

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.11.014

环保缓蚀剂在金属管材中的应用研究进展

唐晓军*

(重庆工业职业技术学院 建筑工程学院, 重庆 401120)

摘要: 金属腐蚀问题一直是工业领域中难以彻底解决的问题,而传统缓蚀剂的毒副作用又会对环境和健康造成巨大隐患,这就为环保缓蚀剂的发展带来了新的机遇。本文综述了金属管材腐蚀的类型和成因、腐蚀防治措施、环保缓蚀剂作用机理及其在金属管材中的应用现状,对比了植物提取物缓蚀剂、生物聚合物缓蚀剂、离子液体缓蚀剂等环保缓蚀剂的技术优势和短板,总结了不同类型环保缓蚀剂的作用效果及适用条件,并对环保缓蚀剂未来的发展方向进行了展望。

关键词: 工业领域;金属腐蚀;功能失效;缓蚀剂

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A

Application research progress of environmentally friendly corrosion inhibitors in metal pipes

Tang Xiaojun*

(School of Civil Engineering, Chongqing Industry Polytechnic College, Chongqing 401120, China)

Abstract: The problem of metal corrosion has always been a difficult problem to completely solve in the industrial field, and the toxic side effects of traditional corrosion inhibitors can pose huge risks to the environment and health, which brings new opportunities for the development of environmentally friendly corrosion inhibitors. For this reason, the types and causes of corrosion in metal pipes, corrosion prevention and control measures, mechanism of action of environmental corrosion inhibitors, and their application status in metal pipes were reviewed in this paper. The technical advantages and shortcomings of environmental corrosion inhibitors such as plant extract corrosion inhibitors, biopolymer corrosion inhibitors and ionic liquid corrosion inhibitors were compared. The effects and applicable conditions of different types of environmental corrosion inhibitors were summarized, and their future development trends were prospected.

Keywords: industrial sector; metal corrosion; functional failure; corrosion inhibitors

金属管材的应用遍布于能源、建筑、化工、食品、交通、农业等领域,这归结于碳钢、合金等金属材料所具备的良好可塑性、易加工性以及优异的力学性能^[1-3]。但在自然条件下,这类金属材料往往会与周围环境中的腐蚀介质发生反应,从而使其化学性质

发生改变,导致大量的金属成分随腐蚀介质一同剥落。如若不及时采取有效的解决措施,酸性介质对钢结构材料的侵蚀将可能导致管道破裂、泄漏等问题,甚至可能带来巨大的经济损失和生命安全隐患。因此,为减少金属腐蚀所造成的损失,经过科研

收稿日期: 2023-06-26

修回日期: 2023-08-25

*通信作者: 唐晓军(1979—),男,硕士,高级工程师, email: Tangxj7788@163.com

基金项目: 重庆市教育委员会科学技术研究项目 KJQN202203224

人员大量的实验研究,陆续发展出了以电镀、防腐涂层、添加缓蚀剂等方式进行的金属防腐方法^[4]。其中缓蚀剂由于具有化学键丰富、溶解性好、安全环保、能耗低等特点,是目前主流的金属防腐手段之一^[5-6]。常规金属缓蚀剂多采用对自然环境和健康存在严重威胁的化学助剂,因此该领域未来的发展走向将更集中于对环保型金属缓蚀剂的开发。为此,本文综述了金属管材腐蚀的类型及成因、环保型缓蚀剂作用机理以及环保型缓蚀剂在金属管材中的应用现状,总结分析了各类缓蚀剂的技术优势和短板,并对其未来的发展走向进行了展望。

1 金属管材腐蚀类型及成因分析

1.1 腐蚀类型

(1) 化学腐蚀

化学腐蚀是指金属与非电解质直接发生化学反应而引起的金属腐蚀。腐蚀过程是一种氧化和还原的纯化学反应,即腐蚀介质直接同金属表面的原子相互作用而形成腐蚀产物。反应进行过程中没有电流产生,其过程符合化学动力学规律^[7]。

(2) 电化学腐蚀

电化学腐蚀是一种金属在电化学反应的作用下发生腐蚀的过程。电化学腐蚀过程中涉及到电化学电池的形成,其中金属表面的不同区域分别充当了阳极(腐蚀区域)和阴极(相对不腐蚀的区域)。在电解质存在的环境中,电子和离子的流动会引发腐蚀反应。

