

镁及镁合金缓蚀剂研究现状与展望

李伟杰^{1a}, 苏雅^{1b}, 吴晶敏², 朱世杰^{1a}, 关绍康^{1a}

(1. 郑州大学 a. 材料科学与工程学院 b. 河南省资源与材料工业技术研究院, 郑州 450001;
2. 鹤壁市质量技术监督检验检测中心, 河南 鹤壁 458030)

摘 要: 缓蚀剂技术是一种简单有效抑制金属在腐蚀介质中遭到破坏的腐蚀防护手段, 在钢铁、铜等传统金属上已有大量研究及应用。由于镁具有接受电子和给予电子能力都比较低的原子结构特点和高活泼的化学性质, 对传统金属材料有效的缓蚀剂对镁合金作用并不理想, 所以对镁合金的缓蚀剂研究较少、起步较晚。近年来, 经过国内外研究机构的不懈努力, 对镁合金缓蚀剂的开发和缓蚀机理的研究取得了一定突破, 初步建立了镁合金缓蚀剂的评价体系。针对镁合金缓蚀剂的不同应用介质, 结合镁合金缓蚀剂的化合物性质, 阐述了镁合金缓蚀剂的构效关系、影响缓蚀效率的主要因素、复配缓蚀剂配方优化等最新研究动态, 并介绍了其缓蚀机理或协同缓蚀机理。最后, 结合镁合金缓蚀剂的研究现状以及新的研究方法及其检测技术的发展, 对镁合金缓蚀剂未来的研究方向、发展趋势和应用领域的拓展提出了展望。

关键词: 镁合金; 缓蚀剂; 乙二醇; 氯化钠; 缓蚀效率

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)04-0145-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.022

Present Development and Prospect of Magnesium and Magnesium Alloy Corrosion Inhibitors

LI Wei-jie^{1a}, SU Ya^{1b}, WU Jing-min², ZHU Shi-jie^{1a}, GUAN Shao-kang^{1a}

(1.a. School of Material Science and Engineering, b.Henan Province Industrial Technology Research Institute of Resources and Materials, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2.Hebi Quality and Technical Supervision & Testing Center, Hebi 458030, China)

ABSTRACT: Corrosion inhibitor technology is a simple and effective corrosion protection method to prevent metal corrosion in a corrosive medium, hence it has been extensively studied and applied to traditional metals such as steel and copper. As magnesium has atomic structure characteristic including low electron receptivity and electron giving capacity as well as highly active chemical properties, effective corrosion inhibitors for traditional metal materials are not ideal for magnesium alloy, so studies on corrosion inhibitors of magnesium alloy are less and started late. In recent years, through unremitting efforts made by research institutes at home and abroad, certain breakthrough has been made in development of magnesium alloy corrosion inhi-

收稿日期: 2017-09-26; 修订日期: 2017-11-10

Received: 2017-09-26; Revised: 2017-11-10

基金项目: “十三五”国家重点研发计划(2016YFC1102403, 2017YFGX090043-04); 河南省重大科技专项(141100310900)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YFC1102403, 2017YFGX090043-04), Special Science and Technology Project of He'Nan (141100310900)

作者简介: 李伟杰(1984—), 男, 博士研究生, 工程师, 主要研究方向为生物材料及器件表面改性。

Biography: LI Wei-jie(1984—), Male, Doctor, Engineer, Research focus: biological materials and surface engineering.

通讯作者: 关绍康(1962—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为轻合金材料设计、制备及精密加工。

Corresponding author: GUAN Shao-kang(1962—), Male, Doctor, Professor, Research focus: light alloy material design, preparation and precision machining.

bitors and study on corrosion inhibition mechanism, an evaluation system has been initially established for magnesium alloy corrosion inhibitors. For different application mediums of magnesium alloy corrosion inhibitors, based upon compound properties of magnesium alloy corrosion inhibitors, recent research trends including development of magnesium alloy corrosion inhibitors structure-activity relationship, main factors influencing corrosion inhibition efficiency and optimization of compound corrosion inhibitors were presented, and corresponding corrosion mechanism or synergistic corrosion mechanism was introduced. Finally, future research direction, development trend and application field expansion of magnesium alloy corrosion inhibitors were prospected by referring to the research status of magnesium alloy corrosion inhibitors as well as new research methods and development of corresponding detection technology.

KEY WORDS: magnesium alloy; corrosion inhibitors; ethylene glycol; sodium chloride; corrosion inhibition efficiency

镁合金是以镁为原料的高性能轻型结构材料,在冶金、交通运输工具、电子器材、航空航天、国防军工等领域具有重要应用价值和广阔应用前景,被誉为21世纪绿色工程材料^[1]。然而,镁合金的化学性质活泼,极易发生腐蚀,这在很大程度上制约了其优势的发挥和应用范围的扩大。镁合金的纯净化和耐蚀合金化^[2]、表面处理^[3]以及在特定应用体系添加缓蚀剂^[2]是提高其耐蚀性能的有效途径。

缓蚀剂技术具有无需特殊设备、操作简单、成本低、见效快等特点,已成为应用最广泛的防腐蚀技术之一。迄今为止,缓蚀剂的研究主要集中在钢铁、铜、铝等金属材料^[4-6]。而镁合金由于自身化学活性高、腐蚀行为复杂等,其缓蚀剂技术的研究相对较少。目前,研究镁合金缓蚀剂所使用的腐蚀介质主要为乙二醇溶液和含氯溶液体系等。

本文介绍了镁合金缓蚀剂构效关系和缓蚀机理,为新型缓蚀剂的开发及应用领域拓展提供参考。

1 乙二醇冷却液体系

发动机减重是汽车轻量化的重要途径之一,镁合金作为最轻的金属材料,在汽车上的应用越来越广泛。目前,商用发动机冷却液的主要成分为30%~70%(体积分数)的乙二醇。Song^[7]研究发现纯镁在乙二醇溶液中存在一定的腐蚀,而且镁在乙二醇中的腐蚀行为和腐蚀机制与传统的发动机材料完全不同。但商业冷却液中的传统缓蚀剂对镁合金的缓蚀效果不明显,需要针对镁合金材料开发行之有效的缓蚀剂。近年来,国内外研究机构在该方面已取得一些成果,以下从无机缓蚀剂、有机缓蚀剂和复配缓蚀剂分别进行论述。

