

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.09.014

## 过期医疗药品对镁合金缓蚀作用的电化学研究

李雨洹<sup>1,2</sup>, 曹献龙<sup>1,2\*</sup>, 田维玮<sup>1,2</sup>, 万涛<sup>1,2</sup>, 周志勇<sup>1,2</sup>, 仇帅帅<sup>1,2</sup>,  
蒋鸿飞<sup>1,2</sup>, 唐康富<sup>1,2</sup>

(1. 重庆科技学院 冶金与材料工程学院, 重庆 401331; 2. 纳微复合材料与器件重庆市重点实验室, 重庆 401331)

**摘要:** 为了研究过期医疗药品作为镁合金缓蚀剂的可能性, 采用电化学测试技术研究评价了过期医疗药品甘桔冰梅片浓度、温度和浸泡时间对镁合金 AZ91D 缓蚀行为的影响。结果表明: 甘桔冰梅片对 AZ91D 镁合金具有缓蚀作用且属于阳极型缓蚀剂, 与空白镁合金相比, 添加甘桔冰梅片后镁合金的腐蚀电位正移接近 100 mV, 腐蚀电流密度从  $1.36 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> 降低到  $1.06 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>。随着甘桔冰梅片浓度的增加, AZ91D 镁合金的交流阻抗值呈现先增加后减少的趋势; 而随着温度的增加, 镁合金交流阻抗值逐渐减小; 随着浸泡时间的延长, 缓蚀性能逐渐增强。在缓蚀剂浓度 1.00 g/L、温度为 20 ℃ 时, 甘桔冰梅片缓蚀率最高可达 84.90 %。

**关键词:** 镁合金; 缓蚀剂; 过期医疗药品; 电化学交流阻抗谱; 缓蚀行为

**中图分类号:** TG174.4      **文献标识码:** A

## Electrochemical study on corrosion inhibition of expired medical drug on magnesium alloy

Li Yuhuan<sup>1,2</sup>, Cao Xianlong<sup>1,2\*</sup>, Tian Weiwei<sup>1,2</sup>, Wan Tao<sup>1,2</sup>, Zhou Zhiyong<sup>1,2</sup>,  
Qiu Shuaishuai<sup>1,2</sup>, Jiang Hongfei<sup>1,2</sup>, Tang Kangfu<sup>1,2</sup>

(1. School of Metallurgy and Materials Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Nano/Micro Composite Materials and Devices, Chongqing 401331, China)

**Abstract:** In order to study the possibility of expired medical drugs as corrosion inhibitors for magnesium alloy, the effects of concentration of expired medical drugs Citrus Ice Plum Tablets (GJBMP), temperature and soaking time on the corrosion inhibition behavior of magnesium alloy AZ91D were studied by electrochemical testing technology. The results showed that GJBMP had corrosion inhibition effect on AZ91D magnesium alloy and belonged to the anodic corrosion inhibitor. Compared with the blank magnesium alloy, the corrosion potential of the magnesium alloy increased to nearly 100 mV, and the corrosion current density decreased from  $1.36 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> to  $1.06 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. The electrochemical impedance of magnesium alloy AZ91D increased first and then decreased with the increase of the

收稿日期: 2022-11-01

修回日期: 2022-11-18

作者简介: 李雨洹(1998—), 男, 硕士研究生, email: 1345257021@qq.com

\*通信作者: 曹献龙(1980—), 男, 博士, 教授, 主要从事腐蚀与防护研究。email: xianlong@cqust.edu.cn

基金项目: 重庆市教委科学技术研究项目(KJZD-K202101503); 重庆市自然科学基金面上项目(cstc2019jcyj-msxmX0188); 重庆科技学院研究生科技创新项目(YKJC2120205、YKJC2120204、YKJC2120228); 重庆科技学院大学生创新创业训练计划项目(2019015)

concentration of GJBMP, and the impedance decreased with the increase of temperature. With the extension of soaking time, the corrosion inhibition property was gradually enhanced. When the concentration of inhibitor was 1.00 g/L and the temperature was 20 °C, the highest inhibition efficiency can reach 84.90 %.

**Keywords:** magnesium alloy; corrosion inhibitor; expired medical drugs; electrochemical impedance spectroscopy; corrosion inhibition behavior

镁及其合金是最轻的有色金属结构材料,在汽车工业、电子产品和生物技术等领域有着广泛的应用前景<sup>[1]</sup>。但由于镁合金腐蚀电位较负、电化学活性高,在水中极易发生腐蚀,这严重限制了其广泛应用<sup>[2]</sup>。国内外的科学家针对提升镁及镁合金的耐腐蚀性方面进行了众多的探究工作。目前,提高镁及镁合金耐蚀性主要采用表面防护技术,如化学转化膜、阳极氧化、有机涂层、金属镀层、表面热喷涂、缓蚀剂等<sup>[3]</sup>。

缓蚀剂是一种行之有效的腐蚀防护方法<sup>[4]</sup>,在镁合金特定的应用体系中加入一定量的缓蚀剂可以有效阻滞其快速腐蚀。李凌杰等<sup>[5]</sup>研究了十二烷基苯磺酸在 3.5 wt.% 的 NaCl 腐蚀介质中对 AZ31 镁合金的吸附行为及缓蚀作用。此外,三-(2-乙基己基)磷酸铈也是 WE43 和 AZ31 镁合金的自愈合缓蚀剂,该缓蚀剂的保护作用与结构中的铈和有机磷的联合作用形成的保护性的化合物有关<sup>[6-8]</sup>。Yan L 等<sup>[9]</sup>研究了硅酸钠(SS)、海藻酸钠(SA)和钨酸钠(ST)对 AZ91D 镁合金在 3.5 wt.% NaCl 溶液中腐蚀行为的抑制作用。随着 SA 浓度的增加,缓蚀性能先增大后减小。当 SA 浓度为 0.03 mol/L 时,抑制率最高,达 98 %。SA 与其他沉积膜形成的吸附膜对提高 AZ91D 镁合金的耐蚀性具有协同作用。江珊等<sup>[10]</sup>研究了 AZ91D 镁合金在乙二醇溶液中加入苯并三氮唑、氟化钠、十二烷基苯磺酸钠、钼酸钠等几种缓蚀剂后的缓蚀作用。Lehr I L 等<sup>[11]</sup>通过引入  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Mo}_4$  和柠檬酸( $\text{H}_3\text{Cit}$ )于浸蚀溶液而提高了 AZ91D 镁合金的耐腐蚀性。杜盼盼等<sup>[12]</sup>研究了 AZ91D 镁合金在硫脲、十二烷基硫酸钠(SDS)、聚天冬氨酸(PASP)及其复配物在自来水中的缓蚀性能。刘瑶等<sup>[13]</sup>研究了木质素磺酸钠(SLS)在 3.5 wt.% NaCl 溶液中对镁合金 AZ91D 的腐蚀抑制作用。杨国升<sup>[14]</sup>分别将 5 种有机缓蚀剂分别加入 3.5 wt.% NaCl 溶液中,并研究每种有机缓蚀剂对