(3) 物理腐蚀

物理腐蚀,也称为机械腐蚀,是一种通过物理力量作用在金属表面上引起的腐蚀形式。与化学腐蚀不同,物理腐蚀不涉及化学反应,而是由于外部力量或运动引起的磨损、疲劳或其他形式的损害。物理腐蚀通常是由外部环境和应力因素引起的,而不涉及金属与环境中的化学反应。

(4) 生物腐蚀

生物腐蚀是一种由生物体引起的金属腐蚀现象。这种腐蚀通常涉及微生物、植物或动物,它们在金属表面生长或活动(代谢产生酸性物质,或形成能促进电化学反应的生物膜等方式),引发了一系列与化学、生物和环境因素相互作用的过程。生物腐蚀不仅可以降低金属的性能和寿命,还可能对工业和基础设施造成损害。

1.2 腐蚀因素分析及防治措施

(1) 腐蚀因素分析

金属化学腐蚀受到多种因素的影响,主要有金属的本体性质、物理/化学(环境)腐蚀因素。在本体性质方面,不同的金属对腐蚀的敏感性不同,如Au、Pt等贵金属能表现出较高的抗腐蚀性,而Fe、Al等金属则更容易腐蚀,但铝材、不锈钢等金属会在表面形成钝化层,作为防止金属进一步腐蚀的屏障;而在化学腐蚀因素方面,当两种不同的金属接触并存在电位差时,则会发生电偶腐蚀导致阳极端腐蚀加剧,且水分、pH、温度、湿度、氧气、腐蚀剂(硫化物、氯化物、盐、酸、碱等)的存在同样会因化学作用而加速金属腐蚀;在物理腐蚀因素方面,主要受金属表面积和应力作用,金属暴露在腐蚀性环境中的表面积越大,或处于机械应力或应变条件下,腐蚀速度越快^[8]。

(2) 防治措施

在金属腐蚀防治方面,当前可从如下几点进行改善:1)改变金属本性或结构:这包括使用不易腐蚀的金属,或通过混合不同种类的金属制成合金替代易腐蚀的金属,以此改变金属的物理和化学性质,从而增加其抵抗腐蚀的能力,如使用不锈钢合金、铝合金、钛合金、镍基合金及铜镍合金等;2)保护层法:创建一个耐蚀性强的保护层,阻隔金属与环境的直接接触,从而减缓或阻止腐蚀。常见的保护层方法包括涂层、涂漆、镀层等;3)缓蚀剂法:这是通过在金属表面施加一层缓慢腐蚀的化学物质,来保护金属表面。这些化学物质可以与金属表面反应,形成一层保护性的物质,阻止进一步腐蚀;4)电化学方法:这包括阳极保护和阴极保护。阳极保护是通过将金属表面变成阳极,从而牺牲金属,以保护更重要的金属部分。阴极保护则是通过在金属表面提供电子,使其成为阴极,从而减缓腐蚀。

为了防止或减轻金属管材的腐蚀,重要的是要考虑这些因素并采取适当的措施。这些方法的选择取决于金属类型、使用环境以及具体需求。通常,多种方法可能会结合使用,以最大限度地减少金属腐蚀对设施、设备的影响。

2 环保缓蚀剂的主要作用机制

2.1 抑制电化学反应

许多环保缓蚀剂会在金属表面生成一个致密的氧化物层,阻隔金属与腐蚀性环境的接触。同时,这

类缓蚀剂能有效抑制金属腐蚀过程中的阳极反应,通过牺牲自身,以保护金属不受腐蚀。此外,这类缓蚀剂可在金属表面释放出电子,将金属表面转化为电子供体,这些电子可以干扰腐蚀反应的进行,从而降低金属的腐蚀速率。例如,Hameed R 等^[9]探究了菠菜提取物(SPINOLE)对碳钢腐蚀过程的影响,发现 SPINOLE 主要起到阳极抑制剂的作用,当缓蚀剂分子释放至腐蚀性介质中时,阴极反应会延迟,从而导致开路电位出现负移。

