

生物基金属保护剂 TPA 对碳钢包装材料防腐性能影响

任卫东¹, 刘强^{1,2a}, 游波^{2a,b}

(1. 上海海隆赛能新材料有限公司, 上海 200949;

2. 复旦大学 a. 材料科学系 b. 教育部先进涂料工程研究中心, 上海 200433)

摘要: **目的** 采用生物基材料, 制备金属保护剂对碳钢包装材料进行防腐保护, 解决传统金属表面处理方式污染环境和危害人体健康的弊病, 获得性能优良的生物基金属保护剂。 **方法** 以植物萃取成分提炼单宁酸、植酸与水共混复配, 制备生物基金属保护剂 TPA, 并对碳钢表面进行涂覆处理, 获得钝化膜。通过红外光谱 (FTIR)、光学显微镜 (OM)、盐雾测试 (HSS)、电化学阻抗分析 (EIS) 等分析手段, 考察不同种类、不同复配比例、不同浓度生物基保护剂对金属防腐性能的影响。 **结果** 不同生物酚羟基酸如单宁酸、植酸、没食子酸、酒石酸均对碳钢具有防腐保护功能, 其中植酸、单宁酸防腐性能较好。采用植酸与单宁酸共混反应得到的生物基金属保护剂 TPA 具有最佳的防腐性能。当 TPA 中植酸与单宁酸的质量比为 2:1、TPA 质量分数为 3% 时, TPA 保护剂处理后的钝化膜电化学阻抗模值可达 $5.02 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 远高于单一生物酚羟基酸保护剂的阻抗模值 ($< 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。 **结论** 生物基金属保护剂 TPA 中的单宁酸与植酸通过氢键作用, 形成分子缔合复合保护剂。TPA 保护剂能与铁离子作用, 形成致密钝化膜, 克服了单宁酸钝化膜的应力开裂、植酸钝化膜孔隙疏松等缺陷, 显著提升了 TPA 钝化膜的防腐性能。生物基金属保护剂 TPA 可用于碳钢类包装材料的防腐保护。

关键词: 生物基金属保护剂; 生物酚羟基酸; 碳钢包装材料; 防腐保护; 环境友好型

中图分类号: TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)23-0040-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.23.006

Effects of Bio-based Carbon Steel Protective Agents TPA on Corrosion Resistance of Carbon Steel Packaging Material

REN Wei-dong¹, LIU Qiang^{1,2a}, YOU Bo^{2a,b}

(1. Shanghai Hilong Shine New Materials Co., Ltd., Shanghai 200949, China; 2. a. Department of Material Sciencem

b. Advanced Coatings Research Center of Ministry of Education, Fudan University, Shanghai 200433, China)

ABSTRACT: This work aims to prepare an environmental-friendly bio-based carbon steel protective agent to solve the disadvantages of traditional metal surface treatment method such as asenvironmental pollution and damage to human health. Tannic acid, phytic acid, gallic acid and tartaric acid extracted from plants were blended with water to obtain a bio-based carbon steel protective agent TPA with excellent corrosion resistance. The carbon steel surface was coated to obtain the passivation film. Vianecessary analysis methods such as FTIR, OM, HSS, EIS, the effects of different kinds, ratios and concentrations of bio-based protective agents on the corrosion resistance of metals were investigated. Different bio-based phenolic hydroxy acids, such as tannic acid, phytic acid, gallic acid and tartaric acid, had anti-corrosion and

收稿日期: 2022-08-09

作者简介: 任卫东 (1964—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为船舶涂料、重防腐涂料和先进防腐新材料。

通信作者: 游波 (1965—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为功能涂层材料、有机-无机复合材料。

protection functions for carbon steel, among which, phytic acid and tannic acid had good corrosion resistance. The bio-based protective agent TPA, which was prepared by blending phytic acid with tannic acid, had the best corrosion resistance. When the ratio of phytic acid and tannic acid and concentration of TPA were turned to be 2 : 1 and 3%, respectively, the electrochemical impedance modulus of carbon steel treated by TPA can reach $5.02 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, which was much higher than that of a single bio-based phenolic hydroxy acid protective agent ($< 1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$). In conclusion, tannic acid and phytic acid in bio-based carbon steel protective agent TPA form molecular association composite protective agent through hydrogen bonding. TPA protective agent can react with iron ions to form a dense passivation film, which overcomes the defects of stress cracking of tannic acid passivation film and porosity of phytic acid passivation film, and significantly improves the corrosion resistance of TPA passivation film. The bio-based carbon steel protective agent can be used for anti-corrosion protection of carbon steel packaging materials

KEY WORDS: bio-based carbon steel protective agent; bio-based phenolic hydroxy acid; carbon steel packaging materials; anti-corrosion protection; environment friendly

碳钢作为一种性能优良且成本经济的金属包装材料, 广泛应用于各类金属包装容器及辅材中。与铝材、不锈钢等材料相比, 碳钢更容易发生腐蚀, 需要对碳钢类包装材料进行表面处理, 保护、延缓碳钢腐蚀^[1-3]。现有的金属包装用碳钢材料处理方式主要有几种: 第 1 种是采用保护性镀层, 常用的如镀锡、镀锌等, 镀层处理工艺比较复杂, 需要较为繁杂的前处理, 处理过程消耗大量的电能或热能, 部分镀层还需要后钝化处理; 第 2 种是采用化学转化膜技术对碳钢类包装材料进行表面处理, 如铬酸盐钝化膜和磷酸盐转化膜等技术, 但铬酸盐钝化中含有六价铬可导致人类遗传基因缺陷, 对环境有持久性危害性^[4-5], 磷酸液中含有较多重金属离子及亚硝酸盐等物质, 废液排放会造成水体富磷等环境污染; 第 3 种是采用有机涂层进行喷涂防护, 处理工艺也需要经历清洗、抛丸、喷涂、养护等较为复杂的工艺, 并在过程中会产生较多的废水、废气及危险化学品等的污染, 不利于环境保护和双碳经济, 因此, 亟需开发绿色环保的金属包装用碳钢材料表面处理技术^[6-9]。