AZ31 镁合金的抑制作用。关景鑫<sup>[15]</sup>研究了在 1 g/L NaCl 介质中分别添加单一无机缓蚀剂碳酸钠、氯化钠、钼酸钠后 AZ91D 镁合金的腐蚀行为并研究了其缓蚀机理和缓蚀效果。这些缓蚀剂主要涉及桔皮提取物<sup>[16]</sup>、十二烷基苯磺酸<sup>[5]</sup>、硅酸钠、海藻酸钠和钨酸钠<sup>[17]</sup>、苯并三氮唑、钼酸钠、聚天冬氨酸<sup>[10]</sup>、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、三-(2-乙基己基)磷酸铈、硫脲、木质素磺酸钠、磷酸盐和铬酸盐等。这些缓蚀剂对生态环境普遍存在一定的负面作用,加之国内外环境法规的日趋严格,开发绿色环保的新型高效缓蚀剂成为该领域内的热点研究方向。

近年来,学者们发现大多数过期医疗药品具备作为有机缓蚀剂的结构特征<sup>[18]</sup>,它们的分子结构中具有含不饱和键且可形成大  $\pi$  键的芳香环,以及提供与金属原子相结合所需的孤对电子的 O、N、S、P 等电负性较大的杂原子<sup>[2]</sup>,并且它们可以通过物理或化学作用吸附于金属材料表面,从而达到缓蚀的目的。这些过期医疗药品具有来源广、无毒、环保等优点,有望替代传统的有毒副作用的缓蚀剂。据统计,我国目前每年至少可产生近 2 万吨过期药品<sup>[19]</sup>,充分利用这些过期药品作为金属腐蚀缓蚀剂,既能减少对环境的污染,同时也能降低这些过期药品的处置费用。近年来有多种医疗药品被尝试用于金属缓蚀剂的研究<sup>[20-22]</sup>,包括:青霉素、头孢、环丙沙星、四环素、链霉素、阿替洛尔等。如陈振宇等<sup>[19]</sup>通过控制丙硫氧嘧啶和茵三硫这两类过期药品的质量百分比,并使它们与二氧化碳缓蚀剂其他组分达成协同缓蚀作用,使得该缓蚀剂对二氧化碳的缓蚀效率有较大的提升。史玉璐等<sup>[23]</sup>通过失重法、电化学法、形貌分析等方法研究了两种酰胺醇类抗生素过期药在 20 % 醋酸中对 A3 钢的缓蚀和机理。结果表明:两种药物的缓蚀效率都是随着浓度的增加而提高,且氯霉素比甲砒霉素缓蚀效果好。这些医疗药品主要应用于低碳钢、不锈钢的腐蚀抑制,而针对镁合金的

研究则很少。如果能将类似的过期医疗药品应用于镁合金,则一方面减少了镁合金在特定工作环境下的腐蚀问题<sup>[24]</sup>,另一方面也拓展了过期医疗药品的应用范围,解决该类药品回收问题<sup>[25]</sup>。

中药甘桔冰梅片是一种用作疏风清热、利咽开音的常见中药,价格便宜且对环境友好。其主要成分为桔梗、薄荷、射干、蝉蜕、乌梅、冰片、甘草、青果;同时含有一定量的添加剂成分,包括微晶纤维素、二氧化硅、羧甲淀粉钠、硬脂酸镁、碳酸钙等。甘桔冰梅片组分中含有酚类化合物,由于羟基取代的高反应性和其吞噬自由基的能力,而具有抗氧化活性的潜力,同时组分中还含有长链羧基、羰基等官能团,所以该药品是潜在的有效缓蚀剂。由于甘桔冰梅片成分十分复杂,故不考虑提取药物中可能的有效缓蚀成分,以避免增加提取加工处理成本。基于此,本工作分别采用电化学阻抗法、极化曲线、开路电位等电化学方法对甘桔冰梅片在室温下0.10 mol/L NaCl溶液中对AZ91D的缓蚀行为和效果进行了研究,以确定该药品作为镁合金缓蚀剂的可能性。

## 1 实验

### 1.1 镁合金试样的准备

实验使用的样品全部为镁合金AZ91D(8.5 wt.% ~ 9.5 wt.% Al, 1 wt.% Zn, 0.3 wt.% Mn)。镁合金试样除电化学测试的工作面之外,其余面均采用环氧树脂密封。将保留的1.0 cm<sup>2</sup>的工作面使用碳化硅砂纸从400目逐级打磨至2000目,再经过抛光、纯净水洗、乙醇洗,最后将表面用冷风吹干后存储待用。

### 1.2 缓蚀剂溶液的配制

实验所用的缓蚀剂溶液是由化学纯的NaCl和过期的重庆华森制药有限公司生产的甘桔冰梅片(简称为GJBMP)以及纯水所配制的。缓蚀剂溶液具体配制过程为:先称量0.10 mol的NaCl放入已盛装大约500 mL纯水的1 L烧杯中,再将定量的经过精细研磨的GJBMP加入上述的烧杯中,并加入纯水至1 L的刻度线,最后使用磁力搅拌器搅拌5 min后,转入五口烧瓶中并置于恒温水浴加热锅中,待温度恒定后开始后续的测量。

