

壳聚糖及其衍生物在金属缓蚀剂方面的 研究应用综述

刘诗桃¹, 廖柯熹¹, 何国玺¹, 曾余祥^{1,2}, 葛清晓³,
周飞龙¹, 吕茜娣¹, 赵帅¹

(1.西南石油大学, 成都 610500; 2.中国石油塔里木油田公司, 新疆 库尔勒 841000;
3.川庆钻探工程有限公司钻井液技术服务公司, 成都 610000)

摘 要: 壳聚糖是一种含有大量的伯羟基、仲羟基以及氨基和糖苷键等极性官能团和孤对电子的碱性多糖。它作为一种绿色环保、廉价易得、可生物降解且具有大量活性官能团的天然高分子产物, 在许多领域都有广泛的应用。综述了近年来国内外壳聚糖及其衍生物在金属腐蚀领域的研究进展, 阐述了其作为缓蚀剂防腐方面的优势, 并对其研究现状及机理进行了说明。简述了壳聚糖高分子结构特性及作为金属缓蚀剂的特点, 分析了壳聚糖缓蚀剂的作用机理。介绍了壳聚糖衍生物的制备方法, 根据官能团的不同进行了分类归纳, 包括羧甲基类壳聚糖、席夫碱类壳聚糖、季铵盐类壳聚糖等, 并对比了不同壳聚糖及其衍生物在不同腐蚀环境下的缓蚀效率。同时, 梳理了壳聚糖及衍生物在防腐方面应用所存在的问题, 如在中性条件下溶解性差、部分壳聚糖衍生物合成方法复杂等。最后, 展望了壳聚糖及其衍生物在防腐领域的发展趋势。

关键词: 环境保护; 壳聚糖; 衍生物; 防腐; 复配

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)01-0132-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.01.016

The Research and Application of Chitosan and Its Derivatives in Metal Corrosion Inhibitors are Reviewed

LIU Shi-tao¹, LIAO Ke-xi¹, HE Guo-xi¹, ZENG Yu-xiang^{1,2}, GE Qing-xiao³,
ZHOU Fei-long¹, LYU Xi-di¹, ZHAO Shuai¹

(1.Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2.Petro China Tarim Oilfield Company, Korla 841000, China;
3.Chuanqing Drilling Engineering Co. Ltd, Drilling Fluid Technology Service Company, Chengdu 610000, China)

ABSTRACT: Chitosan is an alkaline polysaccharide containing a large number of primary hydroxyl secondary hydroxyl amino anhydride bonds and other polar functional groups and lone pair electrons. As a kind of natural macromolecule product which is green, cheap, easy to get, biodegradable and has a large number of active functional groups, it has been widely used in many fields. In this paper, the research progress of chitosan and its derivatives in the field of metal corrosion in recent years was reviewed, the advantages of chitosan as corrosion inhibitor were expounded, and the research status and mechanism of chitosan

收稿日期: 2019-06-16; 修订日期: 2019-08-23

Received: 2019-06-16; Revised: 2019-08-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51674212)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51674212)

作者简介: 刘诗桃 (1996—), 女, 硕士, 主要研究方向为管道完整性及腐蚀。

Biography: LIU Shi-tao (1996—), Female, Master, Research: pipeline integrity and corrosion.

通讯作者: 廖柯熹 (1970—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为管道完整性及腐蚀。邮箱: liaokxswpi@163.com

Corresponding author: LIAO Ke-xi (1970—), Male, Doctor, Professor, Research: pipeline integrity and corrosion. E-mail: liaokxswpi@163.com

were also described. The structural characteristics of chitosan polymer and its properties as metal corrosion inhibitor were described. The mechanism of chitosan corrosion inhibitor was analyzed. This paper introduces the preparation methods of chitosan derivatives, and classifies them according to different functional groups, including carboxymethyl chitosan, schiff base chitosan, quaternary ammonium salt chitosan, etc., and compares the corrosion inhibition efficiency of different chitosan and its derivatives under different corrosion environments. At the same time, the problems existing in the application of chitosan and its derivatives in antiseptics were summarized, such as poor solubility under neutral conditions and complex synthesis methods of some chitosan derivatives. Finally, the development trend of chitosan and its derivatives in the field of antiseptics was prospected.

KEY WORDS: environmental protection; chitosan; derivatives; corrosion protection; application; corrosion inhibitor compounding

随着人类工业化的进程,金属在生产生活中的应用越来越重要,然而随之而来的腐蚀问题也日渐突出^[1]。腐蚀问题的产生给人们的生活带来巨大的经济损失,甚至可能出现环境、安全等问题^[2]。目前解决腐蚀问题的办法有很多,缓蚀剂作为一种经济高效的防腐手段,是目前最广泛的腐蚀控制策略之一。大多数有机缓蚀剂含有 N、O、S 等元素,最高效的缓蚀剂常常是含有 π 键的化合物,但是因其对环境、生物的毒害性而逐步被禁止使用。然而随着社会的进步,开发经济高效、环境友好的缓蚀剂引起了人们的密切关注。

壳聚糖(Chitosan)是一种从甲壳类动物中提取的高分子产物,是自然界中唯一的天然碱性多糖,主要来源于节肢动物的外壳和真菌的细胞壁^[3],是地球上最丰富的天然高分子化合物之一^[4]。壳聚糖因其免疫活性、创伤愈合、生物相容性、低毒、生物降解性等特点^[5-8],其有机合成物在医药、化妆品、纺织、造纸、食品等许多工业部门有广泛的应用。壳聚糖的分子中含有丰富的氨基和羟基,能与金属离子螯合,并且提供孤对电子^[9]用于与金属配位键合,这样的分子结构使得壳聚糖更易于与金属结合,阻止活性腐蚀位点,从而保护金属免受腐蚀介质的侵蚀。目前,对壳聚糖展开的研究有很多,比如通过功能化修饰或者化学改性壳聚糖来改善其水溶性,合成出无毒、高效缓蚀剂。也有研究人员将壳聚糖改性后通过于涂层或者电镀的方式,将壳聚糖用于金属表面来解决腐蚀问题。由于壳聚糖及其衍生物具有环境友好、价格低廉、可生物降解性等特点^[10],使其在金属防腐领域的应用及发展有着巨大的潜力。

1 壳聚糖高分子结构特性及作为金属缓蚀剂的特点

1.1 壳聚糖高分子结构特性

甲壳素是自然界唯一存在的一种带正电的天然高分子聚合物,结构与纤维素类似,由 1000~3000 个(n-2)氨基葡萄糖聚合而成,属于直链型多糖^[11]。

壳聚糖^[12]是甲壳素在浓碱作用下进行脱乙酰基

后的产物,是一种线性高聚物。它是由大量氨基葡萄糖和少量 N-乙酰氨基葡萄糖通过 β -1,4 糖苷键连接起来的一种天然直链多糖,通常以相对分子质量和脱乙酰化度来进行表征。壳聚糖是呈半透明状的片状固体,并且外表略有珍珠光泽,无臭无味。其内部具有复杂的线性双螺旋结构,螺旋间距为 0.515 nm,一个螺旋平面由 6 个糖残基组成。它的理化性质相对稳定,具有较好的生物活性、生物降解性和成膜性。壳聚糖结构见图 1。

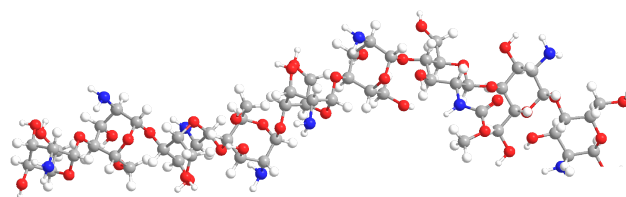


图 1 壳聚糖结构

Fig.1 Diagram of chitosan structure

1.2 壳聚糖作为金属缓蚀剂的特点

壳聚糖是一种含有大量的伯羟基、仲羟基以及氨基和糖苷键等极性官能团和孤对电子的碱性多糖,易与金属结合,在金属表面形成一层保护膜,从结构上完全符合良好缓蚀剂的特点^[13],且其能被真菌或者细菌完全降解,环境友好,符合绿色缓蚀剂的要求。结构中的氨基和羟基可以使壳聚糖内部和壳聚糖分子之间存在强烈的氢键作用,因此具有稳定刚性结构,一方面使得壳聚糖无法溶解在水、碱性溶液及弱酸性溶液中^[14],另一方面使壳聚糖具有良好的成膜性。同时,壳聚糖分子链上的氨基和羟基易于化学改性和交联,可以生产不同性质的衍生物。