2.2 形成复杂络合物

一些含有机酸、多酚类的植物提取物缓蚀剂能与参与腐蚀过程的金属离子发生配位作用,形成稳定的络合物。这些络合物通常不易溶于水,因此金属离子的溶解度降低。这就减少了环境中可供腐蚀反应的金属离子的数量。此外,这些络合剂可以提供额外的电子,减缓金属的氧化过程,进而降低腐蚀的电化学反应速率。此类缓蚀剂尤其适用于铜、铁等易与有机化合物形成络合物的金属。例如:Has-sannejad H 等^[10]于室温下对葵花籽壳提取物在 1 mol/L HCl 溶液中进行 72 h 的 UV-vis 分析,发现其吸光度峰值随加量的提升迅速降低,这归结于葵花籽壳提取物的官能团与碳钢表面金属离子之间反应形成络合物所致,进而有效降低了碳钢与腐蚀介质间的有效接触面,使得金属表面电荷和离子转移量减少。

2.3 成膜作用

环保缓蚀剂的成膜作用主要包括以下几种类型:1)物理吸附膜:一些环保缓蚀剂中的分子可以通过范德华力、静电吸引力等物理作用与金属表面发生吸附,形成一层物理性膜。这种膜可以阻止腐蚀介质接触金属表面,降低腐蚀的发生;2)化学吸附膜:部分环保缓蚀剂中的成分可以与金属表面的氧化物、氢氧化物等发生化学反应,形成化学性吸附膜。这种膜可以通过与金属表面共价键或离子键的形式稳定地连接在一起,提供保护性屏障;3)生物膜:由某些环保缓蚀剂中的微生物或生物产物在金属表面所形成,这种膜同样可以作为保护性屏障,阻止腐蚀介质的接触。例如,Wang Q 等^[11]通过原子力显微镜(AFM)和 X 射线光电子能谱(XPS)对蛋白质提取物(PWE)缓蚀剂的作用机制进行了分析,发现 PWE 中所含的亮氨酸、丙氨酸、苏氨酸等具有较高的电子供给和接收能力,从而使其在金属表面形成

吸附膜并减少氧化物的形成。

2.4 阻滞作用

一部分环保缓蚀剂能利用其微小尺寸,使之更容易附着于金属表面,并填充微小的孔隙和凹陷。这种填充作用可以减少腐蚀介质进入金属表面的机会,从而延缓腐蚀反应的发生。例如,Deepa K 等^[12]研究发现,CuO 纳米颗粒相较于 CuO 微粒对 Zn-金属基质的腐蚀抑制效果更为明显,并具有更高的极化电阻,这是由于 CuO 纳米颗粒能对金属表面活性位点进行充分填堵,且颗粒粒径越小,所覆盖和填堵的面积更大,最终形成均匀的抗腐蚀惰性表面。

总体而言,环保缓蚀剂主要通过阻止电化学反应、形成复杂络合物、成膜作用、阻滞作用等机制,减缓金属与腐蚀性介质之间的相互作用,从而延长金属的使用寿命。但这些缓蚀剂的机理可能会因其化学性质和使用环境而有所不同,选择适当的缓蚀剂要考虑到金属类型、环境条件以及所需的保护水平。

3 环保缓蚀剂在金属管材中的应用

环保缓蚀剂不仅需要具备低毒、低挥发性、生物降解性强以及能够有效地减缓金属的腐蚀,延长设备的使用寿命,还需要在生产、储存和使用过程中能够符合环境保护法规。正因如此,也凸显了环保缓蚀剂的研究价值,以下分别介绍了植物提取物缓蚀剂、离子液体缓蚀剂、生物聚合物缓蚀剂及纳米颗粒缓蚀剂在金属管材中的应用情况。

3.1 植物提取物缓蚀剂

植物提取物缓蚀剂是从植物中提取的天然物质,可用于防止或减少金属的腐蚀。这类缓蚀剂通常由植物中所提取的各种有机化合物组成,如单宁、多酚、类黄酮和生物碱等^[13]。使用植物提取物作为缓蚀剂是基于该缓蚀剂分子可通过吸附于金属表面形成保护层,该保护层能在金属和腐蚀性环境之间形成了屏障,从而防止或减缓导致腐蚀的电化学反应。

Ehsani A 等^[14]探究了百里香(TV)植物提取物作为环保缓蚀剂在 1.0 mol/L HCl 溶液中对 304 不锈钢(SS 304)的缓蚀作用,并采用电化学阻抗谱(EIS)、电化学噪声测量(EN)和动电位极化法研究缓蚀剂浓度对腐蚀过程的影响,发现其缓蚀效率随缓蚀剂浓度的增加而增加,表现为混合型缓蚀剂。Shahini H 等^[15]探究了洋甘菊花提取物(CFe)对低碳