### 1.3 电化学测试

本实验使用CHI600E辰华电化学工作站,采用AZ91D工作电极、铂棒辅助电极和含饱和氯化钾的

Ag/AgCl参比电极构成的经典三电极系统,开展在0.10 mol/L的NaCl溶液及上述含缓蚀剂的NaCl溶液中的电化学性能测试。

开路电位-时间曲线( $E_{ocp}-T$ )测试的测试持续时间为600 s,电位点的采集间隔为1 s。电化学阻抗谱(EIS)测试是在上述开路电位-时间曲线中获得的稳定开路电位基础上进行测量,测试频率为10<sup>-2</sup>~10<sup>6</sup> Hz,测试的交流幅值为10 mV。电化学阻抗谱拟合可借助电化学等效电路软件辅助,以获得等效拟合电路及相应的电化学拟合参数表。Tafel极化曲线(Tafel Plot)测试的电位扫描范围为-0.3~1.0 V(相对于稳定开路电位),扫描速率为1 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 开路电位-时间变化曲线

图1为镁合金AZ91D在20℃下含/不含1.00 g/L GJBMP缓蚀剂的0.10 mol/L NaCl溶液中开路电位随时间变化曲线。由图1可知,AZ91D镁合金在两种溶液中浸泡10 min的过程中自腐蚀变化曲线大致相同,即AZ91D在浸入腐蚀介质初期,其开路电位迅速正向移动,达到一定电位值后电位出现突降向负向移动,在之后的浸泡过程中,开路电位在一定的范围内波动,最后稳定在某个值,含缓蚀剂时镁合金的电位要稍高于不含缓蚀剂时的电位值。

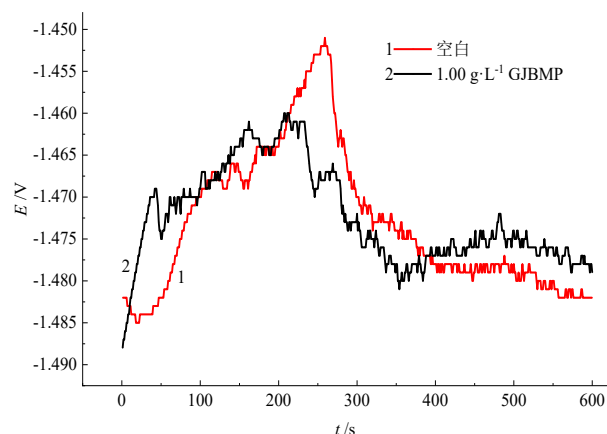


图1 在含/不含GJBMP缓蚀剂溶液中样品的开路电位曲线  
Fig.1 Open circuit potential curves of samples in the solution with/without GJBMP

一般情况下,开路电位的正移意味着体系保护性或钝化性增强以及腐蚀倾向的减弱,且有机缓蚀剂一般是通过吸附机理而产生作用。当AZ91D浸入0.10 mol/L NaCl空白溶液时,镁合金迅速与水反



应生成了  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  腐蚀产物膜,该膜进一步覆盖了自然暴露所生成的氧化膜,促进了对镁合金的短暂保护,而此时氯离子的作用未凸显,这导致其电位正移。而随着氯离子不断吸附于这层膜的表面,由于其超强的渗透性和腐蚀性<sup>[26]</sup>,逐渐渗透到了镁合金基体表面,进而导致后期电位负移,直到氯离子吸附覆盖到了整个表面后,电位逐渐趋于稳定。当 NaCl 溶液中有 GJBMP 缓蚀剂存在时,缓蚀剂也会吸附在镁合金表面的氧化膜上共同对镁合金基体产生保护作用,但在浸入溶液初期,缓蚀剂分子还难以与氯离子竞争,最终使得其电位与不含缓蚀剂的情况接近<sup>[27-28]</sup>。但是随着时间的延长,缓蚀剂逐渐覆盖基体表面,最终形成相对比较完整的膜层,可以抑制氯离子的作用,这促使此时镁合金电位趋于稳定且比不含缓蚀剂时的电位值要略正。

## 2.2 Tafel 极化曲线

镁合金 AZ91D 在含/不含 GJBMP 缓蚀剂的 0.10 mol/L 的 NaCl 溶液中的极化曲线如图 2 所示,测试温度 20 °C,浸泡时间 10 min。该曲线的电化学拟合参数如表 1 所示。

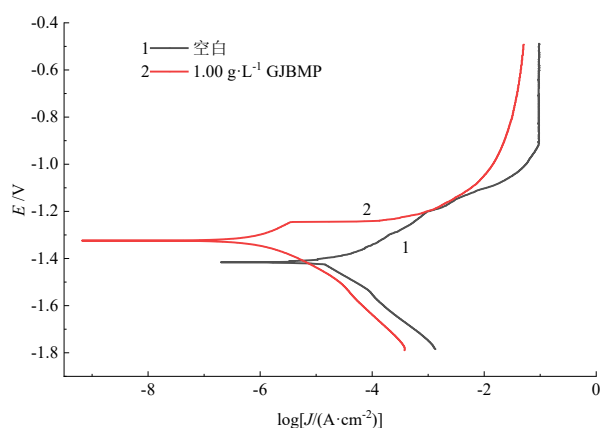


图2 在含/不含 GJBMP 缓蚀剂溶液中样品的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of samples in the solution with/without GJBMP

表1 在含/不含 GJBMP 缓蚀剂溶液中样品的极化曲线的电化学拟合参数

Tab.1 Electrochemical parameters of polarization curves of samples in the solution with/without GJBMP