2 壳聚糖在金属缓蚀剂方面的研究应用

2.1 壳聚糖缓蚀性能的研究

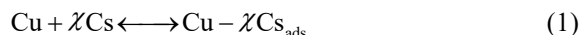
Yang 等人^[15]研究了壳聚糖对双向 2205 不锈钢的缓蚀作用,结果表明,在 3.5%NaCl 溶液体系中,壳

聚糖对 2205 双相不锈钢表现出优异的缓蚀性能。极化曲线表明,壳聚糖为混合型缓蚀剂。当样品浸入 0.2 g/L 壳聚糖溶液中 4 h 后,样品表面覆盖致密均匀的吸附膜,缓蚀率达到最大值。同时温度强烈影响壳聚糖的缓蚀效率,在 30 °C 下浸入 0.4 g/L 水溶性壳聚糖中的 2205 双相不锈钢样品显示出最佳的腐蚀抑制作用。此外,壳聚糖还可以降低 2205 双相不锈钢在 FeCl₃ 溶液中的腐蚀速率。Umoren 等^[16]通过失重法、电化学测试法等测量手段,研究了壳聚糖在 0.1 mol/L HCl 溶液中对低碳钢的缓蚀性能,发现聚合物在很低的浓度下就能抑制腐蚀,缓蚀效率随温度的升高先升高后下降,60 °C 时可达 96%,70 °C 时降至 93%,同时表明,壳聚糖对低碳钢的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型。Eduok 等^[17]利用电化学和表面分析技术研究了壳聚糖在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中对低碳钢的缓蚀作用,研究表明,加入壳聚糖 10 μm/L 后,在酸性条件下对低碳钢的缓蚀率达到 85%。同时表明,壳聚糖是一种混合型缓蚀剂。电镜扫描、原子力显微镜等表征结果显示,壳聚糖吸附在碳钢表面形成保护膜,防止腐蚀的发生。El-Haddad 等^[18]通过失重法、电化学法等手段,研究了不同浓度的壳聚糖在 0.5 mol/L HCl 溶液中对 Cu 的缓蚀作用。结果表明,缓蚀效率与缓蚀剂浓度呈正比关系,当壳聚糖浓度为 8×10⁻⁶ mol/L 时,缓蚀效率达到 93.0%。同时表明,壳聚糖对 Cu 表面的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型,且是一种混合型缓蚀剂。

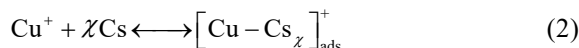
2.2 壳聚糖作为缓蚀剂的作用机理

壳聚糖结构中含有大量的 N、O、S 等元素,其中孤对电子可以和金属元素的空轨道形成配位键,阻滞阳极反应;当处于酸性环境中时,氨基质子化形成氨鎓离子,这种正离子将与金属的阴极部位发生静电吸附现象,阻碍电极的阴极反应,所以壳聚糖一般是同时抑制阴阳极的混合型缓蚀剂。壳聚糖还可以与金属表面的离子(如 Cu²⁺、Fe²⁺)形成螯合物,生成一层保护膜,但当螯合物增大到一定程度时,其从金属表面脱落,使抑制腐蚀效果降低。其次,溶液中的阴离子(如 Cl⁻、I⁻)被吸附到金属表面,使金属表面负电荷积聚,并与壳聚糖质子化后的氨基发生静电吸引,加强壳聚糖的吸附作用。由此可见,壳聚糖主要是化学吸附为主,物理吸附为辅。通过热力学计算可知,壳聚糖符合 Langmuir 等温吸附。

El-Haddad 等^[18]研究了壳聚糖在盐酸介质中对 Cu 的缓蚀性能,并对其缓蚀机理进行了研究。阴极电位的位移和腐蚀电流密度的降低是壳聚糖在 Cu 表面上吸附的结果。计算结果表明,壳聚糖在 Cu 表面的吸附是化学吸附为主,物理吸附为辅。Cu 的空 d 轨道接受壳聚糖中杂原子(O、N)的孤对电子,形成强烈的相互作用^[19]。



其中,χ 表示壳聚糖在 Cu 表面吸附的分子数。Cu 与壳聚糖之间形成了一层薄的吸附层,从而降低金属的腐蚀速度。Zhang 等人^[20]认为壳聚糖与金属表面的铜离子之间会形成螯合物,反应见式(2), $[\text{Cu} - \text{Cs}_{\chi}]_{\text{ads}}^{+}$ 螯合物在金属表面生成一层保护膜,形成一层物理阻隔以减缓腐蚀的继续发生。在之前的研究中,金属 Cu 在 HCl 溶液中带正电^[21]。壳聚糖分子在酸性溶液中质子化后带正电,反应见式(3)。



Solmaz 等^[22]研究表明,Cl⁻首先被吸附到带正电的金属表面,从而在金属表面产生过量的负电荷,壳聚糖与金属之间因静电作用而相互吸附,形成保护层,减缓了金属腐蚀。壳聚糖在 Cu 表面的吸附方式见图 2。

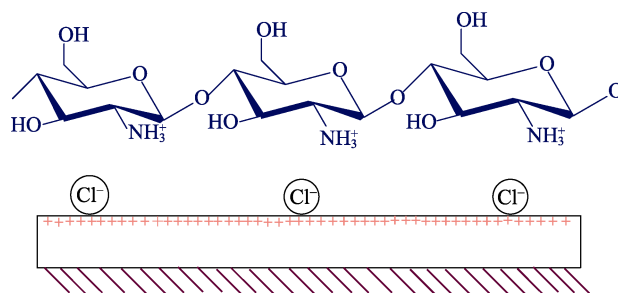


图 2 壳聚糖在 Cu 表面的吸附方式
Fig.2 Adsorption pattern of chitosan on copper surface

Jmiai 等^[23]使用密度泛函理论进行量子化学计算,解释了壳聚糖分子与 Cu 的化学反应。量子化学计算已经证实,壳聚糖与 Cu 金属表面的吸附间隙能($\Delta E=3.980$)较小,说明两者之间有电子交换,发生化学反应。计算得出的密立根电荷量和分子静电势显示,在壳聚糖杂原子中,氮和氧存在很高的负电荷,这表明壳聚糖与铜表面的吸附反应主要发生在这些原子中。Maotao Wu 等^[24]研究发现,壳聚糖分子中的一OH 和—NH₂ 对 Fe、Fe²⁺、Fe³⁺,具有螯合吸附作用,使得壳聚糖分子能够吸附在碳钢表面形成保护膜,如图 3 所示。

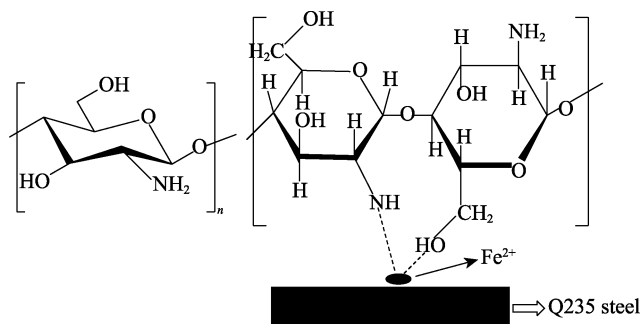


图 3 壳聚糖在 Q235 钢表面的吸附机理
Fig.3 Adsorption mechanism of chitosan on Q235 steel surface

Hong Luo 等^[25]认为由于壳聚糖分子中含有大量的一NH₂, 氨基上氮原子具有孤对电子, 从而使得壳聚糖可以和碳钢中 Fe 原子的空 d 轨道结合, 这样使得壳聚糖吸附在碳钢表面形成保护膜, 阻碍碳钢与腐蚀介质接触, 防止腐蚀发生。另外, 对于腐蚀产物 Fe²⁺和 Fe³⁺壳聚糖可与其形成络合物, 阻碍腐蚀进一步发生。

