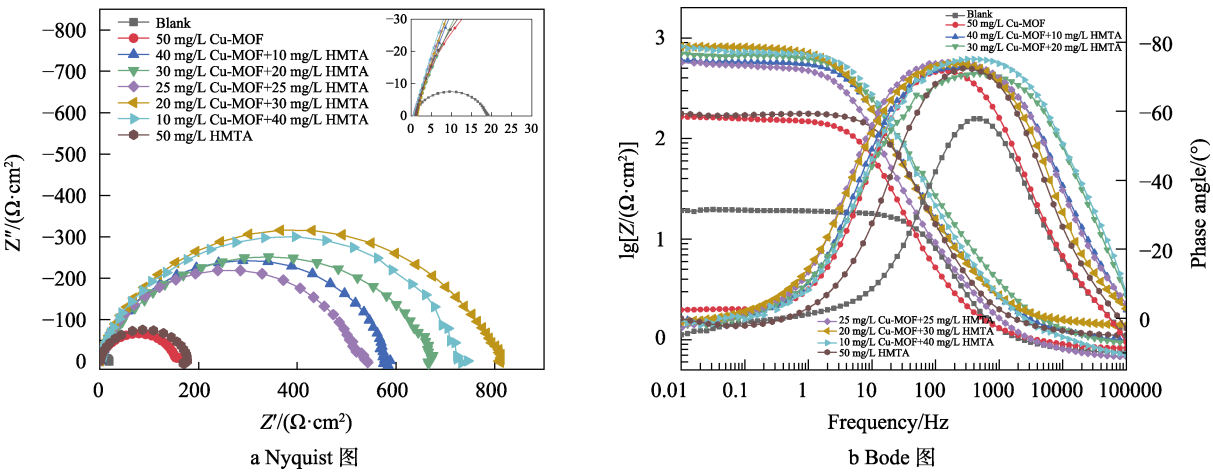


图 5 Cu-MOF 与不同浓度的六亚甲基四胺复配后的电化学阻抗图谱
Fig.5 EIS of Q235 steel in 1M HCl solution compounded with Cu-MOF and hexamethylenetetramine: a) Nyquist plots; b) Bode plots

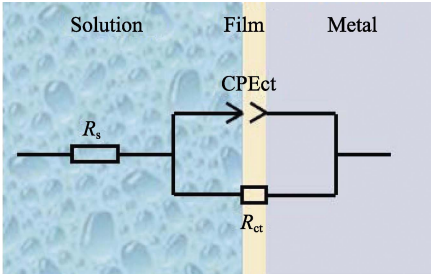


图 6 拟合 EIS 的电化学等效电路
Fig.6 Fitting electrochemical equivalent circuit for EIS

$$C_{dl} = \left(Y_0 R_{ct}^{1-n} \right)^{1/n} \tag{3}$$

式中： n 表示弥散系数（介于 0~1）； Y_0 表示指数因子。

图 4 表示的是 Cu-MOF 与硫脲复配前后测得的电化学阻抗图谱，所有的 Nyquist 图都呈现半圆形。与单独添加 Cu-MOF 或单独添加硫脲相比，Cu-MOF 与

硫脲复配后，容抗弧半圆的直径明显增大。这表明缓蚀剂复配使得腐蚀反应发生的阻力增大，并且当 Cu-MOF 与硫脲复配比例为 4:1 时，阻抗值达到最大。Cu-MOF 与硫脲复配体系的拟合结果见表 3。从表 3 中的数据可以看出，添加硫脲作为复配剂后，系统的电荷转移电阻(R_{ct})明显增加，这表明硫脲与 Cu-MOF 起到了很好的协同作用，使得电子由金属内部转移至溶液介质中所需克服的阻力增大。由于常相位角元件 CPE 的出现，代表碳钢表面存在双电层。单独添加 Cu-MOF 时，相较于空白溶液而言， C_{dl} 大大减小，表明碳钢的活性溶解反应更难进行。这是由于介电常数较小的 Cu-MOF 分子逐步取代了介电常数较大的水分子。进一步添加硫脲后， C_{dl} 又有了一定程度的减小，硫脲分子可以更好地吸附在金属阳极的活性区域中，具有较大的覆盖率，充分说明 Cu-MOF 与硫脲复配使碳钢表面的保护膜更加完整。