近年来, 生物基表面保护技术作为一种新型环保技术得到科研人员关注^[10-14]。生物基材料来源于自然, 对环境无污染, 有助于在不消耗稀缺资源的情况下减少碳排放、实现材料可持续发展。生物基材料来源广泛, 可来源于植物枝叶、植物种子、果皮等, 如常见的植物萃取物有单宁酸、没食子酸、植酸、酒石酸等。单宁酸是由五倍子等植物中得到的萃取物, 为黄色或淡棕色轻质无晶性粉末或鳞片, 含有丰富的酚羟基及羧基等含氧官能团。单宁酸来源于树木(如橡树和漆树)的树皮、果实萃取物^[15]。没食子酸是一种多酚类有机化合物, 主要来源于掌叶大黄、大叶桉、山茱萸等植物萃取物^[16]。植酸又名肌醇六磷酸, 是从植物种子中提取的一种有机磷类化合物, 主要来源于豆科植物的种子、谷物的麸皮和胚芽萃取物^[17], 分子结构中含有的磷和氧原子, 可与金属离子反应形成抑制金属腐蚀的膜层^[18]。酒石酸是一种低相对分子质量

的羧酸, 来源于葡萄和罗望子的萃取物, 也是葡萄酒中主要有机酸。研究工作者对上述生物基材料进行金属防腐性能研究, 如 Chang 等^[19]选择单宁酸为锈转化剂, 采用单宁酸、d-柠檬烯和纳米 ZrO_2 改善环氧涂层在带锈基材上的耐腐蚀性能; Xiong 等^[20]研究了植酸转化涂层在混凝土钢材上的应用; You 等^[21]将植酸与凹凸棒土反应, 制备的新型防腐剂与环氧复配, 得到的防腐涂层对碳钢具有优异的防腐性能, 但对不同生物基材料在防腐性能上的比较、协同复配以及用作生物基金属保护剂的研究未见报道。

文中利用上述植物萃取物酚羟基酸(单宁酸、植酸、没食子酸、酒石酸)为原料, 通过共混、复配, 制备生物基金属保护剂, 研究其对碳钢基材防腐性能的影响, 尝试寻找新型环保的高效生物基金属保护剂, 以用于碳钢类包装材料的防腐保护。

1 实验

1.1 生物基金属保护剂的制备

1.1.1 试剂

主要试剂: 单宁酸(TNA)、植酸(PA, 70%)、没食子酸(GA)、酒石酸(TRA)均购自于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 丙酮、无水乙醇均购自国药集团。所有原料样品均可直接使用。

1.1.2 生物基金属保护剂 TPA 的制备

在 100 mL 洁净容量瓶中, 加入 77.6 g 蒸馏水, 随后加入 0.8 g 单宁酸、1.6 g 植酸, 在转速为 500 r/min、温度为 50℃下共混反应 5 h, 得到均匀的澄清、透明黄色液体, 即为生物基金属保护剂 TPA, TPA 中溶质质量分数为 3.0%。其他生物基金属保护剂处理方式类似。

1.2 分析与表征

红外光谱: 采用光谱纯溴化钾粉末压片后, 使用

红外光谱仪 (Bruker Vertex 70, German) 对材料所含官能团进行分析测定。

光学显微镜照片 (OM): 利用光学显微镜 (HiroxKH7700, Japan) 观察涂层及样板表面形貌。

电化学阻抗谱 (EIS) 测试: 采用经典三电极体系进行测试, 铂电极为对电极, 甘汞电极为参比电极, 制备的浸泡电极为工作电极, 测试频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz, 扰动电压为 10 mV。

耐盐雾腐蚀测试: 样板养护好后放置入盐雾箱中, 按 ASTM-G85 测试。

2 结果与分析

2.1 不同生物酚羟基酸对碳钢基材防腐性能影响

图 1 是 4 种生物酚羟基酸 (单宁酸、植酸、没食子酸、酒石酸) 在碳钢片上钝化处理后, 钝化膜的表面形态照片。从图 4 中可以看出, 单宁酸处理液在碳钢表面形成一层蓝黑色鳞片状钝化膜, 但整体覆盖率不均匀, 呈现较为疏松的堆积, 也能观察到比较明显的金属裸露区域。没食子酸与铁反应后沉积在碳钢表面形成蓝黑色纤维状钝化膜, 纤维细长, 无序搭接堆积在金属基材表面。酒石酸与铁反应后, 在金属表面沉积形成偏黄色、分布均匀、较为疏松的颗粒状钝化膜。与单宁酸、没食子酸、酒石酸的钝化膜相比, 植酸的钝化膜较为均匀、致密, 但也存在部分疏松结构, 这可能是源于植酸中磷酸根与金属离子强螯合作用形成较稳定的钝化膜; 但由于植酸溶液为酸性, 与碳钢反应后产生气体, 所以钝化膜存在部分疏松结构。

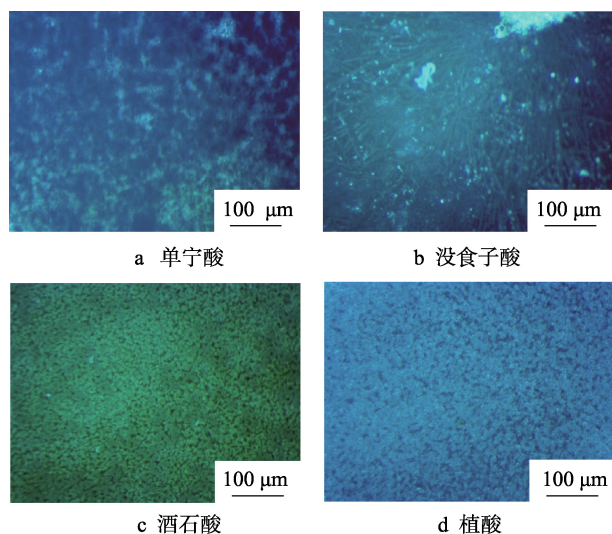


图 1 生物酚羟基酸成膜后的光学显微镜图
Fig.1 Optical microscope photos of bio-based phenolic hydroxy acid protective agent after film formation