浓度/ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$B_{\text{a}}/(\text{V}\cdot\text{dec}^{-1})$	$B_{\text{k}}/(\text{V}\cdot\text{dec}^{-1})$
空白	-1.41	$1.36\times 10^{-5}$	0.13	-0.15
1.00	-1.32	$1.06\times 10^{-6}$	0.02	-0.12

由图 2 可以看出,当添加缓蚀剂时,极化曲线的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  值明显正移,且腐蚀电流密度显著下降,腐蚀电流密度值相比于空白溶液从  $1.36\times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  减少至  $1.06\times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ,极化曲线的阳极支改变显著而阴极支则变化不大。这正是符合阳极型缓蚀剂能增加阳极极化,减慢阳极过程,对阴极过程没有明显作用,从而使腐蚀电位正移的特征<sup>[29]</sup>。由此可推测甘桔冰梅片对于 AZ91D 在 0.10 mol/L 的 NaCl 溶液中表现为阳极型缓蚀剂。从图 2 中还可得出, AZ91D 镁合金在不含缓蚀剂的 0.10 mol/L 的 NaCl 溶液中发生了活化溶解,镁合金在被腐蚀的时候具有负差数效应,因此 Tafel 曲线上并没有出现典型的活化-钝化转变区、钝化区及过钝化区等特征。这主要是因为镁合金的表面膜在腐蚀介质中没有保护作用,当腐蚀电位甚至低于自腐蚀电位时,镁合金表面膜就已经被破坏。因此在阳极极化时,对阳极电流几乎没有阻滞作用,表明了 AZ91D 镁合金在含氯离子空白溶液中很容易被腐蚀。当甘桔冰梅片加入后,对 Tafel 曲线的阴极支没有产生明显的影响,与空白溶液中的 Tafel 曲线阴极支几乎平行,说明甘桔冰梅片的加入并没有影响镁合金的阴极析氢控制步骤以及质子交换反应,但体系的腐蚀电流密度减小了近一个数量级。所以,甘桔冰梅片对于在 0.10 mol/L 的 NaCl 溶液中镁合金 AZ91D 的腐蚀是一种有效的阳极型缓蚀剂。这种阳极缓蚀作用可能与甘桔冰梅片的分子结构有关系。其分子结构中具有羟基 ( $-\text{OH}$ )、羧基 ( $-\text{COOH}$ )、羰基 ( $-\text{C}=\text{O}-$ ) 等极性官能团,同时具有大  $\pi$  键芳香环,这些结构可提供与镁金属原子键合所需的孤对电子,形成吸附中心,吸附于镁金属表面活性点,形成以 O 原子为中心的极性基团和由 C、H 原子构成的非极性基团组成的有效缓蚀特征结构,达到缓蚀的目的。当然,甘桔冰梅片成分复杂,所涉成分的不同基团之间可能也存在互相作用,进而影响缓蚀效果,但该作用过程可能更为复杂。

## 2.3 电化学阻抗谱

### 2.3.1 浸泡时间对 AZ91D 镁合金缓蚀性能的影响

由于 GJBMP 的加入,会干扰 ZA91D 镁合金与 NaCl 溶液 (0.10 mol/L) 界面处发生的电化学过程。利用电化学阻抗谱测试技术可以深入研究这种扰动引起的影响,从而进一步探索缓蚀剂的缓蚀机理<sup>[30]</sup>。电化学阻抗谱的横轴表示实部阻抗值,纵轴

表示虚部阻抗值。阻抗的实部与虚部分别由  $Z'$  和  $-Z''$  表示。容抗弧的直径可以反映缓蚀剂对镁合金的缓蚀性能,一般来讲容抗弧的直径越大,其阻抗值越高,意味着缓蚀性能越好。

图 3 和图 4 分别为 AZ91D 镁合金在 20 °C 含 1.00 g/L GJBMP 的 0.10 mol/L NaCl 溶液中不同浸泡时间(60、120、180、240 min)后的 Nyquist 图和 Bode 图。由图 3 和图 4 可见, AZ91D 镁合金试样随着浸泡时间的延长, AZ91D 镁合金试样的耐蚀性能也在逐渐增加,在浸泡 4 h 后试样的耐蚀性能没有明显增强,而是与浸泡 3 h 后的数值相当。这说明随着时间的延长,甘桔冰梅片对镁合金表面不断地进行覆盖,表面膜的完整度不断地增加,阻碍了  $\text{Cl}^-$  侵蚀性介质的进入,同时 3 h 后镁合金耐蚀性能没有明显的改变,说明 3 h 后稳定完整的膜层已在镁合金试样表面形成。

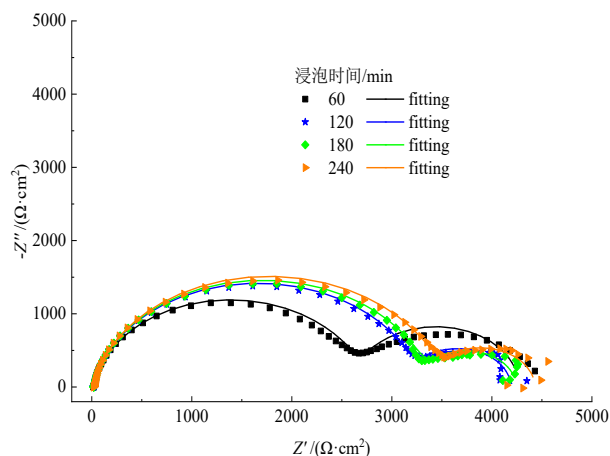
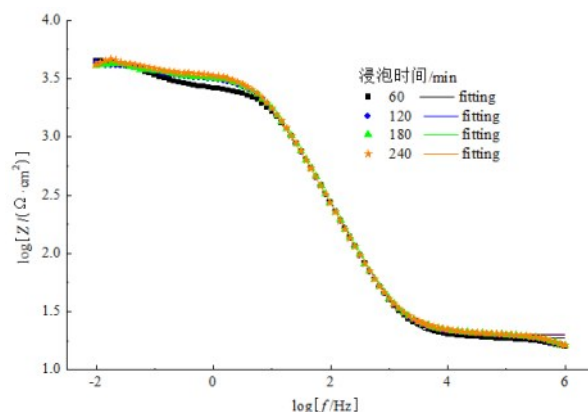