表 3 Q235 钢在 Cu-MOF 与硫脲复配的 1 mol/L HCl 溶液中的电化学阻抗谱参数
Tab.3 EIS parameters of Q235 steel in 1 mol/L HCl solution compounded with Cu-MOF and thiourea

	Concentration/(mg·L ⁻¹)	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE		$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\eta/\%$
			$Y/(S^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	n		
空白溶液	0	0.76	2.5×10^{-4}	0.88	18.18	—
Cu-MOF	50	0.85	2.0×10^{-4}	0.88	155.2	88.29
Cu-MOF+ 硫脲	40+10	1.32	8.0×10^{-5}	0.88	524.1	96.53
	30+20	0.93	7.8×10^{-5}	0.89	446.6	95.93
	25+25	0.80	1.2×10^{-4}	0.91	374.5	95.15
	20+30	0.87	6.4×10^{-5}	0.88	478.6	96.20
	10+40	0.70	7.8×10^{-5}	0.89	452.3	95.98
硫脲	50	1.13	1.2×10^{-4}	0.90	50.97	64.33

图 5 表示的是 Cu-MOF 与六亚甲基四胺复配前后测得的电化学阻抗图谱。同样，复配六亚甲基四胺后，容抗弧的半径有了进一步的增大。当 Cu-MOF 与六亚甲基四胺的复配比例为 2:3 时，阻抗值达到最大。表

4 列出了 Cu-MOF 与六亚甲基四胺复配体系的电化学阻抗谱参数。从表 4 可知，添加六亚甲基四胺后，系统的电荷转移电阻增大，说明 Cu-MOF 与六亚甲基四胺存在很好的协同作用，这与失重试验测试结果一致。

表 4 Q235 钢在 Cu-MOF 与六亚甲基四胺复配的 1 mol/L HCl 溶液中的电化学阻抗谱参数
Tab.4 EIS parameters of Q235 steel in 1 mol/L HCl solution compounded with Cu-MOF and hexamethylenetetramine

	Concentration/(mg·L ⁻¹)	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	CPE		$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\eta/\%$
			$Y/(\text{S}^n\cdot\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2})$	n		
空白溶液	0	0.76	2.5×10^{-4}	0.88	18.18	—
Cu-MOF	50	0.85	2.0×10^{-4}	0.88	155.2	88.29
Cu-MOF+ 六亚甲基四胺	40+10	1.00	7.3×10^{-5}	0.86	583.5	96.88
	30+20	0.87	6.6×10^{-5}	0.83	669.3	97.28
	25+25	0.67	1.1×10^{-4}	0.87	531.9	96.58
	20+30	1.37	6.8×10^{-5}	0.87	796.5	97.72
	10+40	0.72	5.0×10^{-5}	0.87	729.6	97.51
六亚甲基四胺	50	1.11	7.7×10^{-4}	0.90	177.5	89.76

2.4 微观形貌表征

失重挂片结束后,将试片从腐蚀介质中取出,用去离子水冲洗,去除表面残留的腐蚀产物,再用 SEM 进行微观形貌分析,添加不同缓蚀剂条件下的碳钢的腐蚀形貌如图 7 所示。由图 7a 可见,空白条件下,碳钢表面发生严重的腐蚀,表面变得粗糙。图 7b 是单独添加 Cu-MOF 时碳钢的腐蚀形貌,可以看出, Cu-MOF 在碳钢表面形成了吸附性保护膜,碳钢腐蚀程度减小,表面平整度增加,可以看到明显的覆盖层。图 7c 中,单独添加硫脲时,碳钢表面附着的腐蚀产

物疏松,局部产物膜已经破裂,存在局部腐蚀现象。由图 7d 可见,单独添加六亚甲基四胺后,虽然表面保护膜覆盖不完整,但相比于空白条件下,碳钢表面的腐蚀程度明显减小。图 7e、f 分别是 Cu-MOF 与硫脲、六亚甲基四胺复配后碳钢的腐蚀形貌。可见,图 7e 中碳钢表面光滑平整,硫脲分子能够很好地填补 Cu-MOF 所形成的保护膜空隙,进而起到更好的缓蚀效果。从图 7f 中可以明显观察到一层致密的保护膜,六亚甲基四胺能够很好地覆盖金属腐蚀反应活性位点,与 Cu-MOF 之间形成很好的协同缓蚀效果。