电化学分析是评估材料防腐性能的重要手段。为了解不同生物酚羟基酸 (植酸、单宁酸、没食子酸、

酒石酸) 对碳钢基材防腐性能的影响, 碳钢工作电极在相同浓度用不同生物酚羟基酸溶液进行浸泡、钝化处理, 干燥后进行电极的电化学阻抗测试, 测试结果见图 2。

在电化学测试的 Nyquist 图中, 阻抗弧的半径与防腐性能相关, 阻抗弧的半径越大, 材料的耐腐蚀性能越高。在阻抗谱的 Bode 图中, 阻抗值与频率关系也能反映材料的防腐性能: 频率为 10^{-2} Hz 时对应的阻抗值越大, 防腐性能越佳。从 Nyquist 图可以看出, 阻抗弧半径从大到小依次为: 植酸、单宁酸、没食子酸、酒石酸, 表明防腐性能从大到小顺序与半径从大到小的次序相同。从 Bode 图可以看出, 当频率为 10^{-2} Hz 时, 植酸的阻抗为 $1198 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 单宁酸阻抗为 $1024 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 没食子酸阻抗为 $912 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 酒石酸阻抗为 $642 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。结果表明, 植酸的防腐性能最佳, 这与 Nyquist 的结果较为一致。这些结果表明几种生物酚羟基酸都对碳钢具有一定的防腐保护作用。

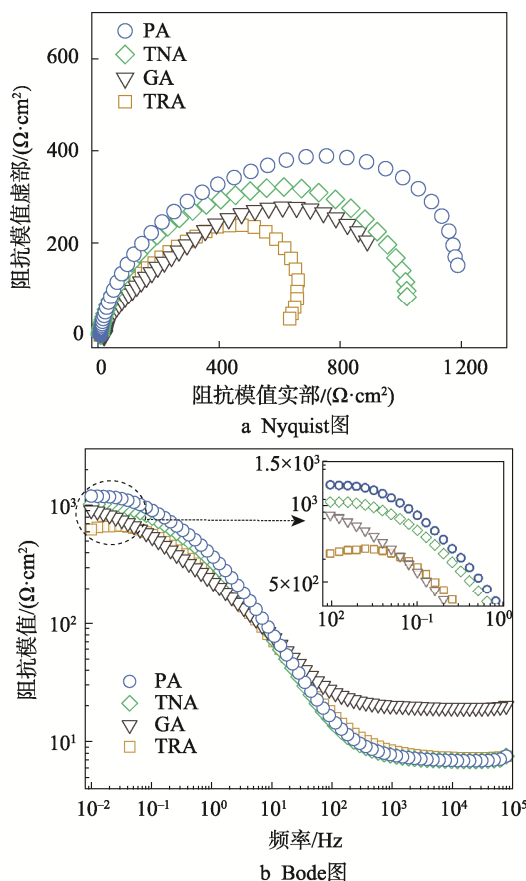


图 2 生物酚羟基酸的电化学阻抗图谱
Fig.2 Electrochemical impedance spectra of bio-based phenolic hydroxy acid protective agent

盐雾试验是评估材料耐腐蚀性能的一个重要试验方式, 分别被 4 种生物酚羟基酸溶液钝化处理后的碳钢, 再进行盐雾测试 24 h 前后的碳钢板钝化膜形貌图见图 3。从图 3 中可以看出, 没食子酸在金属表面形成黑色钝化膜, 但膜层经水洗后易溶解, 盐

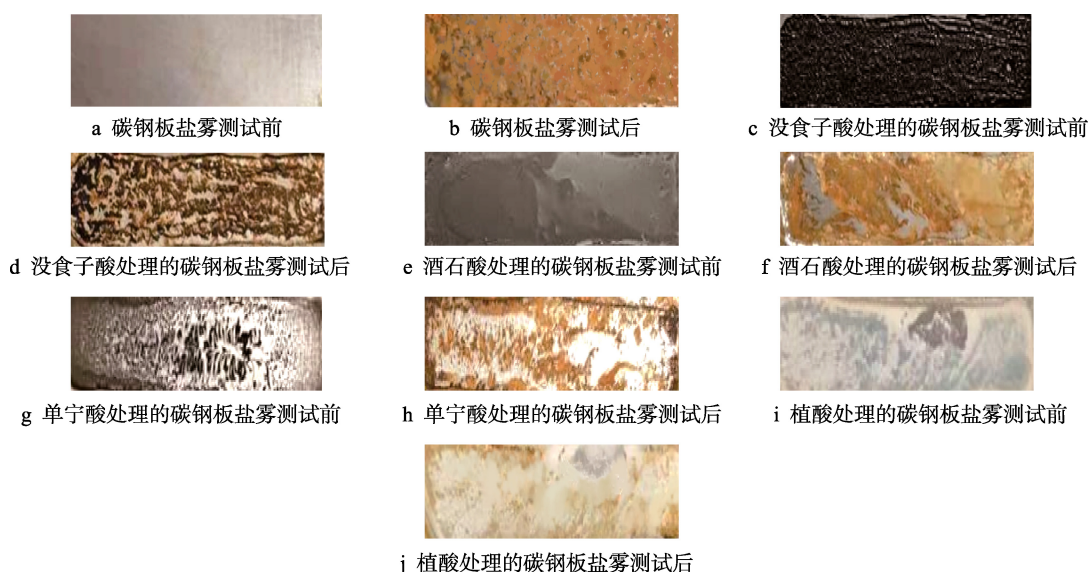


图 3 生物酚羟基酸金属保护剂耐盐雾腐蚀试验前后样板光学照片

Fig.3 Optional photos of sample plate before and after salt spray corrosion test with bio-based phenolic hydroxyl acid

雾测试后, 存在较为明显的钢材腐蚀。对于酒石酸处理的基材, 钝化膜生锈较快, 测试完成后, 大部分区域腐蚀较为严重。经单宁酸处理的碳钢表面, 存在一定的钝化膜脱落, 这可能与单宁酸相对分子质量较大、钝化膜的应力较大有关。经植酸处理过的碳钢基材, 钝化膜较为致密, 盐雾试验后, 膜层仅在少量区域发生腐蚀, 植酸相较于其他 3 种材料, 具有较好的防腐性能。

综上所述, 植酸、单宁酸、没食子酸、酒石酸等生物酚羟基酸金属保护剂都可提升金属抗腐蚀的能力, 防腐能力提升主要源自于 4 种生物酚羟基酸与金属离子发生螯合形成络合物的能力。络合物的形成主要归因于 4 种生物酚羟基酸结构上酚羟基的氧原子存在孤对电子, 而在金属表面溶解的少量铁离子存在空轨道, 二者相互配位形成络合物。植酸中磷羟基结构螯合作用强, 防腐性能更佳; 单宁酸与铁离子反应可形成黑色络合物钝化膜, 但膜层干燥后, 开裂卷曲, 与金属基材发生剥离, 这可能与单宁酸为大相对分子质量酚羟基结构 (相对分子质量为 1 701), 有大量脆性苯环化合物相关, 膜层干燥后因应力过大而开裂; 没食子酸为单苯环酚羟基结构, 与铁离子络合后形成纤维状络合物, 络合物遇水后发生部分溶解, 防腐性能偏弱; 酒石酸是低相对分子质量羧酸, 所成络合物分子量小, 故防腐性能较低。总体而言, 4 种生物酚羟基酸金属保护剂的耐盐雾保护性能偏弱, 较难直接应用于防腐要求相对略高的环境。