1.1 无机缓蚀剂

Song^[8]研究了AZ91D和AM-SC1两种镁合金在商用发动机冷却液里的腐蚀行为,发现两种合金在商用冷却液里主要发生常规腐蚀和电偶腐蚀,且AZ91D比AM-SC1更耐腐蚀。此外,无论是常温还是高温下,

氟化钾(KF)都能有效减轻冷却液对镁合金的腐蚀,尤其是在其添加量为1%(质量分数)时,缓蚀效果最佳。

王莎^[9]研究发现硅酸钠在常温和高温时均能对AM60提供一定的缓蚀保护作用,原因是硅酸钠的水解产物二硅酸盐和多硅酸盐均与 Mg^{2+} 在合金表面形成了一层稳定、致密的保护膜,该膜层能够较长时间地保护合金。此外,还发现磷酸钠在模拟冷却液中对AM60合金的缓蚀效率随浓度的增大而增大,当磷酸钠浓度为0.6 mmol/L时,其缓蚀效率最高。但由于磷酸盐水解产物与镁合金基体形成的保护膜不够稳定,不能起到长时间的保护效果。

1.2 有机缓蚀剂

Slavcheva^[10-11]研究了乳糖酸衍生物(LBOA、LTA、LBCA、KLB,见图1)和含N杂原子的六元环有机化合物(HQ、 α -PP、 γ -PP,见图1)对AZ91镁合金在乙二醇溶液中腐蚀的抑制行为。结果表明,两类物质均能有效抑制镁合金在乙二醇溶液中的腐蚀,但考虑生物相容性,乳糖酸衍生物更适合作为镁合金缓蚀剂。其中,LTA缓蚀剂在0.2 g/L低浓度下的缓蚀效率为77%,属于混合型缓蚀剂,可同时抑制腐蚀反应的阳极和阴极过程。

雷惊雷^[12]研究发现乌洛托品可以有效抑制AZ31镁合金的腐蚀,但其缓蚀作用发挥得较慢:浸泡1 d时,缓蚀作用才开始明显;浸泡4 d时,其缓蚀效率最高,可达81.71%。Fekry^[13]研究发现对乙酰氨基酚(图2)对AZ91D镁合金在乙二醇水溶液中有缓蚀作用,当对乙酰氨基酚加入量在0.05 mmol/L时,其缓蚀效率可以达到96.0%。

1.3 复配缓蚀剂

刘元刚^[14]研究了乙二醇水溶液($V_{\text{乙二醇}}:V_{\text{水}}=1:1$)中单种无机盐($KMnO_4$ 、 Na_3PO_4 、 Na_2MoO_4 、NaF、 $Na_2B_4O_7$)、复配无机盐缓蚀剂对AZ91D镁合金的缓蚀作用。结果表明,除了 $Na_2B_4O_7$ 加速腐蚀外,其他无机盐均具有一定缓蚀作用。同时,所研究的三种复

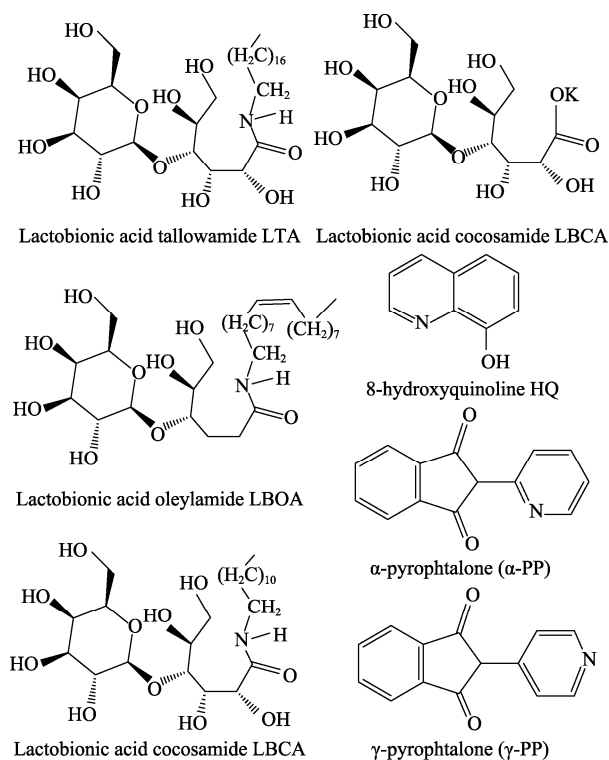


图 1 乳糖酸衍生物和含氮六元环有机化合物
Fig.1 Derivatives of lactobionic acid and 6-ring organic compounds containing N-heteroatom

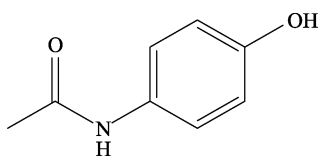


图 2 对乙酰氨基酚
Fig.2 Paracetamol

配缓蚀剂的缓蚀效率从大到小依次为 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{KMnO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{KMnO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 。需要特别指出的是, $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 加速 AZ91D 腐蚀, 不具有缓蚀效果。此外, 他设计了两种有机-无机复合缓蚀剂配方, 其中, 苯甲酸钠+BTA+MBT+ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaF}$ 的缓蚀效率高达 98.1%。

张继心^[15]将 AZ91D 压铸镁合金分别与 Q235 钢、H62 黄铜、LF21 铝合金及 356# 铸铝组成电偶, 发现复配缓蚀剂可以减缓电偶对中镁合金的全面腐蚀, 也可以有效抑制点蚀。其中, AZ91D/Q235 钢电偶对中的镁合金腐蚀速率降低得最多。该研究中的复配缓蚀剂组分为: 苯甲酸钠 2.5 g/L, 苯并三氮唑 2 g/L, 巯基苯并噻唑 2 g/L, 铝酸钠 3 g/L, 硅酸钠 1 g/L, 氟化钠 1 g/L, 氢氧化钠 1 g/L, 金鱼牌洗涤剂 1 g/L。