研究人员还对壳聚糖吸附在金属表面的行为进行了大量的热力学分析。一般认为, Langmuir 等温线是研究有机缓蚀剂在金属表面作用行为的最合适模型之一^[26]。根据 Langmuir 等温线, 缓蚀剂浓度 c 与缓蚀剂在金属表面的覆盖率 θ 在一定条件下可以表示为:

$$\frac{c}{\theta} = c + \frac{1}{K} \quad (4)$$

式中: K 为吸附平衡常数。研究人员以 $\frac{c}{\theta}$ 为纵坐标, c 为横坐标进行拟合, 发现其线性相关系数接近 1, 具有良好的线性相关度, 由此说明壳聚糖作为缓蚀剂的吸附机理符合 Langmuir 等温吸附^[27]。为了进一步研究吸附作用, 由平衡常数 K 求出吸附自由能 ΔG_m , 可以表示为:

$$K = \exp\left(\frac{\Delta G_m}{RT}\right) / c_{\text{sol}} \quad (5)$$

式中: c_{sol} 为溶剂水的浓度, 为 55.5 mol/L。当 $\Delta G_m < 0$ 时, 说明缓蚀剂分子在金属表面的吸附是自发的^[28]。根据热力学定理可知, 当 $|\Delta G_m| > 40$ kJ/mol 时, 由于形成了共价键, 所以吸附过程以化学吸附为主; 当 $|\Delta G_m| < 40$ kJ/mol 时, 以物理吸附为主^[29]。El-Haddad 等人^[18]研究发现, 壳聚糖在 0.5 mol/L HCl 溶液中, 对 Cu 的吸附自由能 ΔG_m 为 -42.4 kJ/mol, 说明壳聚糖在酸性条件下, 壳聚糖分子与 Cu 之间形

成共价键, 对金属 Cu 表面的吸附作用主要为化学吸附。Funeng Tan^[30]研究发现, 壳聚糖在 1 mol/L HCl 溶液中对 Q235 碳钢的吸附自由能 ΔG_m 为 -1.9×10^{-5} kJ/mol, 且在不同温度下对碳钢的自由吸附能 $|\Delta G_m|$ 均小于 20 kJ/mol, 为物理吸附。

2.3 壳聚糖作为单一缓蚀剂时存在的问题

大量文献报道了壳聚糖作为缓蚀剂应用在金属腐蚀领域, 使用条件为强酸性环境时, 其有很高的缓蚀效率。虽然有文献报道了壳聚糖在中性介质条件下作为缓蚀剂的应用, 然而由于壳聚糖的大分子结构, 及分子间、分子内的氢键的强烈作用, 使得壳聚糖难溶于中性、碱性和弱酸性溶液中, 这大大限制了其作为缓蚀剂的应用。

3 壳聚糖衍生物缓蚀剂的研究

壳聚糖分子中含有活性基团氨基 (C₂-NH₂)、仲羟基 (C₂-OH)、伯羟基 (C₆-OH), 因此可通过一定的化学反应, 将其活性官能团嫁接到壳聚糖分子中, 以增加壳聚糖的溶解性。另外, 将其他活性官能团引入到壳聚糖上, 增加壳聚糖的活性吸附中心, 通过覆盖金属表面的活性位点而起到缓蚀作用。这些壳聚糖衍生物具有全新的物理化学性质, 在金属防腐方面的应用有着广泛的前景。

3.1 羧甲基壳聚糖类

羧甲基壳聚糖是一种富含羟基、氨基和羧基的水溶性壳聚糖衍生物, 由于其优异的生物降解性而在医药、化妆品、纺织等领域应用广泛。羧甲基壳聚糖的合成方法有很多, 但主要是在碱性条件下用氯乙酸与壳聚糖反应得到^[31], 如图 4 所示。

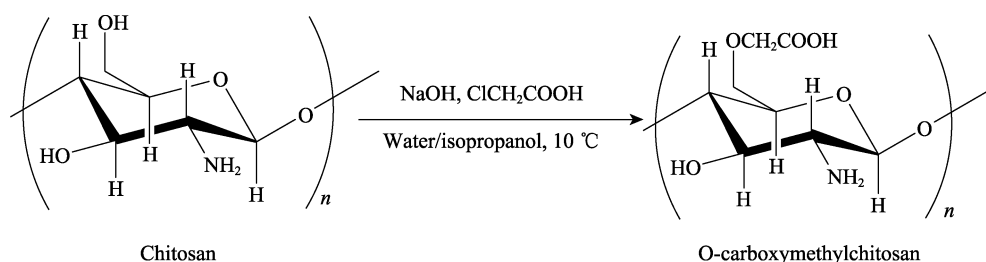


图 4 羧甲基壳聚糖合成示意图

Fig.4 Schematic diagram of synthesis of carboxymethyl chitosan

Guowei Cai 等人^[32]通过电化学实验、扫描电镜等表征手段, 研究了羧甲基壳聚糖在海水中对 X70 碳钢的缓蚀效果, 实验表明, 缓蚀率随着羧甲基壳聚糖浓度的升高而升高, 在羧甲基壳聚糖质量浓度为 5 g/L 时, 缓蚀率达到最大, 为 43.4%。Sha Cheng 等人^[33]研究了羧甲基壳聚糖在 1 mol/L HCl 溶液和 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中对碳钢的缓蚀效果, 实验表

明, 羧甲基壳聚糖在 1 mol/L HCl 溶液下的缓蚀效果优于 H₂SO₄ 溶液; 在 1 mol/L HCl 溶液条件下, 当羧甲基壳聚糖质量浓度为 200 mg/L 时, 缓蚀率最高, 达到 93%; 在 HCl 和 H₂SO₄ 两种酸性溶液中, 羧甲基壳聚糖在碳钢表面的吸附均遵循修正的 Langmuir 吸附等温式。Macedo 等人^[34]研究了羧甲基壳聚糖在 3.5%NaCl 溶液中对碳钢的缓蚀作用, 研究表明, 羧

甲基壳聚糖对含 Cl^- 的介质显示出良好的腐蚀抑制特性,并表现为化学吸附,当羧甲基壳聚糖质量浓度为 80 mg/L 时,缓蚀率达到 85% 。

羧甲基壳聚糖在酸性条件下使用时,对金属防腐有不错的防治效果,但是其水溶性一般。许多研究人员还将其再次改性,制备出羧甲基壳聚糖类衍生物,对羧甲基进行疏水性修饰,以提高其缓蚀效果。Wan^[35]研究了羧甲基和羟丙基合成的羧甲基羟丙基壳聚糖作为碳钢在 1.0 mol/L HCl 溶液中的缓蚀剂,发现该化合物表现为混合型缓蚀剂,同时抑制阳极溶解和析氢反应,该化合物在低浓度下抑制腐蚀,质量浓度为 1 g/L 时,缓蚀率达到 95.3% 。Eduok 等人^[36]将乙烯基咪唑接枝到羧甲基壳聚糖上,研究发现,合成的 N-乙烯基咪唑接枝羧甲基壳聚糖是一种混合型缓蚀剂,缓蚀性能优于羧甲基壳聚糖,且能在 X70 表面形成稳定的高分子保护膜。Jinfu Fan 等人^[37]将官能团 ($-\text{C}=\text{S}-$) 嫁接到羧甲基壳聚糖上,合成出羧甲基壳聚糖硫代衍生物,并研究其缓蚀性能,研究发现其亲水性能进一步提高,并在 60°C 油田回注水条件下,对 Q235B 钢有良好的缓蚀效果。当羧甲基壳聚糖质量浓度为 200 mg/L 时,缓蚀率最大为 87.81% ;羧甲基壳聚糖硫代衍生物质量浓度为 300 mg/L 时,缓蚀率最大为 93% 。通过吸附等温模型分析可知,羧甲基壳聚糖硫代衍生物对 Q235B 钢的吸附符合 Langmuir 等温模型。

将羧甲基壳聚糖再次改性后,在酸性条件和中性条件下都能明显提高金属的缓蚀性能。然而羧甲基壳聚糖类衍生物合成步骤繁多,经济成本高,不能被普及应用,且合成步骤中使用的氯乙酸有剧毒,不符合安全环保的要求。

3.2 席夫碱类壳聚糖

席夫碱主要是指含有亚胺或甲亚胺特性基团 ($-\text{RC}=\text{N}-$) 的一类有机化合物。席夫碱类壳聚糖缓蚀剂主要由含有一 CHO 官能团的物质与壳聚糖上的一 NH_2 反应生成 $-\text{RC}=\text{N}-$ 基团。在腐蚀领域,席夫碱由于其含有 $\text{C}=\text{N}$ 双键,经常被用于 Cu 的缓蚀剂,且缓蚀效果较好^[38]。因此将壳聚糖席夫碱化,并研究其缓蚀性,也是目前研究的一个热点。