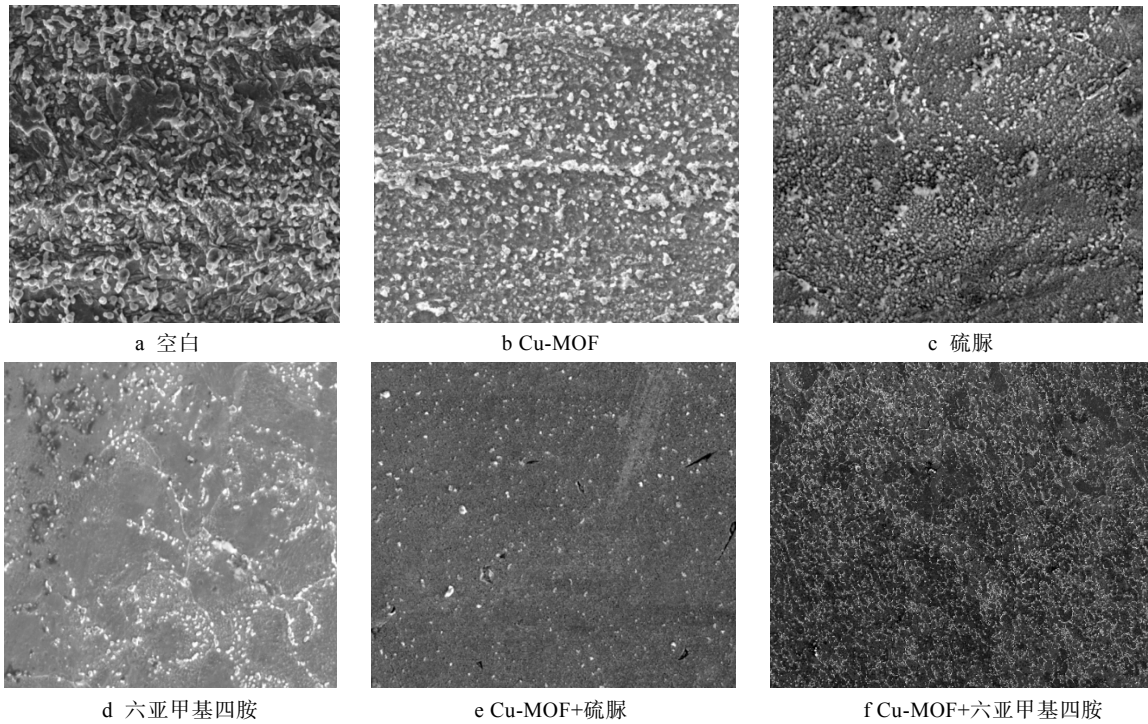


图 7 添加不同缓蚀剂条件下碳钢表面的 SEM 形貌

Fig.7 SEM images of carbon steel surface with different corrosion inhibitors: a) blank; b) Cu-MOF; c) thiourea; d) hexamethylenetetramine; e) Cu-MOF+ thiourea; f) Cu-MOF+ hexamethylenetetramine