Zhou^[16]报道了聚羧酸+甲基苯并三氮唑衍生物+C-7 有机酸+C-8 有机酸和癸二酸甲基苯并三氮唑衍生物+C-7 有机酸+C-8 有机酸在两种冷却液中对 AZ91D 和 AM50A 镁合金的缓蚀作用, 研究表明聚羧酸的缓蚀效果较优, 是癸二酸的 2 倍, 但是聚羧酸无法满足设备使用温度 (75~90 °C) 的要求。进一步改

进冷却液配方和优化缓蚀剂, 有望实现工业应用。

Huang^[17-20]研究发现镁合金与碳钢或铜偶联时, Na_3PO_4 +安息香酸盐不仅可以抑制自腐蚀, 还能抑制电偶腐蚀, 而 Na_3PO_4 +SDBS 则只能抑制自腐蚀, 对电偶腐蚀有加速作用; 镁合金与铝偶联时, Na_3PO_4 +SDBS 既能抑制自腐蚀, 又能抑制电偶腐蚀。更有趣的是, 在乙二醇中, 随着缓蚀剂的加入, 镁合金与铝合金的阴阳极发生了逆转。他还研究了哌嗪和吡嗪对 GW103 镁合金在乙二醇溶液中的缓蚀作用, 研究表明, 哌嗪无论是在室温, 还是在 90 °C 时, 缓蚀效果均比较优异, 其缓蚀效果比吡嗪好。

2 含氯溶液体系

2.1 无机缓蚀剂

李凌杰^[21]发现随着钨酸钠浓度的升高, 其缓蚀效率逐步升高。当钨酸钠浓度为 0.01 mol/L 时, 其缓蚀效率达 75.5%; 当钨酸钠浓度升高至 0.05 mol/L 时, 其缓蚀效率达到最高, 为 85.6%。钨酸钠使 AZ61 镁合金的自腐蚀电位明显正移, 阳极电流显著下降, 阴极电流无明显变化, 其属于阳极抑制型缓蚀剂。

贾素秋^[22]研究发现 NaF 、 Na_2CO_3 以及硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 三种化合物均对 Mg-7.3Al 合金具有缓蚀作用, 缓蚀剂的加入使合金的腐蚀电位略有提高, 在含 Na_2CO_3 的 NaCl 溶液中, 合金的腐蚀电位最高。缓蚀效果由大到小的顺序是 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 > \text{NaF}$ 。关景鑫等^[23]将 AZ91D 镁合金浸入含 Na_2CO_3 缓蚀剂的 NaCl 溶液中, 发现随着 Na_2CO_3 浓度的增加, 缓蚀效果得到加强, Na_2CO_3 是一种阳极型缓蚀剂, 能有效减缓镁合金的腐蚀。

周娜^[24]报道了 Na_3PO_4 对 3.5% NaCl 溶液中的 AZ31 镁合金具有缓蚀作用, 其缓蚀效率随着 Na_3PO_4 含量的增大而逐渐提高。当 Na_3PO_4 的质量浓度为 1.0 g/L 时, 缓蚀效率达到 81.5%。但是继续增大 Na_3PO_4 含量, 膜层发生脱落, 缓蚀作用下降。

2.2 有机缓蚀剂

2.2.1 有机羧酸盐类

有机羧酸盐是一类研究较早的缓蚀剂, Daloz 等^[25]考察了直链饱和羧酸钠对镁合金 Mg-3%Zn-15%Al 在 ASTM D1384—2005 《玻璃器皿中发动机冷却剂腐蚀试验的标准试验方法》所述腐蚀液中的缓蚀能力, 这些化合物的缓蚀效率与其浓度和脂肪族链的长度呈函数关系。随着脂肪族链长的增长 (从 NaC_7 到 NaC_{11}), 其缓蚀效率增加。但碳链继续增长, 其在水中的溶解性下降, 缓蚀效率呈下降趋势。在 pH=8 时, 添加 0.05 mol/L 的十一碳酸钠, 缓蚀效果最好。

Dinodi^[26]研究发现长链有机羧酸盐属于混合型缓蚀剂, 随缓蚀剂浓度升高, 缓蚀效率逐渐升高; 随温

度升高, 缓蚀效率逐渐降低。在相同条件下, 三种缓蚀剂的缓蚀效率顺序为: 硬脂酸盐>棕榈酸盐>豆蔻酸盐。

赵平^[27]报道苯甲酸钠(SB)明显减缓了AM60镁合金的腐蚀速率, 当其浓度为0.5 mol/L时, 缓蚀效率达到75%以上; 当其浓度超过0.7 mol/L时, 分子间的排斥作用占主导, 缓蚀效率没有明显增加。

2.2.2 表面活性剂类

镁合金表面活性剂类缓蚀剂主要为阴离子型表面活性剂, 其缓蚀机理是表面活性剂在镁合金表面快速吸附, 限制了阴极析氢反应的发生, 随后由表面活性剂与镁离子反应生成的沉淀层越来越厚, 镁合金的裸露缺陷越来越小, 在很大电位区间阻碍了镁离子的扩散, 从而阻止了阳极镁离子的氧化^[28]。

李凌杰^[29]研究发现SDBS可有效抑制AZ31镁合金的腐蚀, 在30℃下, 其浓度为0.008 mol/L时的缓蚀效率可达91.56%。继续增加其浓度, 缓蚀效率升高缓慢。

Frignani^[28]对比研究了十二烷基肌氨酸钠(NLS)、月桂酰基甲基牛磺酸钠(NLT)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十二烷基硫酸钠(LS)对AZ31镁合金在电解液中的缓蚀行为, 发现SDBS的缓蚀效果最好, 在其浓度为1 mmol/L时浸泡168 h的缓蚀效率为93%。