图 3 在 GJBMP 缓蚀剂溶液中浸泡不同时间后样品的 Nyquist 图

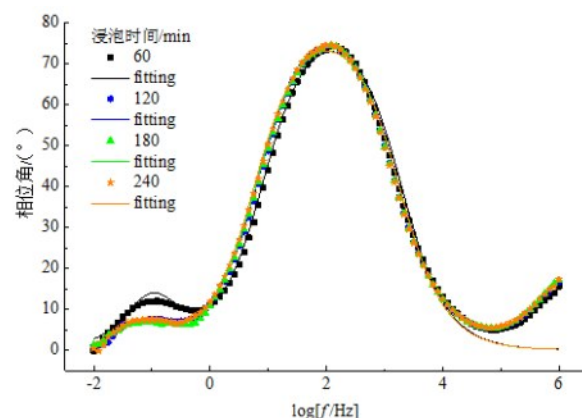
Fig.3 Nyquist diagrams of samples immersed in GJBMP-containing solution for different time

### 2.3.2 GJBMP 浓度对 AZ91D 镁合金缓蚀性能的影响

图 5 和图 6 分别为 AZ91D 镁合金在 20 °C 含不同浓度(0、0.85、1.00、1.15、1.20 g/L)的 GJBMP 的 0.10 mol/L NaCl 中浸泡 240 min 后的 Nyquist 图和 Bode 图。在添加了 GJBMP 缓蚀剂的 0.10 mol/L NaCl 溶液中, AZ91D 镁合金试样的电化学阻抗谱中包含一个高频容抗弧和一个低频感抗弧(图 5 和 6)。低频感抗弧的出现主要是由局部腐蚀较快,大量析氢或腐蚀产物膜脱落等造成<sup>[31]</sup>。



(a) 阻抗幅值图



(b) 相位角图

图 4 在 GJBMP 缓蚀剂溶液中浸泡不同时间后样品的 Bode 图

Fig.4 Bode diagrams of samples immersed in GJBMP-containing solution for different time

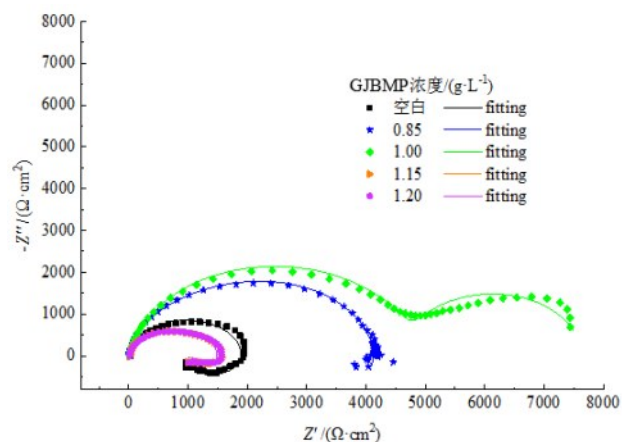


图 5 在不同浓度 GJBMP 溶液中浸泡后样品的 Nyquist 图

Fig.5 Nyquist diagrams of samples immersed in the solution with different concentrations of GJBMP

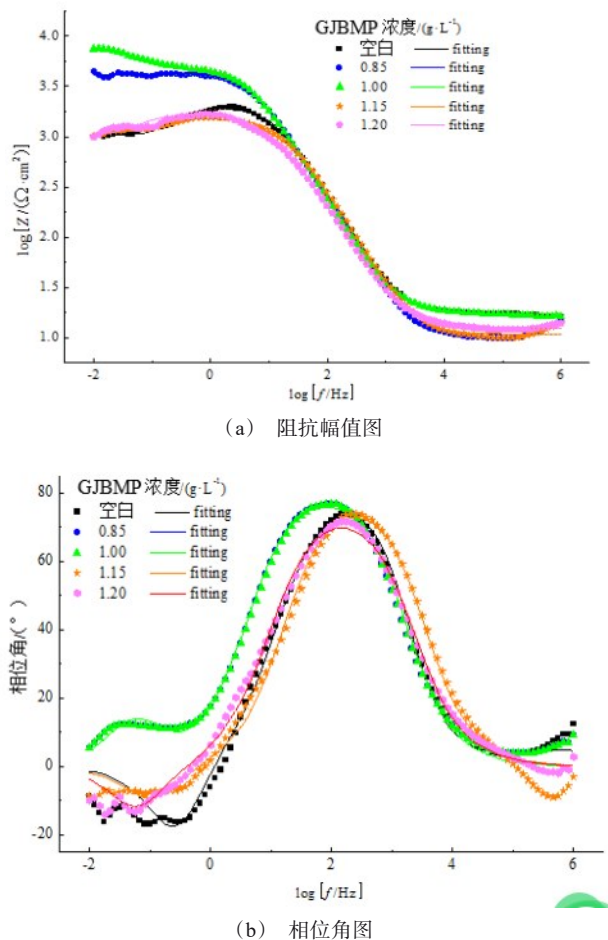


图6 在不同浓度 GJBMP 溶液中浸泡后样品的 Bode 图  
Fig.6 Bode diagrams of samples immersed in the solution with different concentrations of GJBMP

在 0.10 mol/L NaCl 溶液中添加的 GJBMP 缓蚀剂的浓度达到 0.85 g/L 时, AZ91D 镁合金试样的电化学阻抗谱具有三个时间常数, 由一个高频区域的容抗弧、一个中频区域的容抗弧和一个低频区域的感抗弧所构成, 这说明在此浓度下, 镁合金表面开始形成有机吸附膜层, 但膜层不完整且可能出现少量腐蚀。当 GJBMP 的浓度达到 1.00 g/L 时, 感抗弧消失, 而只存在两个容抗弧, 说明 GJBMP 缓蚀剂膜层完整地覆盖了 AZ91D 镁合金表面, 体系不再存在明显的腐蚀现象<sup>[23]</sup>。当缓蚀剂浓度大于 1 g/L 时, Nyquist 图出现了十分明显的低频感抗信息, 低频感抗的出现一般代表着吸附膜层或腐蚀产物膜脱落、基体发生点蚀等, 这可能是因为药品缓蚀剂浓度达到某极限值时, 某一成分的负面效果凸显而不可忽视,