2.2 不同生物基金属保护剂复配后的耐盐雾腐蚀性能测试

在植酸、单宁酸、没食子酸、酒石酸 4 种生物酚羟基酸金属保护剂中, 仅有植酸处理的碳钢样板有较

好的防腐性能, 但整体防腐性能仍然偏弱。为了获得更好的金属保护功能, 将 4 种生物酚羟基酸进行复配, 复配的酚羟基酸之间的质量比为 1:1, 经复配液处理后的碳钢样板, 测试钝化膜的耐盐雾腐蚀性。试验发现, 碳钢样板经复配的生物基金属保护剂处理后, 钝化膜耐盐雾腐蚀性能有显著提升。图 4 是耐盐雾腐蚀测试照片, 与植酸进行复配后, 没食子酸、单宁酸、酒石酸处理后的碳钢样板表面都有较稳定的钝化膜, 其中没食子酸与植酸复配的钝化膜存在少量缺陷, 可能与没食子酸钝化膜的纤维结构有关。酒石酸与植酸复配的钝化膜致密性较好, 盐雾测试后有少量薄弱区域出现锈迹。植酸与单宁酸的钝化膜最为致密和均匀, 形成了一层黑色致密的钝化膜层。经过盐雾测试后, 植酸与单宁酸复配液处理的碳钢基材未发现可见的锈蚀痕迹。由于复配液具有弱酸性, 与金属接触后会溶解出少量金属离子, 单宁酸/植酸可与金属离子形成络合物钝化膜。在钝化膜的保护下, 碳钢片的耐腐蚀性能显著增强。

由此可见, 将植酸与单宁酸、没食子酸、酒石酸复配后, 可提升碳钢钝化膜的防腐性能, 其中, 植酸/单宁酸生物基金属保护剂可在碳钢表面形成性能更加优异的钝化膜。后续可基于植酸与单宁酸复配, 并对其配比、含量进行优化, 得到具有最佳防腐性能的新型生物基金属保护剂。

2.3 生物基金属保护剂 TPA 的防腐蚀机理

从上述研究可知, 单宁酸/植酸复配的生物基金属保护剂具有优异的耐盐雾性能, 从分子结构角度探究单宁酸 (TNA) 和植酸 (PA) 之间形成协同效应的原因, 单宁酸/植酸复配的生物基金属保护剂简称为 TPA (生物基金属保护剂 TPA)。图 5 是单宁酸、

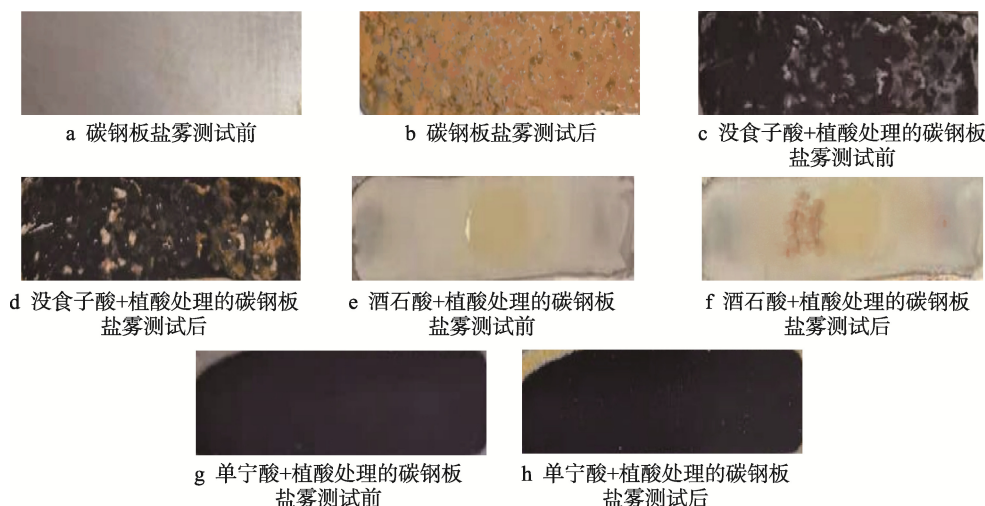


图 4 不同生物酚羟基酸复配后耐盐雾腐蚀试验前后样板照片

Fig.4 Photos of sampleplate before and after salt spray corrosion test with bio-based phenolic hydroxyl acid

植酸和 TPA 的红外谱图。从红外谱图 (FTIR) 可以看出,单宁酸和植酸的羟基峰呈现为宽峰,强度也较强。这主要是由于植酸和单宁酸分子结构中的 OH 较多,彼此之间相互作用形成缔合宽峰。单宁酸在 1603 cm^{-1} 及 1443 cm^{-1} 处的吸收峰归属于苯环结构^[22],表明单宁酸中存在较明显的酚羟基结构。植酸在 948 cm^{-1} 处的强吸收峰归属于 P—O—C 结构, 1632 cm^{-1} 处的峰归属于 H_2PO_4^- 的吸收峰^[23],表明植酸与空气中水分子缔合,形成酸性环境。TPA 的红外谱图中主要呈现为植酸 FTIR 峰的形态,这是由于 TPA 成分中植酸与单宁酸的质量比为 2:1,TPA 谱图中也存在 1606 cm^{-1} 及 1443 cm^{-1} 处的吸收峰,归属于单宁酸中的苯环结构;此外与单宁酸及植酸谱图不同,TPA 在 1632 cm^{-1} 处的峰 (H_2PO_4^-) 基本消失, 997 cm^{-1} 处的峰 (PO_4^{3-})^[24] 增强,表明植酸和单宁酸复配后,氢键作用使得植酸结构上的氢原子更多地偏向单宁酸结构,这可能主要是由于单宁酸结构上大量的苯环和氧原子引起的。这也表明植酸与单宁酸混合复配后在氢键作用下形成了分子络合复合结构。