张鹏^[30]报道在相同浓度范围内, 四种缓蚀剂的缓蚀效率由高到低依次为: 十二烷基磺酸钠(SDS)>十二烷基苯磺酸钠(SDBS)>卡拉胶(KLJ)>海藻酸钠(SA)。这主要与化合物的空间位阻有关, 空间位阻越大, 缓蚀效率越低。同时, 研究发现甲磺酸培氟沙星可增强SDS、SDBS、SA、KLJ这四种吸附缓蚀剂在试样表面的吸附作用, 进一步增强了缓蚀效果。

2.2.3 席夫碱类缓蚀剂

席夫碱是一类含有亚胺或亚胺特性基团的有机化合物, 该化合物易于合成, 是性能良好的混合型缓蚀剂。目前已有研究报道的席夫碱分别为Salcn^[31]、BPIE^[32]和AC^[33], 其化学结构如图3所示。这三种席夫碱对纯镁、AZ91D和AZ31镁合金在HCl溶液中均具有较好缓蚀效果, 其缓蚀效率随着席夫碱浓度的增加而升高, 最高缓蚀效率可达97.84%。

2.2.4 植物提取物

随着人们环保意识的增强, 从天然植物中提取缓蚀剂活性物质成为研究热点。吴锋景等^[34]报道鞣酸钠对AZ61镁合金有一定的缓蚀效果, 其浓度为 1.0×10^{-6} mol/L时, 缓蚀效率达到了80.3%。其缓蚀机理为: 鞣酸分子中的羟基与镁合金表面的腐蚀产物 $Mg(OH)_2$ 构成了一层致密的保护膜, 从而抑制了镁合金的腐蚀。

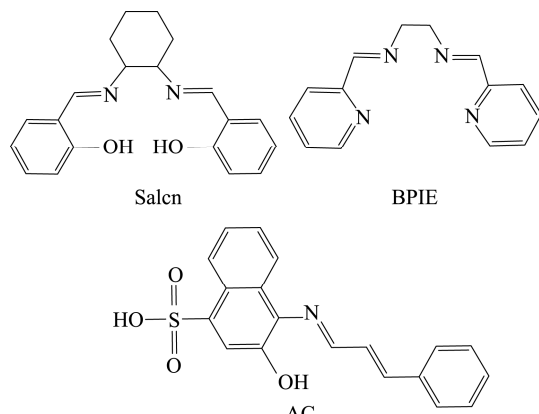


图3 三种席夫碱

Fig.3 Three kinds of schiff bases

扈俊颖^[35]研究发现随着丹皮酚(图4)的加入, AZ91D镁合金在0.05%NaCl腐蚀介质中的缓蚀效率逐步升高, 当其浓度为 3×10^{-4} mol/L时, 缓蚀效率达到90%, 继续添加丹皮酚, 缓蚀效率开始下降。他认为丹皮酚的缓蚀机理为丹皮酚与Mg形成络合物, 该络合物与氢氧化镁混合形成有效保护膜。2015年, 扈俊颖^[36]又报道了2-羟基苯乙酮(图5)对AZ91镁合金在ASTM D1384—2005《玻璃器皿中发动机冷却剂腐蚀试验的标准试验方法》所述腐蚀溶液中的缓蚀能力, 当2-羟基苯乙酮浓度为 3.7×10^{-4} mol/L时, 其缓蚀效率可达88%, 随着其浓度进一步增加, 缓蚀效率开始下降。

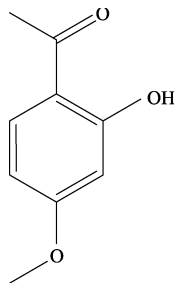


图4 丹皮酚

Fig.4 Paeonol

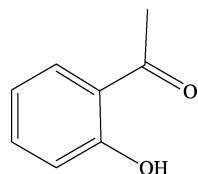


图5 2-羟基苯乙酮

Fig.5 2-hydroxyacetophenone

Dang^[37]报道了一种环境友好型缓蚀剂——海藻酸钠, 当其浓度为500ppm时, 对AZ31镁合金在3.5%氯化钠溶液中的缓蚀效率达到90%, 继续增大其浓度, 缓蚀效率开始下降。

2.2.5 其他有机物

Supplitt^[38]在AZ31镁合金上涂覆由甲基三乙氧基硅烷和四乙氧基硅烷组成的溶胶凝胶涂层, 并在涂层中分别添加乙酸铈、高锰酸钾、乙酸锌、磷酸三乙酯、1,2,4-三氮唑, 以期改善其在5%NaCl溶液中的抗蚀性能, 结果表明磷酸三乙酯和1,2,4-三氮唑能够明显降低镁合金的腐蚀速率。

Galio^[39]将8-羟基喹啉作为缓蚀剂添加到溶胶-凝胶膜层中, 结果显示8-羟基喹啉的加入不会改变溶胶-凝胶膜层对AZ31镁合金的腐蚀防护性能。当8-

羟基喹啉的质量分数为 0.26% 时, 难溶性化合物 $\text{Mg}(\text{8-HQ})_2$ 在溶胶-凝胶膜层上生成, 可以修复溶胶-凝胶膜层的自身微孔和微缺陷, 提高膜层的完整性, 增强对镁合金的腐蚀防护。

赵蕊^[40]发现二乙基二硫代氨基甲酸钠的缓蚀效率存在浓度极值现象, 在质量分数为 0.1% 时, 缓蚀性能最佳; 硫脲对镁合金的缓蚀也存在浓度极值现象, 当质量分数为 0.3% 时, 缓蚀性能最佳, 继续增加浓度, 缓蚀效率呈现下降趋势。Dai 等^[41]研究发现氨基硫脲对 AZ91D 镁合金的腐蚀抑制作用最佳, 其次是硫脲和烯丙基硫脲, 而苯甲酸钠和柠檬酸钠则会加速镁合金的腐蚀。

扈俊颖^[42-44]研究发现四苯基卟吩 (TPP, 图 6) 化合物在 NaCl 介质中对纯镁、AZ91D 镁合金具有缓蚀保护作用。其中, TPP 在 25、60 °C 下均有较高的缓蚀效率, 其缓蚀机理为: TPP 分子中的四个氮原子与镁离子发生络合反应生成难溶物沉积到镁合金表面, 镁卟啉络合物与氢氧化镁共同作用形成混杂的致密膜层, 保护镁基体免受腐蚀, 从而很好地抑制了镁合金的腐蚀。同时, 由于 TPP 难溶于水, THF 和 $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ SDBS 可以很好地帮助 TPP 在 NaCl 中发挥缓蚀作用。