Chen 等人^[39]利用水杨酸与壳聚糖合成出水杨酸壳聚糖席夫碱,其合成过程如图 5 所示,并通过失重法、电化学法等方法,研究了水杨酸壳聚糖席夫碱在 1.0 mol/L HCl 溶液中对 Q235 碳钢的缓蚀性能,结果表明,随着缓蚀剂浓度的升高,腐蚀程度降低,当缓蚀剂质量浓度为 2 g/L 时,缓蚀率达到最大,为 92.72% 。极化测量表明,水杨酸壳聚糖席夫碱为混合型缓蚀剂。电化学阻抗研究证实,壳聚糖席夫碱被吸附在金属表面上。Langmuir 等温线提供了对此吸附性质的最佳描述,SEM 分析表明,金属表面存在由壳聚糖席夫碱形成的保护膜。

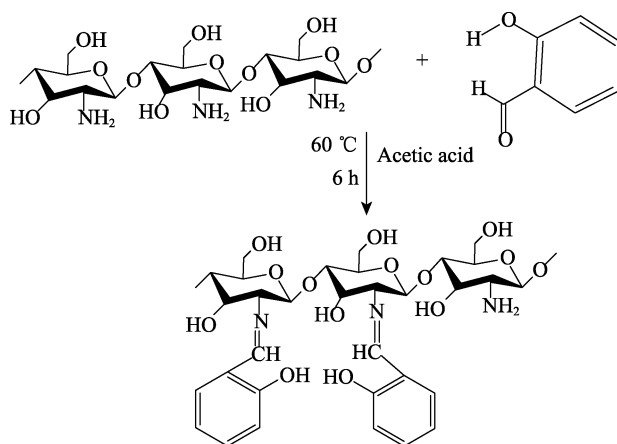


图 5 水杨酸壳聚糖席夫碱合成示意图

Fig.5 Diagram of schiff base synthesis of salicylate chitosan

Menaka 等人^[40]研究了水杨酸壳聚糖席夫碱在 1.0 mol/L HCl 溶液中对低碳钢的腐蚀机理,缓蚀剂在低碳钢表面的成膜机理如图 6 所示,结果表明,水杨酸壳聚糖席夫碱中的一 $\text{C}=\text{N}$ 、一 OH 、一 NH_2 官能团在酸性条件下质子化,并且这种质子化的阳离子可以吸附在低碳钢表面的阴极位置上;另一方面,一 $\text{C}=\text{N}$ 和一 OH 基团具有孤对电子,可以与金属原子的空 d 轨道结合,从而吸附在金属表面。苯环(水杨酸)的 π 电子也可以通过与金属原子共享电子而在金属表面吸附。因此,水杨酸壳聚糖席夫碱通过与金属表面的活性位点和空 d 轨道之间形成配位键的方式吸附在金属表面,从而阻止金属与腐蚀介质接触,抑制腐蚀的发生。

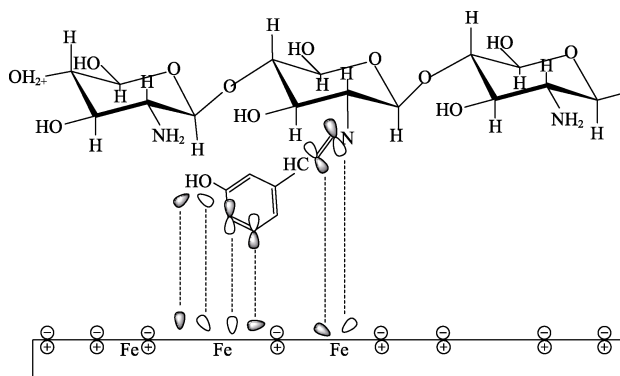


图 6 水杨酸壳聚糖席夫碱在金属表面相互作用机理图

Fig.6 Diagram of schiff base synthesis of salicylate chitosan

多数芳香族类的壳聚糖席夫碱的吸附机理与水杨酸壳聚糖席夫碱类似。Haque 等人^[41]在微波辐射下首次合成了三种不同的芳香族类壳聚糖席夫碱:苯甲醛壳聚糖席夫碱(CSB-1)、二甲氨基苯甲醛壳聚糖席夫碱(CSB-2)和异香兰素壳聚糖席夫碱(CSB-3),如图 7 所示。结果表明:相同浓度下,三种缓蚀剂对低碳钢在 1 mol/L HCl 溶液中的缓蚀率从小到大顺序依次为 $\text{CSB-1} < \text{CSB-2} < \text{CSB-3}$,这三种缓蚀剂均是混合型缓蚀剂且符合 Langmuir 吸附等温线。

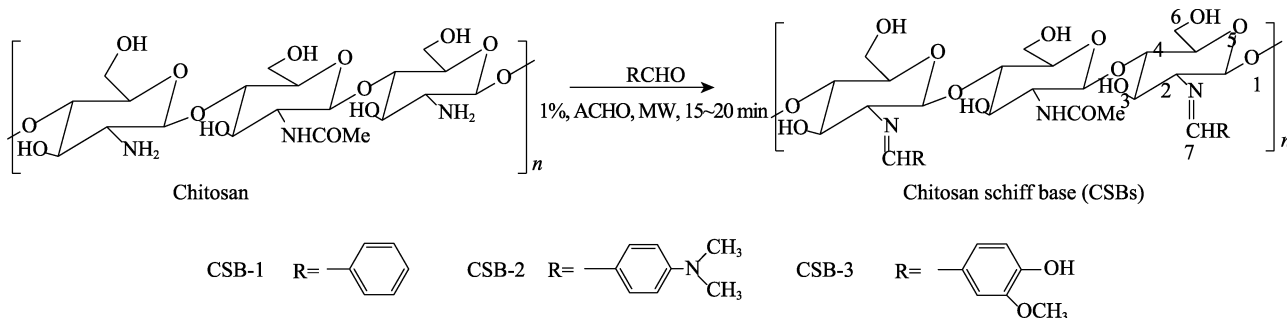


图 7 三种不同的芳香族壳聚糖希夫碱合成示意图

Fig.7 Schematic diagram of three different aromatic chitosan schiff bases

Menaka 等人^[42]通过壳聚糖悬浮液(1 g 壳聚糖在 1% 乙酸中)和噻吩 2-甲醛(1 mL)在乙醇(10 mL)中缩合合成壳聚糖噻吩甲醛席夫碱,并研究了其在 1 mol/L HCl 溶液中对碳钢的保护效果。结果表明,浸泡 12 h 后,在室温下壳聚糖噻吩甲醛席夫碱对碳钢的缓蚀率达到 92%,表现出良好的腐蚀抑制作用。通过吸附等温模型分析可知,壳聚糖噻吩甲醛席夫碱在低碳钢上的吸附符合 Temkin 等温模型。

综上所述,席夫碱类壳聚糖是一种长链的杂原子高分子化合物,具有较多的吸附位点,在酸性条件下、低浓度时的缓蚀效率高,且合成步骤简单。因此,席夫碱类壳聚糖具有较好的研究前景。

3.3 季铵盐壳聚糖

壳聚糖作为缓蚀剂应用的季铵化主要是由羟丙基三甲基氯化铵在碱性条件下的异丙醇溶液中与壳聚糖反应,生成季铵盐壳聚糖^[43],合成过程如图 8 所示。壳聚糖分子中引入羟丙基三甲基氯化铵基团,制得的高取代度的季铵盐壳聚糖能增强壳聚糖的水溶性,提高缓蚀效率。

Xiaohong Yang 等人^[44]研究了季铵盐壳聚糖在 1 mol/L H_2SO_4 酸性条件下对金属的缓蚀作用,研究表明,缓蚀效果随着缓蚀剂浓度先增大后减小,当缓

蚀剂质量分数为 0.07% 时,缓蚀率达到 88%。Xiumei Wang 等人^[45]研究了季铵盐壳聚糖在 30~60 °C 下 0.5 mol/L HCl 溶液中对 Q235 钢的缓蚀效果。结果表明,当温度为 30 °C、缓蚀剂添加浓度为 1.5 mmol/L 时,缓蚀效果最好,达到 95.9%;季铵盐壳聚糖同时抑制了 Q235 钢腐蚀的阴阳极过程,通过抑制反应的活性点而起缓蚀作用;季铵盐壳聚糖在 Q235 钢表面的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型。