进一步的,可通过单宁酸、植酸复配前后在碳钢片上成膜后的表面形态照片,来考察钝化膜的完整程度。由图 6 可知,相较于仅用单宁酸或植酸处理后的碳钢表面钝化膜疏松形貌并存在部分孔隙,单宁酸/植酸复配液的成膜较为平整致密,无明显孔洞、漏点等缺陷。对防腐保护而言,致密的钝化膜可有效地阻止或延缓腐蚀电解质快速渗入金属基材。

经以上分析得知,植酸与单宁酸复配后得到的生物金属保护剂 TPA 具有优异的防腐功能,其可能的防腐性能示意图见图 7。植酸与单宁酸都是大分子物质,结构中均含有大量的羟基及含氧基结构,在共混复配时,分子间氢键作用促进形成分子缔合复合保护剂 TPA,TPA 结构中磷羟基酸等可与金属铁反应,生成铁离子。进一步地,TPA 结构中的酚

羟基、磷氧基可继续与溶出的铁离子作用,形成致密钝化膜,解决了大相对分子质量苯环单宁酸钝化膜的应力积聚和应力开裂,以及植酸钝化膜孔隙疏松等问题,显著提升了 TPA 钝化膜的防腐性能。此外,TPA 结构中磷氧根也有与金属基材优秀的结合能力^[21],可促进钝化膜更好地附着,TPA 钝化膜的防腐性能显著提升。

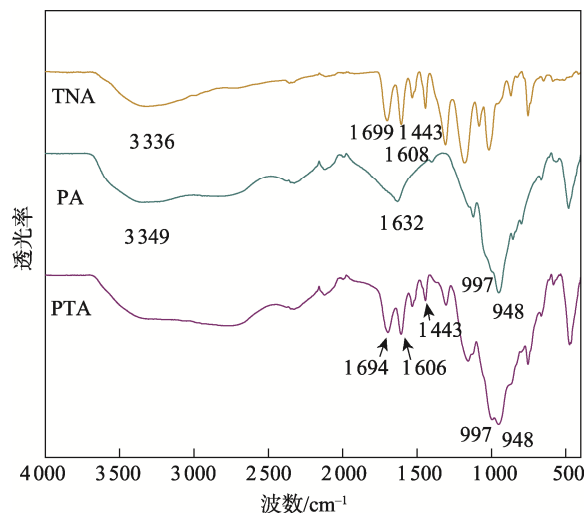


图 5 生物基金属保护剂的红外谱图

Fig.5 Infrared spectra of bio-based metal protective agents

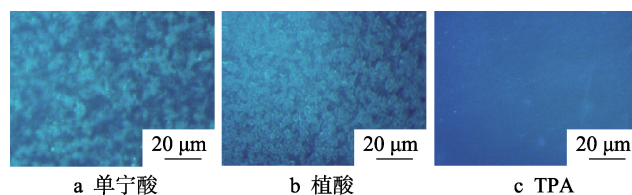
图 6 单宁酸、植酸、TPA 在碳钢表面钝化膜的
光学显微镜图

Fig.6 Optical microscope photos of tannic acid, phytic acid and TPA on passivation film of carbon steel surface