或者不同成分之间的相互作用发生了改变而使膜层局部破坏。无论是何种原因, 膜层的局部脱落或基体点蚀的发生都意味着镁合金表面可能形成了大阴极小阳极的状态<sup>[32]</sup>, 从而进一步加速了镁合金的腐蚀, 导致引入更高浓度的缓蚀剂时, 缓蚀效果反而低于没有缓蚀剂的情况。

为了对 GJBMP 的缓蚀效率进行定量分析, 采用图 7 所示等效电路对图 5 进行拟合, 其中浓度为 0、1.15 g/L 和 1.20 g/L 对应图 7(a) 等效电路, 0.85 g/L 对应图 7(b) 等效电路, 1.00 g/L 对应图 7(c) 等效电路。 $R_s$  是溶液电阻;  $CPE_{fi}$  是常相位角元件, 代表膜层电容,  $n$  代表弥散因子;  $R_{fi}$  代表膜层电阻;  $CPE_{dl}$  代表双电层电容,  $R_{ct}$  代表电荷转移电阻,  $R_L$  代表电感电阻,  $L$  代表感抗,  $\eta$  代表缓蚀效率。电化学阻抗谱拟合参数见表 2。其中, GJBMP 对镁合金的缓蚀效率根据电化学阻抗进行计算, 具体计算如(1)所示。

$$\eta = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $R_p$  和  $R_p^0$  分别为空白(不添加缓蚀剂)和含有缓蚀剂的 3.5 % NaCl 溶液的极化电阻。

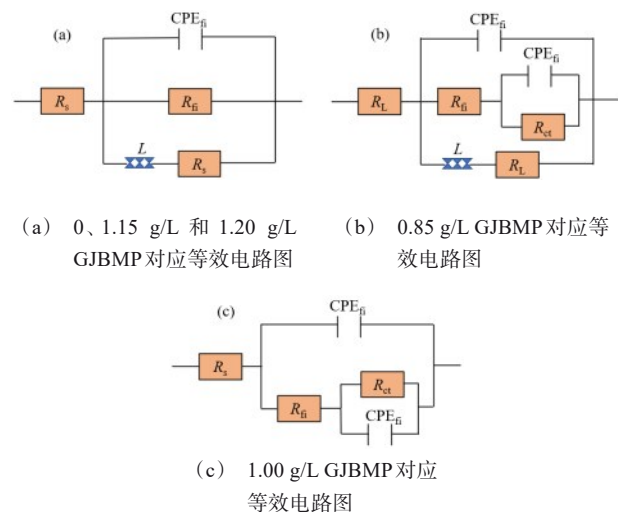


图7 在不同浓度 GJBMP 溶液中浸泡后样品的 EIS 等效电路图

Fig.7 Equivalent electric circuits of EIS of samples immersed in the solution with different concentrations of GJBMP

从表 2 中数据可以看出, 随着 GJBMP 含量由 0、0.85 g/L、1.00 g/L 逐渐增加, 其对镁合金的缓蚀效率  $\eta$  也逐渐增加, 其中当 GJBMP 浓度为 1.00 g/L 时缓

蚀率达到最大值 84.90 %。对应的极化电阻  $R_p$  也在逐渐增加,说明镁原子变成镁离子的阻力在不断增大,镁合金 AZ91D 的腐蚀过程被抑制。当 GJBMP

的浓度增加到 1.15 g/L、1.20 g/L 时,极化电阻  $R_p$  比空白组极化电阻  $R_p$  更小,说明在此浓度下缓蚀剂反而促进了镁合金在 NaCl 溶液中的腐蚀。

表 2 在不同浓度 GJBMP 溶液中浸泡后样品的 EIS 拟合结果

Tab.2 EIS fitting results of samples immersed in the solution with different concentrations of GJBMP

$C/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{\text{dl}}/(\text{10}^{-6}\Omega^{-1}\cdot\text{s}^{-n}\cdot\text{cm}^{-2})$	$n$	$R_{\text{f}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{\text{dl}}/(\text{10}^{-5}\Omega^{-1}\cdot\text{s}^{-n}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_{\text{ct}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$L/H$	$R_{\text{L}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\eta/\%$
空白	17.12	9.63	0.92	1956	—	—	626	803	1152	0
0.85	10.89	8.01	0.96	3061	2.56	1060	721	0.01	4121	72
1.00	17.31	11.3	0.92	4879	130	2731	—	—	7610	84
1.15	10.84	11.1	0.90	1482	—	—	652	408	1073	—
1.20	12.55	17.0	0.88	1631	—	—	1898	520	1110	—

### 2.3.3 温度对 GJBMP 缓蚀剂性能的影响

图 8 和图 9 分别是 AZ91D 镁合金在不同温度 (20、30、40、50 °C) 的 1.00 g/L GJBMP 溶液中浸泡 120 min 的 Nyquist 图和 Bode 图。