2.5 润湿性测试

将失重挂片结束后的试片用去离子水冲洗,再用

冷风吹干,进行接触角测试,探究试片表面润湿性的变化情况。添加不同缓蚀剂条件下的碳钢在 1 mol/L HCl 溶液中腐蚀后的接触角测试结果如图 8 所示。通

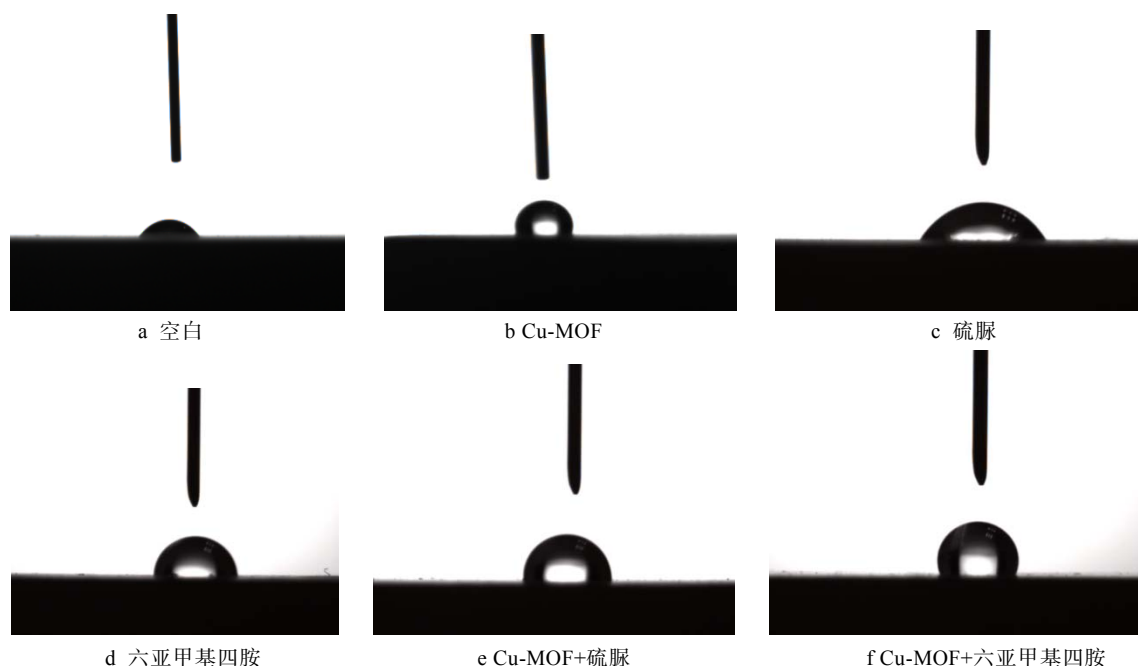


图8 添加不同缓蚀剂条件下碳钢的表面润湿性测试

Fig.8 Surface wettability test of carbon steel with different corrosion inhibitors: a) blank; b) Cu-MOF; c) thiourea; d) hexamethylenetetramine; e) Cu-MOF+thiourea; f) Cu-MOF+hexamethylenetetramine

过测试可以发现,与空白试验相比,碳钢在添加 Cu-MOF 的条件下,其表面测得的接触角从 45° 增加到 115.5° 。Cu-MOF 本身是不溶于水的,它在碳钢表面吸附成膜后,会使其表面产生疏水性。由此说明 Cu-MOF 在碳钢表面形成了一层具有疏水性质的保护膜,能够有效隔离碳钢与腐蚀介质的接触,进而起到良好的缓蚀作用。Cu-MOF 与硫脲、六亚甲基四胺复配后,相比于单独添加 Cu-MOF 时,碳钢表面接触角减小,间接证明表面保护膜由 Cu-MOF 与硫脲或六亚甲基四胺共同作用形成。

3 结论

1) 使用硫脲、六亚甲基四胺对 Cu-MOF 进行复配后,碳钢在盐酸介质中的质量损失腐蚀速率均明显下降。单独添加 Cu-MOF 时,对碳钢的缓蚀效率为 82.4%, Cu-MOF 与硫脲和六亚甲基四胺复配后,缓蚀效率分别上升至 92.1%、92.9%。

2) 硫脲分子中含有氮、硫原子以及双键,可以在金属表面形成相对紧密的吸附,而且硫脲分子的体积较小,可以填充 Cu-MOF 所形成的缓蚀吸附膜的间隙,从而起到很好的协同作用。六亚甲基四胺分子中含有多个具有未成对电子的氮原子,可以与金属之间形成吸附,覆盖金属的活性位点,使得腐蚀反应的发生更难进行,大大提高了缓蚀效果。

参考文献:

[1] ZARROUK A, HAMMOUTI B, LAKHLIFI T, et al. New

1H-Pyrrole-2,5-Dione Derivatives as Efficient Organic Inhibitors of Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Medium: Electrochemical, XPS and DFT Studies[J]. Corrosion Science, 2015, 90: 572-584.

[2] ZARROUK H, ZARROUK A, HAMMOUTI B, et al. Corrosion Control of Carbon Steel in Phosphoric Acid by Purpald-Weight Loss, Electrochemical and XPS Studies[J]. Corrosion Science, 2012, 64: 243-252.

[3] 彭晚军, 丁纪恒, 陈浩, 等. 生物基缓蚀剂糠醇缩水甘油醚的缓蚀性能及机理[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38(3): 303-308.

PENG Wan-jun, DING Ji-heng, CHEN Hao, et al. Corrosion Inhibition of Bio-Based Inhibitor Furfuryl Glycidyl Ether[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2018, 38(3): 303-308.

[4] CHAKRAVARTHY M P, MOHANA K N, PRADEEP KUMAR C B. Corrosion Inhibition Effect and Adsorption Behaviour of Nicotinamide Derivatives on Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. International Journal of Industrial Chemistry, 2014, 5(2): 1-21.