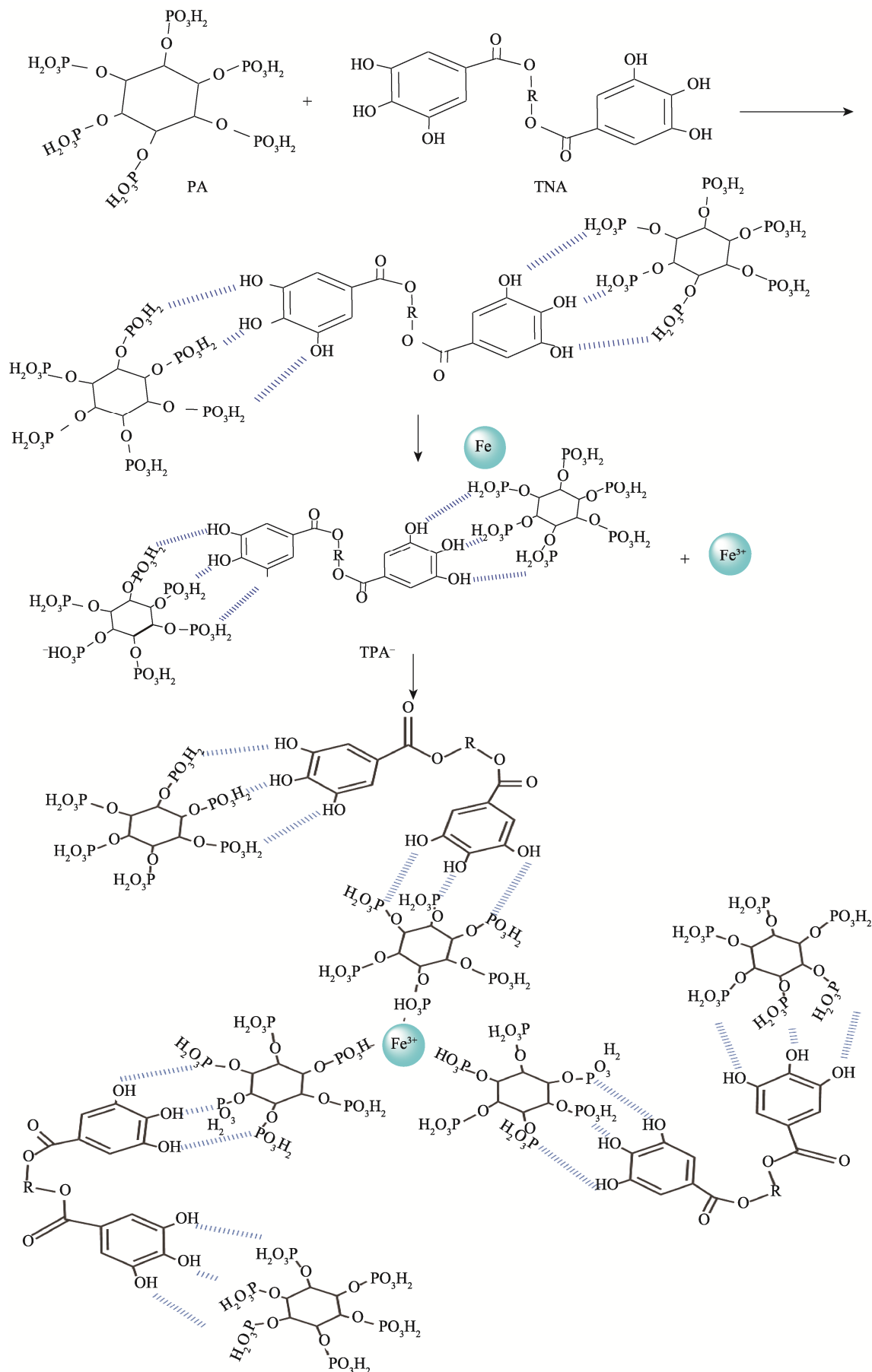


图 7 TPA 保护剂钝化膜成膜机理

Fig.7 Passivation film formation mechanism of TPA protective agent

2.4 不同配比生物基金属保护剂 TPA 涂层 形貌及防腐性能

为了获得防腐性能优异的生物基金属保护剂 TPA, 探讨了不同植酸/单宁酸复比对金属防腐性能的影响。植酸与单宁酸按照质量比为 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3 进行复配, 得到的不同配比 TPA 对碳钢基材进行涂覆, 对涂覆后的钝化膜进行表面形貌和电化学阻抗分析。从图 8 中可以看出, 当植酸与单宁酸的质量比为 3:1 时, 钝化膜形态与植酸钝化膜形态相近, 钝化膜呈点和小块状较均匀地分布于金属基材之上, 但覆盖率不足以完全遮盖金属基材; 当植酸与单宁酸质量比为 1:3 时, 钝化膜形态与单宁酸钝化膜形态略有相同, 蓝黑色钝化膜呈片块状分布于金属基材之上, 钝化膜膜层较厚, 存在较多龟裂, 部分龟裂膜层已发生剥离或脱落, 这可能与大相对分子质量单宁酸-金属螯合物导致膜层应力积聚相关; 当植酸与单宁酸的质量比增加为 1:2 时, 钝化膜龟裂仍然存在, 但龟裂程度降低; 当质量比进一步增加为 1:1 时, 转变为非常轻微的褶皱, 钝化膜较完全地将金属底材保护好; 当植酸与单宁酸的质量比增加为 2:1 时, 钝化膜整体平整无可见缺陷, 基本观察不到钝化膜表面龟裂纹路的存在, 膜层状态效果最佳。这表明通过植酸与单宁酸质量比的调控, 可以得到致密、均匀美观的钝化膜。

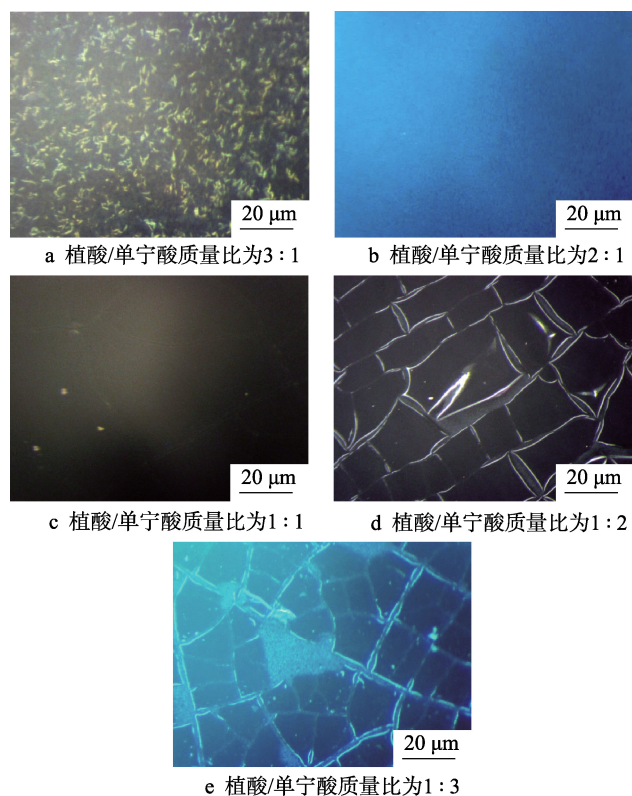


图 8 不同配比植酸/单宁酸复配后样板钝化膜照片
Fig.8 Photos of passivation films samples with different ratios of phytic acid/tannic acid

采用电化学阻抗仪对不同植酸/单宁酸配比的 TPA 生物基金属保护剂处理的碳钢片进行电化学阻抗测试, 进一步评估处理后碳钢基材表面钝化膜的耐腐蚀性能。图 9 是测试后不同碳钢片阻抗谱中的 Bode 图, 阻抗模值与频率的关系可直接反映材料的防腐性能: 频率为 10^{-2} Hz 时材料所对应的阻抗模值越大, 防腐性能越佳。从图 9 中可以看出, 当频率为 10^{-2} Hz, 植酸与单宁酸质量比为 3:1 时, TPA 钝化膜的阻抗为 $11\ 083\ \Omega\cdot\text{cm}^2$; 植酸与单宁酸质量比为 2:1 时, TPA 钝化膜的阻抗为 $5.02\times 10^7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$; 植酸与单宁酸质量比为 1:1 时, TPA 钝化膜的阻抗为 $2.26\times 10^7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$; 植酸与单宁酸质量比为 1:2 时, TPA 钝化膜的阻抗为 $7.3\times 10^6\ \Omega\cdot\text{cm}^2$; 植酸与单宁酸质量比为 1:3 时, TPA 钝化膜的阻抗为 $748\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。测试数据表明, 植酸与单宁酸质量比为 2:1 时, TPA 保护剂处理的碳钢基材钝化膜的防腐性能最佳。参照之前单独植酸与单宁酸的阻抗值 ($1\ 198$ 、 $1\ 024\ \Omega\cdot\text{cm}^2$), 可以看出, TPA 钝化膜最高的阻抗值比单独的植酸、单宁酸膜层的阻抗值高出几个数量级, 显示出的 TPA 钝化膜钝化性能远高于单个生物基金属保护剂的性能, 这可能源于前述讨论的协同效应, 另外, 结合图 8 的钝化膜形态分析也可看出, 钝化效果的发挥与钝化膜的完整性有很大的关联。