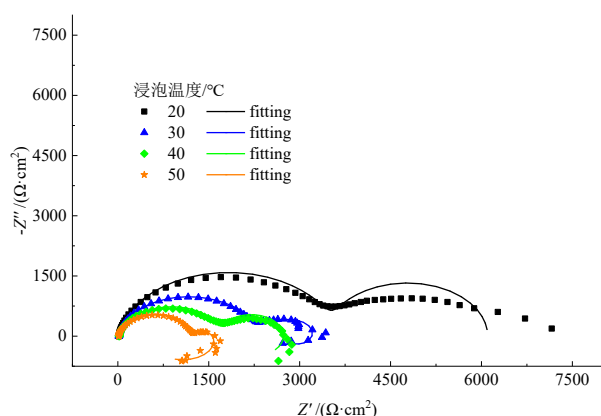
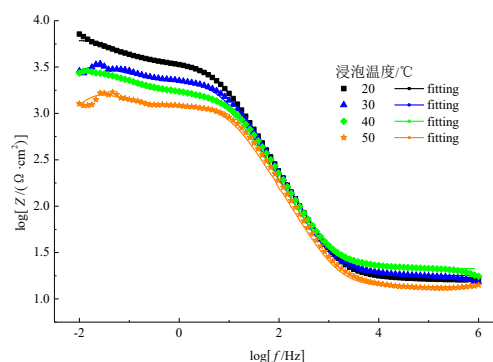


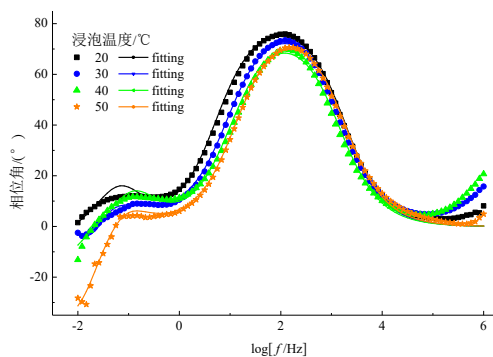
图 8 在不同温度 GJBMP 溶液中浸泡后样品的 Nyquist 图  
Fig.8 Nyquist diagrams of samples immersed in GJBMP-containing solution at different temperatures

由图 8 可以看出,20 °C 时其阻抗谱表现为高频区的容抗弧和低频区的容抗弧,30 °C、40 °C、50 °C 都表现出感抗部分。容抗弧半径大小表示了腐蚀阻力的大小,图 8 中 20 °C 时的高频容抗弧半径大,说明此温度下 GJBMP 的缓蚀效果较好。这是由于 AZ91D 镁合金表面与 GJBMP 之间形成的吸附层和 AZ91D 表面的氧化层共同起到了良好的缓蚀效果。低频部分感抗弧与电极表面吸附物质的弛豫过程有关<sup>[33-34]</sup>,低频部分表示了缓蚀剂的脱附作用。随着温度的升高,高频容抗弧半径越来越小,其腐蚀速度越来越快<sup>[35]</sup>。说明随着温度的升高,AZ91D 表面吸

附的缓蚀膜层越来越薄,其缓蚀效果逐渐降低。



(a) 阻抗幅值图



(b) 相位角图

图 9 在不同温度 GJBMP 溶液中浸泡后样品的 Bode 图  
Fig.9 Bode diagrams of samples immersed in GJBMP-containing solution at different temperatures

图 9(a) 为 Bode 阻抗模值图,可以看出随着温度的升高,最低频率阻抗模值逐渐减小,意味着体系的耐蚀性有所降低,缓蚀剂的缓蚀作用减弱;图 9(b)



为相位角图,由图可知随温度的升高,相位角峰向高频方向移动,表明随温度的升高,溶液体系对镁合金的缓蚀作用逐渐减弱<sup>[36]</sup>。

通过等效电路图 7(b)对体系进行拟合,以进一步研究温度影响下的电化学阻抗谱。AZ91D 在不同温度时含 1.00 g/L GJBMP 的 NaCl 溶液中 EIS 的拟合结果如表 3 所示。从拟合后的数据中可看出,温度的变化会使缓蚀剂的作用发生改变,随温度的升高,交流阻抗值逐渐减小,电荷转移电阻减小,缓

蚀效果变差,这可能是因为随着温度的增加导致镁合金表面缓蚀剂吸附能力下降,吸附膜层开始逐渐脱落,氯离子更易穿过缓蚀膜层使得基体发生腐蚀,使得缓蚀效果降低。同时,也可能是由于温度升高,氯离子具有更高的能量穿透镁合金表面所形成的完整的吸附膜<sup>[33, 36]</sup>。最终可以得出, AZ91D 在 1.00 g/L GJBMP 溶液中随温度的升高,腐蚀逐渐增强,即 GJBMP 的缓蚀效果逐渐降低。

表 3 在不同温度 GJBMP 溶液中浸泡后样品的 EIS 拟合结果

Tab.3 EIS Fitting results of samples immersed in GJBMP-containing solution at different temperatures

$T/^{\circ}\text{C}$	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{\text{dl}}/$ $(10^{-5}\Omega^{-1}\cdot\text{s}^{-n}\cdot\text{cm}^{-2})$	$n$	$R_{\text{dl}}/$ $(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{\text{dl}}/$ $(10^{-3}\Omega^{-1}\cdot\text{s}^{-n}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_{\text{ct}}/$ $(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$L/$ $[(\text{H})\times 10^4]$	$R_{\text{t}}/$ $(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
20	16.53	1.14	0.92	3599	1.12	—	—	2461
30	17.88	1.19	0.91	2162	1.94	0.42	0.88	670
40	21.30	1.39	0.89	1727	1.56	—	3.13	989
50	13.56	1.54	0.90	472	0.68	2062	1.44	1189

### 3 结论

(1)甘桔冰梅片对于 AZ91D 具有缓蚀作用,且表现为阳极型缓蚀剂。甘桔冰梅片的分子结构中具有羟基、羧基、羰基等官能团以及大  $\pi$  键芳香环,可提供与镁金属原子键合所需的孤对电子,形成吸附中心,吸附于镁金属表面活性点,形成以 O 原子为中心的极性基团和由 C、H 原子构成的非极性基团组成的有效缓蚀特征结构,进而达到缓蚀的目的。

(2)甘桔冰梅片浓度的改变对 AZ91D 镁合金的缓蚀效果影响较大。随着甘桔冰梅片浓度增加, AZ91D 镁合金的交流阻抗值先增加后降低。在缓蚀剂浓度为 1.00 g/L、温度为 20  $^{\circ}\text{C}$  时,缓蚀率最高可达 84.90 %。