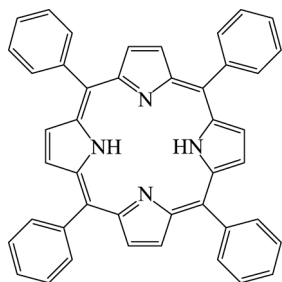


图 6 四苯基卟吩

Fig.6 Tetraphenylporphyrin (TPP)

Yang^[45]研究了聚天冬氨酸 (PASP) 在 3.5% NaCl 溶液中对 WE43 镁合金的缓蚀行为, 结果表明缓蚀效率随着 PASP 浓度的增加而升高, 当浓度达到 400 ppm 时, 缓蚀效果最好, 缓蚀效率达到 94.2%。

2.3 复配缓蚀剂

Kozlova^[46]研究发现 NTPS (图 7) 在没有通电情况下是一种有效的缓蚀剂, 对镁合金 M1 和 M2 的缓蚀效率分别为 35% 和 33%。

Gao^[47]研究发现单纯加入十二烷基苯磺酸钠, 缓

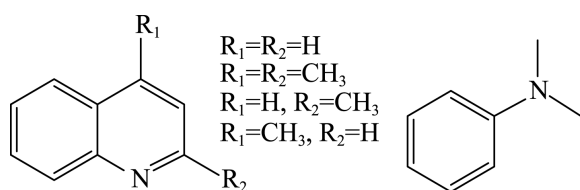


图 7 NTPS 缓蚀剂

Fig.7 Inhibitor of NTPS

蚀效果不是很明显。单纯使用 8-羟基喹啉, 缓蚀效果随着浸入时间的增长而明显提高。加入十二烷基苯磺酸钠和 8-羟基喹啉混合缓蚀剂后, 协同缓蚀效果突出, 缓蚀效率可以达到 98%, 其协同缓蚀机理为: 加入 8-羟基喹啉后, 镁合金表面形成了两层 $\text{Mg}(\text{8-HQ})_2$ 膜, 内层膜较为紧致, 外层膜疏松多孔; 加入十二烷基苯磺酸钠后, Mg^{2+} 和 H^+ 起到了桥梁作用, 使十二烷基苯磺酸负离子更容易吸附在外层 $\text{Mg}(\text{8-HQ})_2$ 膜上, $\text{Mg}(\text{8-HQ})_2$ 膜更加紧致, 膜层不断增厚, 阻止了镁合金的进一步腐蚀。

扈俊颖^[48]考察了有机硅酸盐 APTS-Na (图 8) 和无机盐硝酸锌对 GW103 镁合金在 ASTM D1384—2005《玻璃器皿中发动机冷却剂腐蚀试验的标准试验方法》所述腐蚀溶液中的缓蚀能力, 发现不论是 APTS-Na 还是硝酸锌, 缓蚀效果都不太理想。但是当两者混合复配使用时, 缓蚀效率大于 95%。

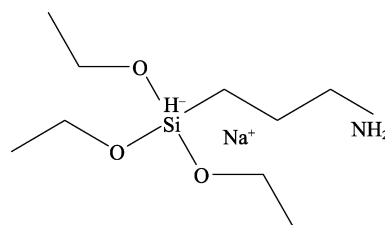


图 8 APTS-Na 缓蚀剂

Fig.8 Inhibitor of APTS-Na

Zhang^[49]研究了海藻酸钠 (SS) 与硅酸钠 (SA) 对 AZ91D 镁合金在溶液中的协同缓蚀效果, 其缓蚀效率可达 98.56%, 对镁合金的保护效果比单独使用 SS 或 SA 都要好。Hou 等^[50]发现 0.05% 海藻酸钠+0.15% 磷酸钠的缓蚀效率可达 98.8%。

3 其他溶液体系

Helal^[51]研究了一系列不同结构 (脂肪族、芳香族、含硫氨基酸) 氨基酸对 Mg-Al-Zn 镁合金在不含 Cl^- 中性溶液中的缓蚀行为, 结果表明氨基酸的缓蚀效率取决于其化学结构和浓度。相同条件下, 苏氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸和半胱氨酸比其他氨基酸的缓蚀效率高, 说明在主链中存在 OH、SH 或苯基等官能团的氨基酸分子的缓蚀能力较强。以苯丙氨酸为例, 缓蚀效率随着苯丙氨酸浓度的升高而升高, 当浓度在 2 mmol/L 时, 其缓蚀效率高达 93%。

司玉军^[52]研究了十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 在中性 MgSO_4 溶液中对 AZ31 镁合金的缓蚀作用。结果表明, 微量的 SDBS 能抑制 AZ31 合金的腐蚀, 使放电电位更平稳。该缓蚀剂的开发使镁合金作为金属燃料电池负极材料成为可能。

杨大林^[53]利用碱性体系抛光液研究了加入十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 对镁合金化学机械抛光过程

和抛光效果的影响。结果表明, SDBS 与镁合金通过缩合反应生成了保护膜, 减小了抛光后的表面粗糙度, 缓解了点蚀, 提高了表面质量。当 SDBS 含量为 1.0% (质量分数) 时, 能有效抑制 Al_2O_3 磨粒团聚, 进而影响抛光效果, 减少划痕的产生。

4 总结与展望

近年来, 对镁合金缓蚀剂的开发和缓蚀机理的研究发展很快。各种新的研究方法及其检测技术, 如光电化学法、原位扫描振动电极技术 (SVET)^[54-56]、扫描离子选择电极技术 (SIET)^[55-56]等的发展, 为开发、评价新的缓蚀剂提供了可靠的技术保证。但镁合金缓蚀剂理论体系还不够成熟, 仍需进一步深入研究。结合目前现状, 可从以下几个方面重点开展研究与讨论:

1) 随着环境保护意识的增强和绿色化学呼声的日益高涨, 研究开发高效、天然、无毒、多功能、可生物降解的绿色环境友好型缓蚀剂成为重要的发展方向。比如从天然动植物、海洋生物中提取活性成分作为绿色无污染缓蚀剂, 或者开发医药、食品、工农业副产品来源的缓蚀剂成分。

2) 缓蚀理论不完善, 引入量子化学方法研究缓蚀剂分子结构与缓蚀效率之间的构效关系, 为筛选、制备镁合金缓蚀剂提供理论支撑。

3) 缓蚀剂技术与其他防腐技术有机结合, 利用交互作用提高镁合金耐蚀性能。如将缓蚀剂掺杂或覆载在高分子涂层中, 当涂层被破坏时, 缓蚀因子可对涂层进行有效修复, 即自愈涂层^[57-58]。再如镁合金微弧氧化处理后的膜层存在微观放电通道, 利用缓蚀剂附着进行封孔, 从而提高镁合金的耐蚀性能^[59-60]。

4) 结合缓蚀剂优势, 进一步拓宽镁合金缓蚀剂的使用领域, 如探索镁空气电池、生物医用镁合金领域使用的可能。

参考文献:

- [1] 孟树昆. 中国镁工业进展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
MENG Shu-kun. Progress of Magnesium Industry in China[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [2] SONG G L. Corrosion Prevention of Magnesium Alloys[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013.
- [3] ZHONG C, LIU F, WU Y, et al. Protective Diffusion Coatings on Magnesium Alloys: A Review of Recent Developments[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 520: 11-21.
- [4] AITAGHZZAF A, RHOUTA B, ROCCA E, et al. Grafted Palygorskite as Containers of Heptanoate for Corrosion Protection of Steel in NaCl Medium[J]. Corrosion Science, 2017, 114: 88-95.
- [5] YU Y, YANG D, ZHANG D, et al. Anti-corrosion Film Formed on HA177-2 Copper Alloy Surface by Aliphatic Polyamine in 3wt.% NaCl Solution[J]. Applied Surface Science, 2017, 392: 768-776.
- [6] STIMPLING T, VIALAT P, HINTZE-BRUENING H, et al. Amino Acid Interleaved Layered Double Hydroxides as Promising Hybrid Materials for AA2024 Corrosion Inhibition[J]. Eur J Inorg Chem, 2016, 2016(13-14): 2006-2016.
- [7] SONG G, STJOHN D. Corrosion Behaviour of Magnesium in Ethylene Glycol[J]. Corrosion Science, 2004, 46: 1381-1399.
- [8] SONG G, STJOHN D. Corrosion of Magnesium Alloys in Commercial Engine Coolants[J]. Materials and Corrosion, 2005, 56(1): 15-23.
- [9] 王莎. 汽车发动机冷却液中 AM60 镁合金的腐蚀与防护[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
WANG Sha. Corrosion and Protection of AM60 Magnesium Alloy in Automotive Engine Coolants[D]. Chongqing: Chongqing University, 2010.
- [10] SLAVCHEVA E, SCHMITT G. Screening of New Corrosion Inhibitors Via Electrochemical Noise Analysis[J]. Materials and Corrosion, 2002, 53: 647-655.
- [11] SLAVCHEVA E, PETKOVA G, ANDREEV P. Inhibition of Corrosion of AZ91 Magnesium Alloy in Ethylene Glycol Solution in Presence of Chloride Anions[J]. Materials and Corrosion, 2005, 56(2): 83-87.
- [12] 雷惊雷, 李凌杰, 于生海, 等. 乌洛托品对模拟汽车冷却液中镁合金的缓蚀作用[J]. 化学研究与应用, 2008, 20(4): 461-464.
LEI Jing-lei, LI Ling-jie, YU Sheng-hai, et al. Inhibition of Hexamethylenetetramine on Corrosion of Magnesium Alloy in Simulated Coolant[J]. Chemical Research and Application, 2008, 20(4): 461-464.
- [13] FEKRY A M, FATAYERJI M Z. Electrochemical Corrosion Behavior of AZ91D Alloy in Ethylene Glycol[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54: 6522-6528.
- [14] 刘元刚, 张巍, 李久青, 等. 汽车发动机冷却液中镁合金缓蚀剂的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(2): 83-86.
LIU Yuan-gang, ZHANG Wei, LI Jiu-qing, et al. Inhibitors for Magnesium Alloy AZ91D in Automobile Engine Coolant[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(2): 83-86.
- [15] 张继心, 张巍, 李久青, 等. 镁合金在水-乙二醇体系中的电偶腐蚀及缓蚀剂[J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(3): 263-268.
ZHANG Ji-xin, ZHANG Wei, LI Jiu-qing, et al. Inhibitor and the Corroding Behavior for a Magnesium Alloy in an Ethylene Glycol Solution System[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 28(3): 263-268.
- [16] ZHOU W, AUNG N N, CHOUDHARY A, et al. Evaluation of Corrosion Resistance of Magnesium Alloys in Radiator Coolants[J]. Corrosion Engineering Science and