3.4 其他改性壳聚糖缓蚀剂

3.4.1 硫脲类壳聚糖

硫脲是一种酸洗缓蚀剂,其分子中含有二价 S 原子和 $-\text{NH}_2$ 活性基团,易于与金属发生吸附作用,从而起到防治金属腐蚀的目的。但是单纯的硫脲用作缓蚀剂,其缓蚀效率不高,但存在浓度极值的现象,加注浓度不合适时,可能促进腐蚀的发生^[46]。研究人员将硫脲引入壳聚糖分子,并研究了硫脲类壳聚糖的缓蚀效果。Fekry 等人^[47]合成出乙酰硫脲壳聚糖,合成过程如图 9 所示,并研究了其在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液条件下对低碳钢的缓蚀效果。结果表明,当乙酰硫脲壳聚糖浓度为 0.75 mmol/L 时,缓蚀效果达到最好,为 94.5%。硫脲壳聚糖具有较好的缓蚀效率,但是其水溶性较差,只能先在稀乙酸中降解后再使用。

3.4.2 β -环糊精壳聚糖

Yuan Liu 等人^[48]合成了烯丙基环糊精,并将其修饰壳聚糖,制备出 β -环糊精壳聚糖,合成过程如图

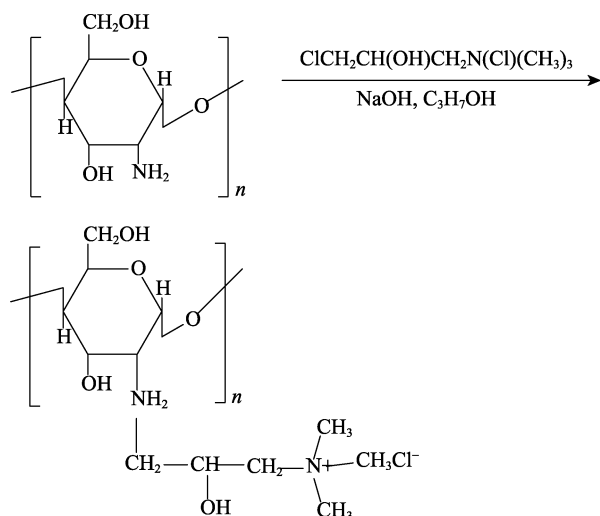


图 8 壳聚糖季铵化合成示意图

Fig.8 Schematic diagram of quaternary ammonium combination of chitosan

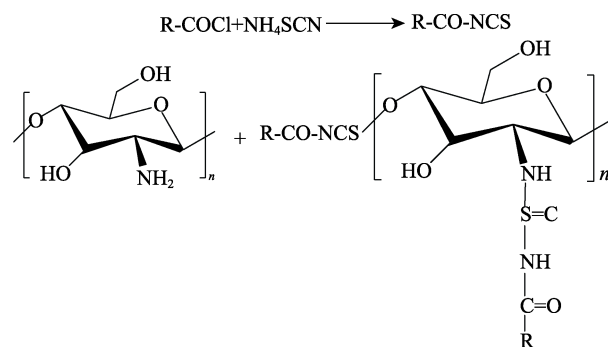


图 9 乙酰硫脲壳聚糖的合成过程

Fig.9 Synthesis of acetylthiourea chitosan

10 所示。通过失重实验、动电位极化、电化学阻抗谱 (EIS)、扫描电子显微镜 (SEM) 和能量色散谱 (EDS), 研究了 β -环糊精修饰的天然壳聚糖对 0.5 mol/L 盐酸溶液中碳钢腐蚀的抑制作用。结果表明, 缓蚀剂在温度为 298 K 时, 其抑制效率最大。 β -CD-壳聚糖 (β -环糊精修饰壳聚糖) 为混合型缓蚀剂, 缓蚀效率最高达到 96.02%。通过热力学计算结果表明, β -CD-壳聚糖的吸附遵循 Langmuir 吸附等温线, 其涉及物理吸附和化学吸附。

3.4.3 海藻酸钠-月桂酰壳聚糖

Funeng Tan 等人^[49]首先将壳聚糖改性, 再以戊二醛作为交联剂, 制备出海藻酸钠-月桂酰壳聚糖, 合成过程如图 11 所示, 并研究了海藻酸钠-月桂酰壳聚糖在 1 mol/L HCl 溶液条件下对 Q235 碳钢的缓蚀作用。结果表明, 在温度一定的条件下, 缓蚀率随着浓度的增大而增大, 在浓度一定的情况下, 缓蚀率随温度的增加而先增大后减小, 在温度为 308 K 时, 缓蚀效果最好。海藻酸钠-月桂酰壳聚糖的吸附遵循

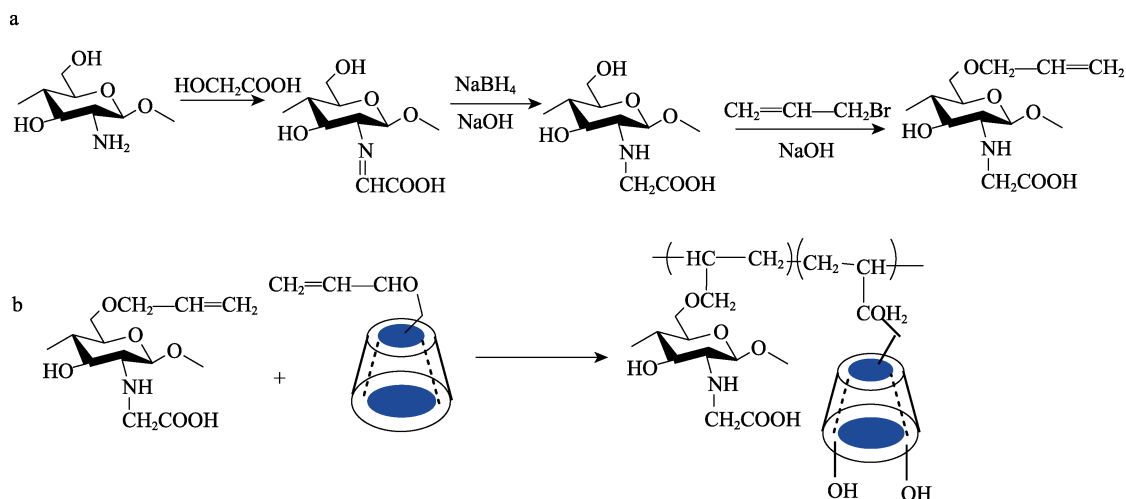


图 10 β -环糊精壳聚糖合成示意图
Fig.10 β -cyclodextrin chitosan synthesis schematic diagram

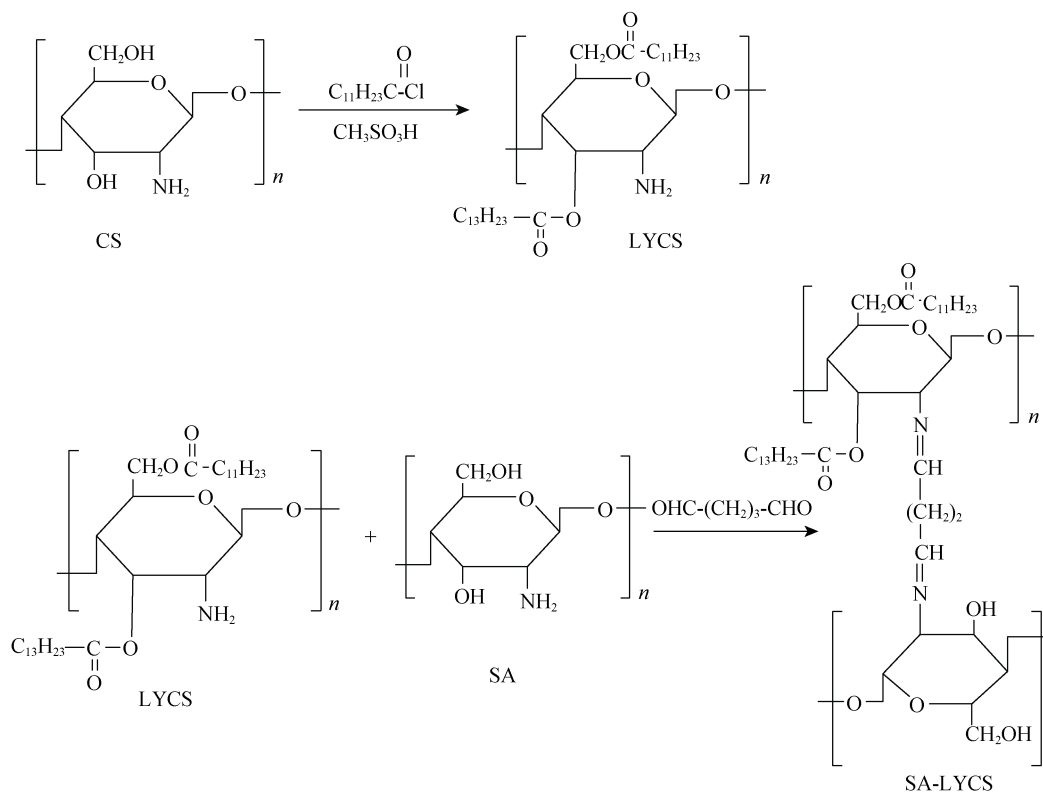


图 11 海藻酸钠-月桂酰壳聚糖合成示意图
Fig.11 Schematic diagram of synthesis of sodium alginate-lauryl chitosan