(3)温度对甘桔冰梅片缓蚀作用有显著影响。当温度从 20  $^{\circ}\text{C}$  升高到 50  $^{\circ}\text{C}$  的过程中,甘桔冰梅片对 AZ91D 镁合金的缓蚀作用逐渐减弱。

### 参考文献

- [1] 刘静安,徐河. 镁合金材料的应用及其加工技术的发展[J]. 轻合金加工技术, 2007(8): 1-5.
- [2] 邹云,王洋洋,刘影,等. 镁合金缓蚀剂的研究进展[J]. 电镀与环保, 2014, 34(4): 1-4.
- [3] 张津,孙智富,汪崧扬,等. 镁合金表面热喷铝工艺及防腐性研究[J]. 表面技术, 2003, 32(3): 8-9.
- [4] 郑家桑,黄魁元. 缓蚀剂科技发展历程的回顾与展望[J]. 材料保护, 2000, 33(5): 11-15.
- [5] 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(7): 1332-1336.
- [6] Calado L M, Taryba M G, Morozov Y, et al. Cerium phosphate-based inhibitor for smart corrosion protection of WE43 magnesium alloy[J]. Electrochimica Acta, 2021, 365: 137368.
- [7] Calado L M, Taryba M G, Morozov Y, et al. Novel smart and self-healing cerium phosphate-based corrosion inhibitor for AZ31 magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2020, 170: 108648.
- [8] Feng Z, Hurley B, Zhu M, et al. Corrosion inhibition of AZ31 Mg alloy by aqueous selenite ( $\text{SeO}_3^{2-}$ )[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(14): 520-529.
- [9] Yan L, Zhi X B, Yong L, et al. Influence of sodium alginate inhibitor addition on the corrosion protection performance of AZ91D magnesium alloy in NaCl solution[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2017, 64(5): 486-491.
- [10] 江珊,熊金平,左禹. 乙二醇溶液中 AZ91D 镁合金的缓蚀剂[J]. 材料保护, 2011, 44(7): 22-25.
- [11] Lehr I L, Saidman S B. Corrosion protection of AZ91D magnesium alloy by a cerium-molybdenum coating-The effect of citric acid as an additive[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2018, 6(4): 356-365.



- [12] 杜盼盼, 何蕊, 邵佳慧, 等. 电化学法研究自来水中几种缓蚀剂及其复配物对AZ91D镁合金的缓蚀作用[J]. 河北省科学院学报, 2011, 28(4): 22-25.
- [13] 刘瑶, 卢朝霞, 郑萌. 木质素磺酸钠对镁合金AZ91D的缓蚀作用及其机理研究[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(5): 359-365.
- [14] 杨国卉. NaCl溶液中AZ31镁合金缓蚀剂的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- [15] 关景鑫. 镁合金在缓蚀剂中的腐蚀行为[D]. 长春: 长春工业大学, 2014.
- [16] 李洁, 曹献龙, 戴崧乾, 等. 镁合金表面锆钛硅烷复合膜层的制备及耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2018, 47(10): 216-223.
- [17] Saei E, Ramezanzadeh B, Amini R, et al. Effects of combined organic and inorganic corrosion inhibitors on the nanostructure cerium based conversion coating performance on AZ31 magnesium alloy: Morphological and corrosion studies[J]. Corrosion Science, 2017, 127: 186-200.
- [18] 吴攸, 王姿文, 史玉璐, 等. 过期药乙酰螺旋霉素在醋酸介质中对Q235钢腐蚀行为的影响[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2017, 26(1): 13-18.
- [19] 陈振宇, 岑宏宇, 邱于兵, 等. 基于过期医疗药品的二氧化碳缓蚀剂及其制备方法与应用[P]. 中国: CN107620070A, 2018-06-29.
- [20] 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(1): 47-51.
- [21] 王丽, 顾威, 郭荣, 等. 环保型无机缓蚀剂对AZ91D镁合金的缓蚀效果[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(4): 18-22.
- [22] 刘瑶, 卢朝霞, 郑萌. 木质素磺酸钠对镁合金AZ91D的缓蚀作用及其机理研究[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(5): 359-365.
- [23] 史玉璐, 白玮, 王姿文, 等. 两种酰胺醇类抗生素过期药在20%醋酸中对A3钢的缓蚀效果和机理[J]. 材料保护, 2018, 51(2): 26-30.
- [24] 王霞, 任帅飞, 张代雄, 等. 豆粕提取物在盐酸中对Q235钢的缓蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019(3): 267-273.
- [25] 赵振宇, 纪晔. 过期药品处置的制度设计[J]. 中国药事, 2011, 25(1): 12-15.
- [26] 戴彦. AZ91D镁合金缓蚀剂及纳米复合镀研究[D]. 重庆: 西南大学, 2011.
- [27] 彦玲, 吴彬, 盛睿, 等. 过期药品回收立法势在必行[J]. 中国药事, 2007, 21(6): 377-380.
- [28] 干荣富. 美国医院药房和社会药房运作模式给我们的启示[J]. 中国医药工业杂志, 2008, 39(1): 65-68.
- [29] 姚志明. 镁合金绿色缓蚀剂及其缓蚀机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
- [30] 高慧. 适用于镁合金的高效缓蚀剂的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2011.
- [31] 张鉴清. 电化学测试技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [32] 孙萍, 徐慧, 黄艳红, 等. 桔梗化学成分的提取方法和药理作用概述[J]. 中国酿造, 2022, 41(9): 18-23.
- [33] 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): 3714-3724.
- [34] Song G L. Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete[J]. Cement Concrete Research, 2000, 30(11): 1723-1730.
- [35] 范付军, 巴志新, 刘昊, 等. 复合缓蚀剂中海藻酸钠对AZ91D镁合金缓蚀作用的影响[J]. 热加工工艺, 2016(24): 133-137.
- [36] 周娜. NaCl溶液中AZ31镁合金缓蚀剂的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2014.