- Technology, 2011, 46(4): 386-391.
- [17] HUANG D B, HU J Y, SONG G L, et al. Self-corrosion, Galvanic Corrosion and Inhibition of GW103 and AZ91D Mg Alloys in Ethylene Glycol Solution[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2013, 48(2): 155-160.
- [18] HUANG D, TU Y, SONG G, et al. Inhibition Effects of Pyrazine and Piperazine on the Corrosion of Mg-10Gd-3Y-0.5Zr Alloy in an Ethylene Glycol Solution[J]. American Journal of Analytical Chemistry, 2013, 4: 36-38.
- [19] HUANG D, HU J, SONG G L, et al. Inhibition Effect of Inorganic and Organic Inhibitors on the Corrosion of Mg-10Gd-3Y-0.5Zr Alloy in an Ethylene Glycol Solution at Ambient and Elevated Temperatures[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56: 10166-10178.
- [20] HUANG D, HU J, SONG G L, et al. Galvanic Corrosion and Inhibition of GW103 and AZ91D Mg Alloys Coupled to an Al Alloy in an Ethylene Glycol Solution at Ambient and Elevated Temperatures[J]. Corrosion, 2011, 68(6): 475-488.
- [21] 李凌杰, 姚志明, 雷惊雷, 等. 钨酸盐对镁合金在 3.5%NaCl 介质中的缓蚀作用[J]. 电化学, 2008, 14(4): 427-430.
- LI Ling-jie, YAO Zhi-ming, LEI Jing-lei, et al. Corrosion Inhibition of Magnesium Alloy in 3.5% NaCl Medium by Tungstate[J]. Electrochemistry, 2008, 14(4): 427-430.
- [22] 贾素秋. Mg-7.3Al 合金在含无机缓蚀剂的 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 特种铸造及有色合金, 2008, 28(6): 484-486.
- JIA Su-qiu. Corrosion Behavior of Mg-7.3Al Alloy in NaCl Solution Containing Inorganic Inhibitors[J]. Special-cast and Non-ferrous Alloys, 2008, 28(6): 484-486.
- [23] 关景鑫, 贾素秋, 邱敬东. NaCl 溶液中无机缓蚀剂 Na_2CO_3 对 AZ91D 镁合金的缓蚀行为[J]. 材料保护, 2013, 46(12): 24-26.
- GUAN Jing-xin, JIA Su-qiu, QIU Jing-dong. Corrosion Inhibition Performance of Sodium Carbonate for AZ91D Magnesium Alloy in Aqueous Sodium Chloride Solution[J]. Materials Protection, 2013, 46(12): 24-26.
- [24] 周娜, 侯利锋, 卫英慧, 等. 磷酸钠在 NaCl 溶液中对 AZ31 镁合金的缓蚀作用[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(9): 2260-2264.
- ZHOU Na, HOU Li-feng, WEI Ying-hui, et al. Inhibition Effect of Sodium Phosphate on the Corrosion of AZ31 Magnesium Alloy in 3.5 wt% NaCl Solution[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(9): 2260-2264.
- [25] DALOZ D, RAPIN C, STEINMETZ P, et al. Corrosion Inhibition of Rapidly Solidified Mg-3% Zn-15% Al Magnesium Alloy with Sodium Carboxylates[J]. Corrosion, 1998, 54(6): 444-450.
- [26] DINODI N, SHETTY A N. Alkyl Carboxylates as Efficient and Green Inhibitors of Magnesium Alloy ZE41 Corrosion in Aqueous Salt Solution[J]. Corrosion Science, 2014, 85(4): 411-427.
- [27] 赵阳, 梁平, 史艳华, 等. 苯甲酸钠对 AM60 镁合金在氯化钠溶液中的缓蚀作用[J]. 化工学报, 2013, 64(10): 3715-3723.
- ZHAO Yang, LIANG Ping, SHI Yan-hua, et al. Corrosion Inhibition of Sodium Benzoate for AM60 Magnesium Alloys in 3.5% NaCl Solution[J]. CIESC Journal, 2013, 64(10): 3715-3723.
- [28] FRIGNANI A, GRASSI V, ZANPTTO F, et al. Inhibition of AZ31 Mg Alloy Corrosion by Anionic Surfactants[J]. Corrosion Science, 2012, 63: 29-39.
- [29] 李凌杰, 姚志明, 雷惊雷, 等. 十二烷基苯磺酸钠在 AZ31 镁合金表面的吸附及其缓蚀作用[J]. 物理化学学报, 2009, 25(7): 1332-1336.
- LI Ling-jie, YAO Zhi-ming, LEI Jing-lei, et al. Adsorption and Corrosion Inhibition Behavior of Sodium Dodecylbenzenesulfonate on AZ31 Magnesium Alloy[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(7): 1332-1336.
- [30] 张鹏, 李青, 陈福南. 环境友好型缓蚀剂对镁合金缓蚀作用的研究[J]. 功能材料, 2013, 44(16): 2384-2388.
- ZHANG Peng, LI Qing, CHEN Fu-nan. Study of the Effect Environmental and Friendly Corrosion Inhibitors on Magnesium Alloy[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(16): 2384-2388.
- [31] SEIFZADEH D, BASHANRAVAZ H, BEZAATPOUR A. A Schiff Base Compound as Effective Corrosion Inhibitor for Magnesium in Acidic Media[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 138: 794-802.
- [32] SEIFZADEH D, BEZAATPOUR A, JOGHANI R A. Corrosion Inhibition Effect of $\text{N,N}'$ -bis (2-pyridylmethylidene)-1,2-diiminoethane on AZ91D Magnesium Alloy in Acidic Media[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(11): 3441-3451.
- [33] GNANASELVI S, KUTTIRANI S, EMELDAI A R. Effect of Schiff Base as Corrosion Inhibitor on AZ31 Magnesium Alloy in Hydrochloric Acid Solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(6): 1969-1977.
- [34] 吴锋景, 张胜涛, 陶志华. 鞣酸钠对氯化钠溶液中 AZ61 镁合金的缓蚀作用[J]. 材料保护, 2010, 43(12): 22-25.
- WU Feng-jing, ZHANG Sheng-tao, TAO Zhi-hua. Corrosion Inhibition of Sodium Tannate for AZ61 Magnesium Alloy in Sodium Chloride Solution[J]. Materials Protection, 2010, 43(12): 22-25.
- [35] HU J, ZENG D, ZHANG Z, et al. 2-hydroxy-4-methoxy-acetophenone as an Environment-friendly Corrosion Inhibitor for AZ91D Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science, 2013, 74(4): 35-43.
- [36] HU J, SONG X, ZHANG Z, et al. The Corrosion Inhibition Behaviors of 2-hydroxyacetophenone for AZ91D Magnesium Alloy[J]. Materials and Corrosion, 2015, 66(4): 396-403.
- [37] DANG N, WEI Y H, HOU L F, et al. Investigation of the Inhibition Effect of the Environmentally Friendly Inhibitor Sodium Alginate on Magnesium Alloy in Sodium Chloride Solution[J]. Materials and Corrosion, 2015,