Langmuir 吸附等温线,且属于抑制阴极反应为主的混合型缓蚀剂。

3.4.4 邻-富马酰壳聚糖

Sangeetha 等人^[50]通过富马酸改性制备出邻-富马酰壳聚糖,合成过程如图 12 所示,并研究了该缓

蚀剂在 1 mol/L HCl 溶液中对低碳钢的缓蚀效果。结果表明,室温下,缓蚀剂质量浓度为 500 mg/L 时,缓蚀效果最好,缓蚀率为 93.2%。缓蚀剂在碳钢表面的吸附方式为物理吸附,符合遵循 Langmuir 吸附等温线。电化学实验结果表明,该缓蚀剂为混合型缓蚀剂。

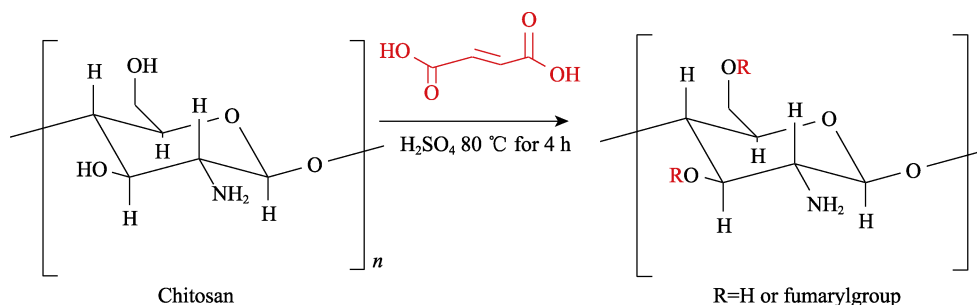


图 12 邻-富马酰壳聚糖合成示意图

Fig.12 Schematic diagram of o-fumaryl chitosan synthesis

综上所述,壳聚糖改性后的衍生物作为缓蚀剂广泛用于金属防腐领域,且由于改性后壳聚糖溶解性增加以及更多活性官能团的加入,其缓蚀效果普遍较好,但大多数用于酸性环境。在中性环境下,由于水溶性问题的存在,其应用并不多。

3.5 壳聚糖及其衍生物的复配研究及缓蚀性能评价

有时单一缓蚀剂的缓蚀效果并不理想,且用量较大,费用较高。因此有研究者对壳聚糖或其衍生物进行复配,以此降低缓蚀剂投入量,提高缓蚀效率。Gupta 等^[51]利用失重、动电位极化和电化学阻抗技术,研究了壳聚糖与 KI 复配时在 1 mol/L 氨基磺酸中对低碳钢的缓蚀性能。结果表明,未添加 KI 时,当壳聚糖的质量浓度为 200 mg/L 时,缓蚀率为 73%;当壳聚糖与 KI 以质量浓度比为 200:5 复配时,缓蚀率提高到 90.6%。一方面,壳聚糖的 N、O、S 元素提供孤对电子与 Fe 的空 d 轨道结合形成配位键;另一方面, I⁻首先被吸附到带正电的金属表面,从而在金属表面产生过量的负电荷,质子化后的氨基与金属之间因静电作用相互吸附,形成保护层,减缓金属腐蚀。Cheng 等^[52]制备了羧甲基壳聚糖,并使用失重和电化学测试技术,研究了羧甲基壳聚糖和 Cu²⁺混合物在 1 mol/L HCl 溶液中对低碳钢的缓蚀作用。加入羧甲基壳聚糖和 Cu²⁺比单独作用时,更显著降低低碳钢在 1 mol/L 盐酸中的腐蚀,这说明羧甲基壳聚糖和 Cu²⁺有良好的协同作用,且随着温度的升高,缓蚀率逐渐增加。溶液温度为 343 K 时,加入 20 mg/L 的羧甲基壳聚糖和 10⁻⁴ mol/L 的 Cu²⁺后,缓蚀率高达 91.08%。这是因为随着温度的升高,缓蚀剂分子中发生一些化学变化,导致分子吸附中心的电子密度增加,从而导致缓蚀效率提高^[53]。

4 壳聚糖及其衍生物在金属防腐蚀领域的研究展望

壳聚糖作为目前资源最丰富的天然高分子物质,其产量高、廉价易得、环境友好、易降解。通过从虾、蟹皮壳中提取甲壳素,进行改性或复配处理制取高效、环境友好的高分子型缓蚀剂,变废为宝,实现资源的充分利用^[54]。相比其他缓蚀剂,壳聚糖优势明显,因此在防腐领域具有巨大的应用潜能。但也存在许多亟待解决的问题:首先,由于壳聚糖在中性及弱酸环境中难以溶解,这极大限制了壳聚糖及其衍生物作为缓蚀剂的广泛应用;其次,对于壳聚糖缓蚀剂的理论研究滞后于实践,对缓蚀剂的缓蚀机理尚存争议。另外,许多壳聚糖衍生物需要使用较大的剂量才能达到防腐要求,这样提高了生产成本,降低了市场竞争力^[55]。在有些改性方法中,其他合成物质(如氯乙酸有剧毒)与环境友好缓蚀剂的广义要求不合。这些原因限制了壳聚糖缓蚀剂的大规模应用。今后应考虑在壳聚糖分子链上引入亲水基团,不仅能提高其水溶性,还能使其成为一种活性较强的高效缓蚀剂。运用量子化学理论和分子设计,利用先进的分析仪器和新的研究方法,指导壳聚糖缓蚀剂的研究和开发应用。因此,需要进一步研究壳聚糖在防腐方面的应用,深入研究壳聚糖缓蚀剂与涂层,具有重要的理论和实际意义。

参考文献:

- [1] 程祥佳,王笑笑,刑浩杰.材料物理性能分析方法在金属材料生产及研究中的应用[J].福建质量管理,2015,11(1):144-145.
CHENG Xiang-jia, WANG Xiao-xiao, XING Hao-jie. Application of material physical property analysis method