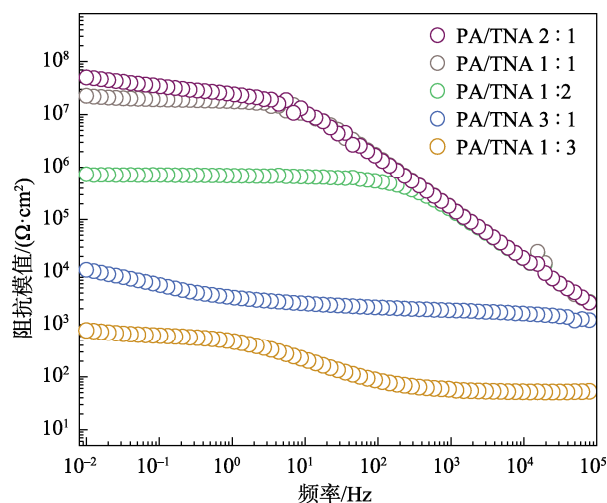


图 9 不同质量比的 TPA 保护剂钝化膜的
电化学阻抗图谱

Fig.9 EIS of passivation film with different mass ratios of TPA protective agent

2.5 不同含量生物基金属保护剂 TPA 的电 化学防腐性能

为进一步探讨生物基金属保护剂 TPA 的最佳应用质量分数, 以上述植酸、单宁酸最佳配比 2:1 为溶质, 制备了系列质量分数为 1%、2%、3%、5% 的生物基金属保护剂 TPA, 经 TPA 处理后的碳钢片的电化学阻抗测试图谱见图 10。当 TPA 质量分数为 1% 时, 碳钢基

材表面 TPA 钝化膜的阻抗为 $2.7 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 当 TPA 质量分数为 2% 时, TPA 钝化膜阻抗略有增加, 为 $7.3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 当 TPA 质量分数为 3% 时, TPA 钝化膜阻抗为 $5.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 当 TPA 质量分数为 5% 时, TPA 钝化膜阻抗下降为 $1591 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。除质量分数 5% 外, 碳钢表面 TPA 钝化膜均表现出较为良好的防腐能力, 其中 TPA 最佳溶质质量分数为 3%。为进一步分析质量分数为 5% 的基材防腐性能降低的原因, 采用光学显微镜对其钝化膜表面进行观察 (图 11), 从图 11 中可以观测出, 质量分数为 5% 的生物基金属保护剂 TPA 处理后碳钢基材表面的钝化膜出现膜层开裂现象, 而其他 3 个质量分数对应的钝化膜涂层较为完好, 故而引起当质量分数为 5% 时, 其电化学阻抗模值数据偏低。

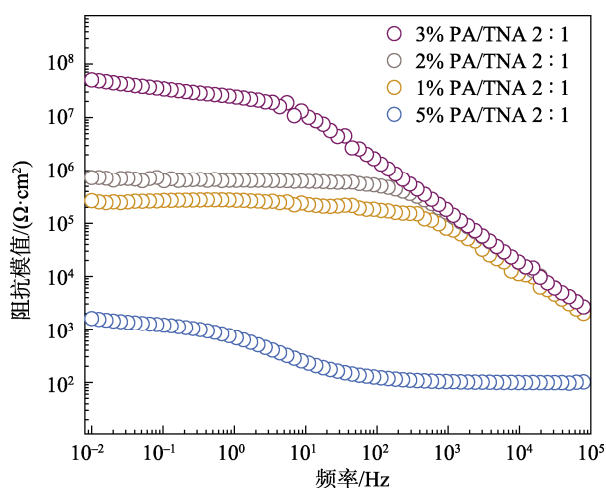


图 10 不同质量分数的 TPA 保护剂钝化膜的
电化学阻抗图谱

Fig.10 Electrochemical impedance spectroscopy of
passivation film with different concentrations of
TPA protective agent

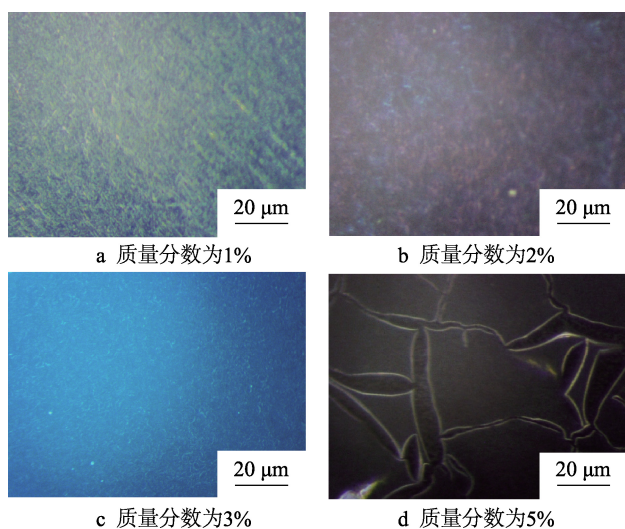


图 11 不同质量分数的 TPA 保护剂钝化膜表面形貌
Fig.11 Surface morphology of passivation film with
different concentrations of TPA protective agent

3 结语

碳钢是一种重要的包装金属材质, 传统碳钢表面处理方法存在污染环境和危害健康的弊端。文中评估了几种生物基金属保护剂 (单宁酸, 植酸, 没食子酸, 酒石酸) 在碳钢上的防腐性能, 并通过不同生物基金属保护剂之间的复配, 制备具有协同效果的高效生物基金属保护剂。实验数据表明, 单宁酸、植酸、没食子酸、酒石酸都具有一定的防腐性能, 其中植酸防腐性能相对优于其他 3 种。不同生物基金属保护剂经复配后, 保护剂的防腐性能明显提升, 其中植酸与单宁酸复配后得到生物基金属保护剂 TPA 的耐盐雾腐蚀性能优异。钝化膜光学纤维镜分析及电化学阻抗法评估表明, 植酸与单宁酸质量比为 2:1, TPA 质量分数为 3% 时, TPA 钝化膜防腐性能最佳, 膜层最为致密, 电化学阻抗模值可达 $5.02 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 远高于单个保护剂的阻抗模值 (约 $1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$); 生物基金属保护剂 TPA 中的单宁酸与植酸的氢键作用、协同作用, 促进形成了平整致密的复合络合物钝化膜; 克服了大相对分子质量的单宁酸钝化膜的应力积聚、应力开裂, 以及植酸钝化膜孔隙疏松等缺陷, 显著提升了 TPA 钝化膜的防腐性能。

综上所述, 文中制备的新型生物基金属保护剂 TPA 可用于碳钢包装材料的表面防腐处理, 具有优秀防腐性能, 应用前景广阔。

参考文献:

- [1] MURMU M, SAHA S K, MURMU N C, et al. Effect of Stereochemical Conformation into the Corrosion Inhibitive Behaviour of Double Azomethine Based Schiff Bases on Mild Steel Surface in 1 Mol L-1 HCl Medium: An Experimental, Density Functional Theory and Molecular Dynamics Simulation Study[J]. Corrosion Science, 2019, 146: 134-151.
- [2] 姚乐, 姚艺, 刘美, 等. 金属材料的腐蚀与防腐的研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(8): 1613-1615.
YAO Le, YAO Yi, LIU Mei, et al. Advances in Corrosion and Corrosion Protection of Metal Materials[J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(8): 1613-1615.
- [3] TABISH M, ZHAO Jing-mao, KUMAR A, et al. Developing Epoxy-Based Anti-Corrosion Functional Nanocomposite Coating with CaFe-Tolyl-Triazole Layered Double Hydroxide@g-C₃N₄ as Nanofillers on Q235 Steel Substrate Against NaCl Corrosive Environment[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 137624.
- [4] 杜娟, 魏子明, 郑世辑, 等. 金属表面制备绿色环保防腐膜技术的研究进展[J]. 材料工程, 2020, 48(2): 22-31.

- DU Juan, WEI Zi-ming, ZHENG Shi-ji, et al. Research Progress in Preparation Technology of Green Environmental Anticorrosion Coating on Metal Surface[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(2): 22-31.
- [5] PALIMI M J, TANG Y, ALVAREZ V, et al. Green Corrosion Inhibitors for Drilling Operation: New Derivatives of Fatty Acid-Based Inhibitors in Drilling Fluids for 1018 Carbon Steel in CO₂-Saturated KCl Environments[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 288: 126406.
- [6] GAO Xiang, ZHAO Cai-cai, LU Hai-feng, et al. Influence of Phytic Acid on the Corrosion Behavior of Iron under Acidic and Neutral Conditions[J]. Electrochimica Acta, 2014, 150: 188-196.
- [7] 刘小凤, 曹晓燕. 镀锌钢板钝化工艺研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(11): 997-1001.
- LIU Xiao-feng, CAO Xiao-yan. Progress in Research of Passivation for Galvanized Steel[J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(11): 997-1001.
- [8] CUI Guo-dong, ZHANG Qi-ming, ZHAO Qing, et al. Synthesis of Branched Chitosan Derivatives for Demulsification and Steel Anti-Corrosion Performances Investigation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 653: 130038.
- [9] WAN Shan, WEI Hui-xu, QUAN Rui-xuan, et al. Soybean Extract Firstly Used as a Green Corrosion Inhibitor with High Efficacy and Yield for Carbon Steel in Acidic Medium[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 187: 115354.
- [10] SYAHIR A Z, ZULKIFLI N W M, MASJUKI H H, et al. A Review on Bio-Based Lubricants and Their Applications[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 168: 997-1016.
- [11] DOSHI B, SILLANPÄÄ M, KALLIOLA S. A Review of Bio-Based Materials for Oil Spill Treatment[J]. Water Research, 2018, 135: 262-277.
- [12] BUMANIS G, VITOLA L, PUNDIENE I, et al. Gypsum, Geopolymers, and Starch—Alternative Binders for Bio-Based Building Materials: A Review and Life-Cycle Assessment[J]. Sustainability, 2020, 12(14): 5666.
- [13] YANG Liu-yang, FAN Hai-ming, YAN Run-ze, et al. N-Substituted Methyl Ethylenediamine Derivatives as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in 1 M Hydrochloric Acid[J]. Journal of Molecular Structure, 2022, 1270: 133975.
- [14] LI De-jian, LIU Chen-rui, LIU Yun, et al. Tannic Acid as an Eco-Friendly Natural Passivator for the Inhibition of Pyrite Oxidation to Prevent Acid Mine Drainage at the Source[J]. Applied Surface Science, 2022, 591: 153172.
- [15] KUSMIEREK E, CHRZESCIJANSKA E. Tannic Acid as Corrosion Inhibitor for Metals and Alloys[J]. Materials and Corrosion, 2015, 66(2): 169-174.
- [16] 郑秀霞, 祝冬, 贯东艳, 等. 没食子酸检测方法的研究进展[J]. 中国食物与营养, 2022, 28(7): 26-29.
- ZHENG Xiu-xia, ZHU Dong, GUAN Dong-yan, et al. Research Progress of Gallic Acid Detection Methods[J]. Food and Nutrition in China, 2022, 28(7): 26-29.
- [17] CHEN Shu-pin, LI Hong-qiang, LAI Xue-jun, et al. Superhydrophobic and Phosphorus-Nitrogen Flame-Retardant Cotton Fabric[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 159: 106446.
- [18] GUO Xing-hua, DU Ke-qin, GUO Quan-zhong, et al. Effect of Phytic Acid on the Corrosion Inhibition of Composite Film Coated on Mg-Gd-Y Alloy[J]. Corrosion Science, 2013, 76: 129-141.
- [19] CHANG Jun-wei, WANG Zhen-yu, HAN En-hou, et al. Corrosion Resistance of Tannic Acid, D[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 65: 137-150.
- [20] XIONG Chuan-sheng, LI Wei-hua, JIN Zu-quan, et al. Preparation of Phytic Acid Conversion Coating and Corrosion Protection Performances for Steel in Chlorinated Simulated Concrete Pore Solution[J]. Corrosion Science, 2018, 139: 275-288.
- [21] ZHAO Ying-ju, ZHAO Shu-yan, GUO Hong-chong, et al. Facile Synthesis of Phytic Acid@attapulgit Nanospheres for Enhanced Anti-Corrosion Performances of Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 117: 47-55.
- [22] QIAN Bei, HOU Bao-rong, ZHENG Meng. The Inhibition Effect of Tannic Acid on Mild Steel Corrosion in Seawater Wet/Dry Cyclic Conditions[J]. Corrosion Science, 2013, 72: 1-9.
- [23] CHEN Ying-qi, ZHAO Sheng, LIU Bo, et al. Corrosion-Controlling and Osteo-Compatible Mg Ion-Integrated Phytic Acid (Mg-PA) Coating on Magnesium Substrate for Biodegradable Implants Application[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(22): 19531-19543.
- [24] YE C H, ZHENG Y F, WANG S Q, et al. In Vitro Corrosion and Biocompatibility Study of Phytic Acid Modified WE43 Magnesium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(8): 3420-3427.