钢金属表面腐蚀过程的影响。发现CFe加入后的金属表面光滑度增加,腐蚀过程受到抑制。CFE可以显著抑制腐蚀扩散,其腐蚀特性遵循Langmuir吸附等温式,在600 mg/L HCl溶液8 h时能使低碳钢的缓蚀效率提高至98%。Maizia R等^[16]探究了荨麻提取物(NE)在0.5 mol/L H₂SO₄中对低碳钢的缓蚀效率。发现NE的缓蚀性能随着浓度的增加而提高,在4 g/L时的缓蚀效率达95%。NE作为混合型抑制剂发挥作用,在低碳钢上的吸附遵循Langmuir吸附模型,能同时发生物理吸附和化学吸附。其主要成分能有效吸附于金属表面,增加电荷转移电阻的同时能有效降低双电层电容。Aziz M等^[17]以麻疯树和洛神花提取物作为绿色缓蚀剂,探究了其在3.5% NaCl溶液中对低碳钢的缓蚀性能,发现麻疯树和洛神花提取物的缓蚀效率分别为90.84%和77.35%。动电位极化试验表明两种提取物均为混合型抑制剂,而EIS分析则证明这是由于该提取物在低碳钢样品表面形成的吸附保护膜所致。

植物提取物缓蚀剂作为一种能有效提高金属腐蚀抗性的环保型外加剂,具有成本低、功能多以及获取难度低等优势,因而在取代常规合成缓蚀剂方面表现出了较强的应用潜力,且植物提取物的可再生特性更符合当前的可持续发展理念。但目前这类缓蚀剂无法达到与合成抑制剂相同的防腐效果,并存在作用周期较短、性能方面难以标准化等问题。

3.2 生物聚合物缓蚀剂

生物聚合物缓蚀剂是用于保护金属和合金免受腐蚀的天然或合成聚合物,由于其生物降解性、低毒性和可再生性,在用作缓蚀剂方面很有吸引力。目前常用的生物聚合物有多糖(壳聚糖、纤维素和藻酸盐等)、蛋白质和核酸等^[18],这类聚合物能通过吸附于金属表面形成阻隔腐蚀介质侵入的保护层,有效抑制腐蚀产物形成的同时也能保护金属免受侵蚀。

Zhang Q等^[19]探究了两种环境友好的壳聚糖衍生物(CS-PT,CS-PT-Bn)在1 mol/L HCl溶液中对碳钢的缓蚀作用,分析发现CS-PT和CS-PT-Bn能通过形成Fe-N和Fe-S键吸附在钢/溶液界面上。且与CS-PT分子相比,苄基的引入赋予CS-PT-Bn分子更强的静电效应和疏水性,有利于CS-PT-Bn分子在碳钢表面的界面吸附。Nadi I等^[20]探究了富含海藻酸盐生物聚合物的鼠尾藻提取物(ESM)在1 mol/L HCl介质中对碳钢(CS)的缓蚀作用。发现随着缓

蚀剂浓度的增加,ESM缓蚀效率逐渐增大,在1 g/L时的缓蚀效率高达97%。进一步分析表明,ESM分子在CS表面的吸附遵循Langmuir等温模型,其吸附机制主要为化学吸附,其中保护屏障主要由吸附的生物大分子形成。Obot I等^[21]研究了多糖生物聚合物海藻酸钠(SA)作为API X60钢在3.5% NaCl溶液中的腐蚀抑制效果。发现SA的缓蚀效率随着浓度的增加而增加,最高缓蚀率可达80%以上,但会随升温而下降。基于接触角测量表明,SA能通过形成减轻钢材表面润湿的吸附层,使钢腐蚀电位向更正值移动以降低其腐蚀动力学,且SA中羧酸氧的物理吸附作用能减少API X60钢的局部点蚀。Gowraraju N等^[22]研究了生物聚合物Iota卡拉胶(IC)和菊粉(INU)在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中对低碳钢的缓蚀性能,发现IC和INU均能有效提高低碳钢的缓蚀效率,其吸附特性均遵循Langmuir吸附等温线模型。其中IC表现出比INU更高的保护性能,这可能是由于-OSO³⁻的存在增强了IC在带电金属表面的吸附。因为IC通过化学吸附机制吸附在低碳钢表面,而INU的吸附通过物理吸附机制。Biswas A等^[23]以原子转移自由基聚合(ATRP)合成出生物聚合物——糊精基接枝共聚物(Dxt-g-pVAc),通过探究其在15% HCl溶液中对低碳钢的缓蚀作用发现,Dxt-g-pVAc的缓蚀效率(98.39%)远高于天然糊精(Dxt)的84.56%。此外,极化研究结果表明这两种聚合物均为混合型,其在金属表面的吸附均遵循Langmuir吸附等温线,且Dxt-g-pVAc具有更高的稳定性和效率,这是由于Dxt-g-pVAc具有更多反应中心的大分子结构导致对低碳钢的更强吸附。