- 66(11): 1354-1362.
- [38] SUPPLIT R, KOCH T, SCHUBERT U. Evaluation of the Anti-corrosive Effect of Acid Pickling and Sol-Gel Coating on Magnesium AZ31 Alloy[J]. Corrosion Science, 2007, 49: 3015-3023.
- [39] GALIO A F, LAMAKA S V, ZHELUDKEVICH M L. Inhibitor-doped Sol-Gel Coatings for Corrosion Protection of Magnesium Alloy AZ31[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(9): 1479-1486.
- [40] 赵蕊, 唐聿明, 熊金平, 等. 二乙基二硫代氨基酸甲酸钠和硫脲对 AZ91D 镁合金在 3.5%NaCl 溶液中的缓蚀作用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(3): 251-255.
- ZHAO Rui, TANG Yu-ming, XIONG Jin-ping, et al. Inhibition Effect of Sodium Diethyl Dithiocarbamate and Thiourea on AZ91D Magnesium Alloy in 3.5% NaCl Solution[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2011, 23(3): 251-255.
- [41] DAI Y, LI Q, GAO H, et al. Effects of Five Additives on Electrochemical Corrosion Behaviours of AZ91D Magnesium Alloy in Sodium Chloride Solution[J]. Surface Engineering, 2011, 27(7): 536-543.
- [42] HU J, HUANG D, ZHANG G, et al. Research on the Inhibition Mechanism of Tetraphenylporphyrin on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science, 2012, 63: 367-378.
- [43] HU J, HUANG D, ZHANG G, et al. A Study on Tetraphenylporphyrin as a Corrosion Inhibitor for Pure Magnesium[J]. Electrochemical and Solid-state Letters, 2012, 15(6): C13-C15.
- [44] 扈俊颖, 郭兴蓬. 四苯基卟吩对 AZ91D 镁合金在 NaCl 介质中的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(1): 1-5.
- HU Jun-ying, GUO Xing-peng. Inhibition Effect of Tetraphenylporphyrin on AZ91D Magnesium Alloy in NaCl Solution[J]. Corrosion&Protection, 2012, 33(1): 1-5.
- [45] YANG L, LI Y, QIAN B, et al. Polyaspartic Acid as a Corrosion Inhibitor for WE43 Magnesium Alloy[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2015, 3: 47-51.
- [46] KOZLOVA A N, OSTANINA T N, RUDIO V M, et al. Corrosion and Anodic Dissolution of Magnesium Alloys in the Presence of Inhibitor[J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2009, 45(1): 100-104.
- [47] GAO H, LI Q, DAI Y, et al. High Efficiency Corrosion Inhibitor 8-hydroxyquinoline and Its Synergistic Effect with Sodium Dodecylbenzenesulphonate on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science, 2010, 52: 1603-1609.
- [48] HU J, HUANG D, SONG G L, et al. The Synergistic Inhibition Effect of Organic Silicate and Inorganic Zn Salt on Corrosion of Mg-10Gd-3Y Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 4093-4101.
- [49] ZHANG P, LI Q, LI L Q, et al. A Study of Environment-friendly Synergistic Inhibitors for AZ91D Magnesium Alloy[J]. Materials and Corrosion, 2015, 66(1): 31-34.
- [50] HOU L, DANG N, YANG H, et al. A Combined Inhibiting Effect of Sodium Alginate and Sodium Phosphate on the Corrosion of Magnesium Alloy AZ31 in NaCl Solution[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(8): C486-C494.
- [51] HELAL N H, BADWY W A. Environmentally Safe Corrosion Inhibition of Mg-Al-Zn Alloy in Chloride Free Neutral Solutions by Amino Acids[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56: 6581-6587.
- [52] 司玉军, 熊中平, 陈昌国, 等. 十二烷基苯磺酸钠对 AZ31 镁合金缓蚀作用研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(12): 2244-2247.
- SI Yu-jun, XIONG Zhong-ping, CHEN Chang-guo, et al. Inhibiting Ability of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate to AZ31 Magnesium Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(12): 2244-2247.
- [53] 杨大林, 卞达, 赵志安, 等. 缓蚀剂在镁合金化学机械抛光过程中的作用[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2015, 43(2): 48-52.
- YANG Da-lin, BIAN Da, ZHAO Zhi-an, et al. Effect of Corrosion Inhibitor in the Chemical Mechanical Polishing of Mg Alloy[J]. Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition), 2015, 43(2): 48-52.
- [54] WILLIAMS G, MCMURRAY H N, GRACE R. Inhibition of Magnesium Localised Corrosion in Chloride Containing Electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 7824-7833.
- [55] KARAVAIA O V, BASTOSA A C, ZHELUDKEVICH M L, et al. Localized Electrochemical Study of Corrosion Inhibition in Microdefects on Coated AZ31 Magnesium Alloy[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 5401-5406.
- [56] GNEDENKOVA S, SINEBRYUKHOV S L, MASHTALYAR D V, et al. Localized Corrosion of the Mg Alloys with Inhibitor-containing Coatings: SVET and SIET Studies[J]. Corrosion Science, 2016, 102: 269-278.
- [57] CHEN J Y, CHEN X B, LI J L, et al. Electrospayed PLGA Smart Containers for Active Anti-corrosion Coating on Magnesium Alloy AMLite[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2: 5738-5743.
- [58] JIA Z, XIONG P, SHI Y, et al. Inhibitor Encapsulated, Self-healable and Cytocompatible Chitosan Multilayer Coating on Biodegradable Mg Alloy: A pH-responsive Design[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2016, 4: 2498-2511.
- [59] SUN M, YEROKHIN A, BYCHKOVAY M, et al. Self-healing Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Doped with Benzotriazole Loaded Halloysite Nanotubes on AM50 Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science, 2016, 111: 753-769.
- [60] GNEDENKOV A S, SINEBRYUKHOV S L, MASHTALYAR D V, et al. Protective Properties of Inhibitor-containing Composite Coatings on a Mg Alloy[J]. Corrosion Science, 2016, 102: 348-354.