[5] OBOT I B, MACDONALD D D, GASEM Z M. Density Functional Theory (DFT) as a Powerful Tool for Designing New Organic Corrosion Inhibitors. Part 1: An Overview[J]. Corrosion Science, 2015, 99: 1-30.

[6] ISMAIL K M. Evaluation of Cysteine as Environmentally Friendly Corrosion Inhibitor for Copper in Neutral and Acidic Chloride Solutions[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(28): 7811-7819.

[7] KHALED K F. Corrosion Control of Copper in Nitric Acid Solutions Using some Amino Acids—A Combined Experimental and Theoretical Study[J]. Corrosion Science, 2010, 52(10): 3225-3234.

- [8] 王楷, 孔小东, 汤丹华, 等. 两种缓蚀剂对 10CrSiNiCu 钢的缓蚀效果研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(5): 77-80.
- WANG Kai, KONG Xiao-dong, TANG Dan-hua, et al. Corrosion Inhibition Effect of Two Inhibitors on 10CrSiNiCu[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(5): 77-80.
- [9] 李言涛, 吴茂涛, 姜信德, 等. 羧甲基壳聚糖与其他缓蚀剂的协同缓蚀效能[J]. 装备环境工程, 2010, 7(1): 1-5.
- LI Yan-tao, WU Mao-tao, JIANG Xin-de, et al. Synergistic Inhibition Effect of Carboxymethyl Chitosan Compounds with other Inhibitive Components[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(1): 1-5.
- [10] GAO Chao-ying, TIAN Hong-rui, AI Jing, et al. A Microporous Cu-MOF with Optimized Open Metal Sites and Pore Spaces for High Gas Storage and Active Chemical Fixation of CO₂[J]. Chemical Communications (Cambridge, England), 2016, 52(74): 11147-11150.
- [11] FAN Wei-dong, WANG Xia, XU Ben, et al. Amino-Functionalized MOFs with High Physicochemical Stability for Efficient Gas Storage/Separation, Dye Adsorption and Catalytic Performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(47): 24486-24495.
- [12] KETTNER F, WORCH C, MOELLMER J, et al. Synthesis, Crystal Structure and Catalytic Behavior of Homo- and Heteronuclear Coordination Polymers [M(Tdc)(Bpy)] (M²⁺= Fe²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺; Tdc²⁻=2,5-Thiophenedicarboxylate)[J]. Inorganic Chemistry, 2013, 52(15): 8738-8742.
- [13] WANG Juan, WANG Qi-jun, SHE Wan-xin, et al. Tuning the Electron Density Distribution of the Co-N-C Catalysts through Guest Molecules and Heteroatom Doping to Boost Oxygen Reduction Activity[J]. Journal of Power Sources, 2019, 418: 50-60.
- [14] HUANG T Y, KUNG C W, LIAO Yu-te, et al. Biosensing: Enhanced Charge Collection in MOF-525-PEDOT Nanotube Composites Enable Highly Sensitive Biosensing[J]. Advanced Science, 2017, 4(11): 1700261.
- [15] GAO Xue-chuan, CUI Rui-xue, JI Guan-feng, et al. Size and Surface Controllable Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Fluorescence Imaging and Cancer Therapy[J]. Nanoscale, 2018, 10(13): 6205-6211.
- [16] ROTH STEFANIAK K, EPLEY C C, NOVAK J J, et al. Photo-Triggered Release of 5-Fluorouracil from a MOF Drug Delivery Vehicle[J]. Chemical Communications, 2018, 54(55): 7617-7620.
- [17] CHEN Meng, CEN Hong-yu, GUO Cheng-bin, et al. Preparation of Cu-MOFs and Its Corrosion Inhibition Effect for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 318: 114328.
- [18] CEN Hong-yu, CHEN Zhen-yu, GUO Xing-peng. N, S Co-Doped Carbon Dots as Effective Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in CO₂-Saturated 3.5% NaCl Solution[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 99: 224-238.
- [19] MCCAFFERTY E. Validation of Corrosion Rates Measured by the Tafel Extrapolation Method[J]. Corrosion Science, 2005, 47(12): 3202-3215.
- [20] OGUZIE E E, ONUOHA G N, ONUCHUKWU A I. Inhibitory Mechanism of Mild Steel Corrosion in 2 M Sulphuric Acid Solution by Methylene Blue Dye[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 89(2-3): 305-311.