- in production and research of metal materials[J]. *Fujian quality management*, 2015, (11): 144
- [2] 陈立文. 无机化工生产中腐蚀性对材料选择的影响[J]. *环球市场信息导报*, 2017(29): 144.
CHEN Li-wen. Effect of corrosion on material selection in inorganic chemical production[J]. *Global market information*, 2017(29): 144.
- [3] USMAN A. Chitin and chitosan based polyurethanes: A review of recent advances and prospective biomedical applications[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2016, 86: 589.
- [4] 吕全建, 赵华新. 甲壳素和壳聚糖及其衍生物在食品工业中的应用[J]. *郑州牧业工程高等专科学校学报*, 2004, 24(3): 177-178.
LYU Quan-jian, ZHAO Hua-xin. The application of chitin /chitosan and its derivatives in the field of food industry[J]. *Journal of Zhengzhou Animal Husbandry Engineering College*, 2004, 24(3): 177-178
- [5] FEKRY A M, MOHAMED R R. Acetyl thiourea chitosan as an eco-friendly inhibitor for mild steel in sulphuric acid medium[J]. *Electrochimica acta*, 2009, 55(6): 540.
- [6] MUZZARELLI R A A. The biocompatibility of dibutylryl chitin in the context of wound dressings[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(29): 256.
- [7] RERUI J. Sulfated chitin and chitosan as novel biomaterials[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2006, 40(3): 653.
- [8] BALAKRISHNAN B. Evaluation of an in-situ forming hydrogel wound dressing based on oxidized alginate and gelatin[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(32): 45.
- [9] 陈志华. 壳聚糖的改性及对活性染料和金属离子的吸附性能研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2005.
CHEN Zhi-hua. Study on adsorption properties for reactive dye and metal ion of modified chitosan[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2005.
- [10] 程沁园, 张家骊, 夏文水. 壳聚糖的脱乙酰度、分子质量和性状对其体外促凝血活性的影响[J]. *海洋科学*, 2012, 36(6): 59-63.
CHEN Qin-yuan, ZHANG Jia-li, XIA Wen-shui. The effects of degrees of deacetylation, molecular weights and states of chitosans on procoagulant activities in vitro[J]. *Marine sciences*, 2012, 36(6): 59-63.
- [11] 李云菊. 壳聚糖类衍生物在 3.5%NaCl 介质中的缓蚀评价及机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
LI Yun-ju. Corrosion inhibition evaluation and mechanism of chitosan derivatives in 3.5%NaCl medium[D]. Chongqing: Chongqing University, 2009.
- [12] RASTALL B R, RASTALL J. Diethylmethyl chitosan as an antimicrobial agent: Synthesis, characterization and antibacterial effects[J]. *European polymer journal*, 2004, 40(7): 1355-1361.
- [13] ACHOURI E L, INFANTE M R. Synthesis of some cationic gemini surfactants and their inhibitive effect on iron corrosion in hydrochloric acid medium[J]. *Corrosion science*, 2001, 43(1): 19-35.
- [14] 李珊珊. 碱木质素壳聚糖复合膜的制备及其性能表征[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2008.
LI Shan-shan. Preparation and characterization of alkali-lignin chitosan composite membrane[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2008.
- [15] YANG S F, WEN Y, YI P, et al. Effects of chitosan inhibitor on the electrochemical corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel[J]. *Journal of mineral metallurgy and materials*, 2017, 24(11): 1266
- [16] UMOREN S, BANERA A, MAURO J, et al. Inhibition of mild steel corrosion in HCl solution using chitosan[J]. *Cellulose*, 2013, 20(5): 2529-2545.
- [17] EDUOK U M, KHALED M M. Retracted article: Corrosion protection of steel sheets by chitosan from shrimp shells at acid pH[J]. *Cellulose*, 2014, 21(5): 3139-3143.
- [18] EL-HADDAD M N. Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2013, 55: 142-149.
- [19] BEHPOUR M, GHOREISHI S M, SALAVATI-NIASARI M, et al. Evaluating two new synthesized S-N schiff bases on the corrosion of copper in 15% hydrochloric acid[J]. *Materials chemistry and physics*, 2007, 107(1): 652.
- [20] ZHANG Q B, HUA Y X. Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid[J]. *Electrochimica acta*, 2009, 54(6): 1881-1887.
- [21] MOHAMMED A, AMINAB K F, KHALEDB C Q, et al. A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids[J]. *Corrosion science*, 2010, 52(5): 1684.
- [22] MUZAFFER Z, RAMAZAN S, GÜLFEZA K, et al. Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid[J]. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 2008, 325(1): 57.
- [23] JMIAI A, IBRAHIMI E, TARA B, et al. Chitosan as an eco-friendly inhibitor for copper corrosion in acidic medium: Protocol and characterization[J]. *Cellulose*, 2017, 24(9): 3843-3867.
- [24] 吴茂涛, 李言涛, 李再峰, 等. 水溶性壳聚糖及其磷酸醋在海水中对碳钢的缓蚀作用[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2010, 30(3): 192.
WU Mao-tao, LI Yan-tao, LI Zai-feng, et al. Water-soluble chitosan and its phosphate vinegar inhibiting carbon steel in seawater[J]. *Chinese journal of corrosion and protection*, 2010, 30(3): 192.
- [25] 骆鸿, 王宇宁, 董超芳. 水溶性壳聚糖对双相不锈钢的缓蚀作用[J]. *腐蚀与防护*, 2017, 38(1): 25-29.
LUO Hong, WANG Yu-ning, DONG Chao-fang. Inhibition effect of water-soluble chitosan on 2205 duplex stainless steel[J]. *Corrosion & protection*, 2017, 38(1): 25-29.
- [26] 温福山, 杜永霞, 张涵. 双咪唑啉缓蚀剂的缓蚀性能评价[J]. *腐蚀与防护*, 2019, 40(2): 92-100.
WEN Fu-shan, DU Yong-xia, ZHANG Han. Evaluation

- of corrosion inhibition of a bis-imidazoline corrosion inhibitor[J]. Corrosion and protection, 2019, 40(2): 92-100.
- [27] GUPTA N K, JOSHI P G, SRIVASTAVA V, et al. Chitosan: A macromolecule as green corrosion inhibitor for mild steel in sulfamic acid useful for sugar industry[J]. International journal of biological macromolecules, 2017, 106: 64.
- [28] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 工业装备与信息工程出版中心, 2004.
- CAO Chu-nan. Corrosion electrochemistry principle[M]. Beijing: Industrial Equipment and Information Engineering Publishing Center, 2004.
- [29] 曹楚南. 混合电位下的法拉第导纳[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1993(2): 91-100.
- CAO Chu-nan. Faraday admittance at mixed potentials[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 1993(2): 91-100.
- [30] 谭福能. 壳聚糖在 1 mol/L HCl 中对 Q235 碳钢的缓蚀性能及机理研究[J]. 海洋科学, 2011, 35(7): 40-44.
- TAN Fu-neng. The mechanism and inhibition effect on chitosan for mild steel in 1 mol/L HCl[J]. Marine science, 2011, 35(7): 40-44.
- [31] 周潇宇. 羧甲基壳聚糖衍生物的制备及其性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
- ZHOU Yu-yu. Preparation and properties of carboxymethyl chitosan derivatives[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.
- [32] 蔡国伟. 羧甲基壳聚糖对海水中 X70 管线钢的缓蚀效果[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(2): 108.
- CAI Guo-wei. Carboxymethyl chitosan as an inhibitor for X70 pipeline Steel in seawater[J]. Corrosion & protection, 2016, 37(2): 108.
- [33] 程莎. 研究论文羧甲基壳聚糖在酸性溶液中缓蚀性能[J]. 化工学报, 2007, 58(3): 704.
- CHENG Sha. Inhibition of carboxymethylchitosan in acidic solutions[J]. Journal of chemical industry and engineering, 2007, 58(3): 704.
- [34] MACEDO R G M D, ARAÚJO M N N, MARQUESA J T, et al. Water-soluble carboxymethylchitosan used as corrosion inhibitor for carbon steel in saline medium[J]. Carbohydrate polymers, 2019, 205: 371-376.
- [35] WAN K, FENG P. Enhanced corrosion inhibition properties of carboxymethyl hydroxypropyl chitosan for mild steel in 1.0 mol/L HCl solution[J]. RSC advances, 2015, 6(81): 1039.
- [36] EDUOK U, OHAERI E, SZPUNAR J. Electrochemical and surface analyses of X70 steel corrosion in simulated acid pickling medium: Effect of poly (N-vinyl imidazole) grafted carboxymethyl chitosan additive[J]. Electrochimica acta, 2018, 278: 302-312.
- [37] 范金福, 刘猛, 张晓辰, 等. 羧甲基壳聚糖硫代衍生物的复配剂对 Q235B 碳钢的缓蚀性能研究[J]. 功能材料, 2018, 49(10): 18.
- FAN Jin-fu, LIU Meng, ZHANG Xiao-chen, et al. Study on corrosion inhibition performance of Q235B carbon steel by compounding agent of carboxymethyl chitosan thio derivative[J]. Functional material, 2018, 49(10): 18.
- [38] 王松梅, 刘峥, 陈世亮, 等. 水溶性取代吡啶甲酰胺席夫碱缓蚀剂对铜的缓蚀作用研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(5): 411-416.
- WANG Song-mei, LIU Zheng, CHEN Shi-liang, et al. Synthesis and inhibition properties of water-soluble substituted pyridine formyl hydrazone schiff bases[J]. Corrosion science and protection technology, 2011, 23(5): 411-416.
- [39] CHEN N L, KONG P P, FENG H X, et al. Corrosion mitigation of chitosan schiff base for Q235 Steel in 1.0 mol/L HCl[J]. Journal of bio- and tribo-corrosion, 2019, 5(1): 219.
- [40] MENAKA R, SUBHASHINI S. Chitosan schiff base as eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in 1 mol/L HCl[J]. Journal of adhesion science and technology, 2016, 30(15): 1622-1640.
- [41] HAQUE J, SRIVASTAVA V, CHAUHAN D, et al. Microwave-induced synthesis of chitosan schiff bases and their application as novel and green corrosion inhibitors: experimental and theoretical approach[J]. ACS omega, 2018, 3(5): 5654-5668.
- [42] MENAKA R, SUBHASHINI S. Chitosan schiff base as effective corrosion inhibitor for mild steel in acid medium[J]. Polymer international, 2017, 66(3): 349-358.
- [43] 刘雪娇, 景宜. 羧甲基壳聚糖和季铵盐壳聚糖的制备工艺[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2017, 41(3): 151-156.
- LIU Xue-jiao, JING Yi. Preparation technology of carboxymethyl chitosan and quaternary chitosan[J]. Journal of Nanjing Forestry University (natural sciences), 2017, 41(3): 151-156.
- [44] 杨晓红, 廖双泉, 廖建和. 壳聚糖季铵盐在硫酸介质中的缓蚀性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007(4): 255-258.
- YANG Xiao-hong, LIAO Shuang-quan, LIAO Jian-he. Corrosion inhibition performance of chitosan quaternary ammonium salt in sulfuric acid medium[J]. Corrosion science and protection technology, 2007(4): 255-258.
- [45] 王秀梅. 壳聚糖季铵盐在 HCl 溶液中对 Q235 钢的缓蚀性能[J]. 材料保护, 2016, 49(6): 16-21.
- WANG Xiu-mei. Corrosion inhibition performance of chitosan quaternary ammonium salt on Q235 steel in HCl solution [J] Materials protection, 2016, 49(6): 16-21.
- [46] ATEYA B G, EL-ANADOULI B E, EL-NIZAMY F M. The effect of thiourea on the corrosion kinetics of mild steel in H₂SO₄[J]. Corrosion science, 1984, 24(6): 497-507.
- [47] FEKRY A M, MOHAMED R R. Acetyl thiourea chitosan as an eco-friendly inhibitor for mild steel in sulphuric acid medium[J]. Electrochimica acta, 2010, 55(6): 1933-1939.

- [52] ESMAEIL S, LIAM R, TANVIR H, et al. Influence of KCl and HCl on high temperature corrosion of HVAF-sprayed NiCrAlY and NiCrMo coatings[J]. Materials and design, 2018, 148: 17-29.
- [53] BIRKS N, MEIER G H, PETTIT F S. Introduction to the high temperature oxidation of metals[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [54] SONG B, VOISEY K T, HUSSAIN T. High temperature chlorine-induced corrosion of Ni50Cr coating: HVOLF, HVOGF, cold spray and laser cladding[J]. Surface and coatings technology, 2018, 337: 357-369.
- [55] NICHOLLS J R, SIMMS N J, ENCINAS-OROPESA A. Modelling hot corrosion in industrial gas turbines[J]. Materials at high temperatures, 2007, 24(3): 149-162.
- [56] SALEHNASAB B, POURSAEIDI E, MORTAZAVI S A, et al. Hot corrosion failure in the first stage nozzle of a gas turbine engine[J]. Engineering failure analysis, 2016, 60: 316-325.
- [57] VISHNU S, RAMKUMAR P B, DEEPAK S, et al. Optimized thermal barrier coating for gas turbine blades[J]. Materials today: Proceedings, 2019, 11: 912-919.
- [58] 陆之翰, 过永康, 马重辉, 等. 工业燃气轮机叶片热腐蚀与动态燃烧室热腐蚀试验的对比研究[J]. 机械工程材料, 1983(4): 25-32.
- LU Zhi-han, GUO Yong-kang, MA Zhong-hui, et al. Comparative study on thermal corrosion test of industrial gas turbine blade and dynamic combustion chamber[J]. Material of mechanical engineering, 1983(4): 25-32.
- [59] 范瑞麟. 热障涂层在热腐蚀条件下的破坏过程[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997(2): 69-73.
- FAN Rui-lin. Damage process of thermal barrier coating under hot corrosion condition[J]. Journal of Chinese society of corrosion and protection, 1997(2): 69-73.
- [60] 廖依敏, 丰敏, 陈明辉, 等. TiAl 合金表面搪瓷基复合涂层与多弧离子镀 NiCrAlY 涂层的抗热腐蚀行为对比研究[J]. 金属学报, 2019, 55(2): 229-237.
- LIAO Yi-min, FENG Min, CHEN Ming-hui, et al. Comparative study of hot corrosion behavior of the enamel based composite coatings and the arc ion plating NiCrAlY on TiAl alloy[J]. Acta metallurgica sinica, 2019, 55(2): 229-237.
- [61] ZHANG Pan-pan, ZHANG Xiao-feng, LI Fu-hai, et al. Hot corrosion behavior of YSZ thermal barrier coatings modified by laser remelting and Al deposition[J]. Journal of thermal spray technology, 2019, 28(6): 1225-1238.
- [62] 李健, 夏建飞. 等离子喷涂 WC/Co 涂层耐中性盐雾腐蚀性能[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(1): 35-40.
- LI Jian, XIA Jian-fei. Salt spray corrosion resistance of WC/Co coating prepared by plasma spraying[J]. Corrosion science and protection technology, 2014, 26(1): 35-40.
- [63] 姚青文, 徐佰明. 涡轮叶片热障涂层热腐蚀性能研究[J]. 汽轮机技术, 2014, 56(3): 237-240.
- YAO Qing-wen, XU Bai-ming. Researches on hot corrosion resistance of thermal barrier coating on turbine blade[J]. Turbine technology, 2014, 56(3): 237-240.
- [64] 倪进飞, 洪嘉, 刘光明, 等. NiCrAlY 涂层在模拟烟气中的热腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(8): 578-583.
- NI Jin-fei, HONG Jia, LIU Guang-ming, et al. Hot corrosion behavior of NiCrAlY coating in simulated flue gas[J]. Corrosion and protection, 2019, 40(8): 578-583.

(上接第 141 页)

- [48] LIU Yuan, ZOU Chang-jun, YAN Xue-ling, et al. β -cyclodextrin modified natural chitosan as a green inhibitor for carbon steel in acid solutions[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2015, 54(21): 5664-5672.
- [49] 谭福能. 海藻酸钠-月桂酰壳聚糖在盐酸中对碳钢的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(12): 941-946.
- TAN Fu-neng. Corrosion inhibition of sodium alginate-lauroyl chitosan to carbon steel in hydrochloric acid[J]. Corrosion & protection, 2018, 39(12): 941-946.
- [50] SANGEETHA Y, MEENAKSHI S, SUNDARAM C S. Interactions at the mild steel acid solution interface in the presence of O-fumaryl-chitosan: Electrochemical and surface studies[J]. Carbohydrate polymers, 2016, 136: 38-45.
- [51] GUPTA N K, JOSHI P G, SRIVASTAVA V, et al. Chitosan: A macromolecule as green corrosion inhibitor for mild steel in sulfamic acid useful for sugar industry[J]. International journal of biological macromolecules, 2018, 106: 64.
- CHENG SHA, CHEN Shou-gang, LIU Tao, et al. Carboxymethylchitosan+Cu²⁺ mixture as an inhibitor used for mild steel in 1 mol/L HCl[J]. Electrochimica acta, 2007, 52(19): 5932-5938.
- [53] SINGH D D N, CHAUDHARY R S, PRAKASH B, et al. Inhibitive efficiency of some substituted thioureas for the corrosion of aluminium in nitric acid[J]. British corrosion journal, 2013, 14(4): 235-239.
- [54] 张斌, 韩晓兰, 曹文全, 等. 高效环境友好型缓蚀剂的最新研究进展[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2008, 25(6): 1-4.
- ZHANG Bin, HAN Xiao-lan, CAO Wen-quan, et al. Recent research progress of efficient and environmentally friendly corrosion inhibitors[J]. Petrochemical corrosion and protection, 2008, 25(6): 1-4.
- [55] 王慧龙, 郑家桑. 环境友好缓蚀剂的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(5): 275-279.
- WANG Hui-long, ZHENG Jia-shen. Research progress of environmentally friendly corrosion inhibitors[J]. Corrosion science and protection technology, 2002, 14(5): 275-279.