生物聚合物是以形成保护层的方式提高对金属表层的保护作用,在具备无毒环保和高兼容性特性的基础上,还能作为螯合剂和清除剂使用,这为开发环境友好型缓蚀剂提供了一条新的途径。但生物缓蚀剂的有效性低于合成缓蚀剂,且无法实现性能上的标准化。同时,生物缓蚀剂的成果较高,未来的发展还应着力于提高其耐久性及成本控制方面。

3.3 离子液体缓蚀剂

离子液体(IL)是一种在室温或更低温度下以液态存在的盐,通常由有机阳离子和无机或有机阴离子组成,其高极性使其牢固结合于金属表面^[24]。离子液体的低挥发性能使其与金属表面保持长时间的

接触。同时,由于离子液体是由各种阳离子和阴离子组合合成,因此可以针对特定类型的金属表面和腐蚀性环境进行定制,在通过浸渍、喷雾或电化学沉积应用于金属表面后能显著改善对金属表层的防护能力^[25]。

Schmitzhaus T 等^[26]探究了[m-2HEA][OI]离子液体在不同浓度 NaCl 溶液中对 AISI 钢的局部腐蚀过程的影响,发现[m-2HEA][OI]加入后的缓蚀作用即刻生效,它能有效吸附于钢材表面并与氯离子形成竞争吸附,而且不受 NaCl 溶液浓度的影响。Mobin M 等^[27]分别制备了甲酸胆碱(ChF)和醋酸胆碱(ChA)两种基于生物活性离子的 IL,并探究其在 5% HCl 中对低碳钢的缓蚀作用。发现其缓蚀效果随 IL 浓度和温度(<50 °C)的增加而增加,其最适浓度为 2×10^{-3} mol/L。但温度高于 50 °C 时的缓蚀性能发生衰减,其中 ChF 的缓蚀效率为 77.6%,ChA 的缓蚀效率为 79.3%。极化测量表明两者均为混合型缓蚀剂,其吸附均遵循 Langmuir 吸附等温线。Haldhar R 等^[28]探究了 1-(2-甲氧基-2-氧代乙基)-3-甲基咪唑溴化物(ILR1)、1-(2-乙氧基-2-氧代乙基)-3-甲基咪唑溴化物(ILR2)和 1-(2-丙氧基-2-氧代乙基)-3-甲基咪唑溴化物(ILR3)这三种具有不同阴离子碳链的缓蚀剂在硫酸腐蚀介质中的作用效果。发现在 0.001 mol/L 浓度下,ILR1、ILR2 和 ILR3 的缓蚀效率分别为 90%、92% 和 95%,这说明缓蚀作用随着连接在咪唑环上的烷基链的长度而提高。此外,三者均遵循 Langmuir 吸附等温线,其吸附包含物理吸附和化学吸附。Hajjaji F 等^[29]探究了三种不同链长的新型环保型咪唑离子液体([Eth-IM⁺, Br⁻],[Met-IM⁺, Br⁻]和[Prop-IM⁺, Br⁻])在 1 mol/L HCl 中对低碳钢腐蚀过程的影响,发现其缓蚀效率均能达到 90% 以上,而电化学测量表明这些有机化合物均为混合型缓蚀剂。EIS 结果表明,该有机缓蚀剂主要通过吸附在金属表面起作用。Berdimurodov E 等^[30]探究了基于葫芦[6]脲基[3]轮烷的超分子离子液体(CB6-[3]轮烷)作为一种绿色高效缓蚀剂对碳钢的缓蚀作用效果。结果证实,CB6-[3]轮烷在 1 mol/L OH⁻ + 1 mol/L Cl⁻ 下的缓蚀效率为 97.97%。电化学结果证实 CB6-[3]轮烷为混合型阳极缓蚀剂,主要以化学吸附为主,该离子液体的超分子部分能有效阻断金属表面的电荷转移过程。

离子液体缓蚀剂具有高稳定、低挥发、低毒性等

特性,并能基于其定制特性最大化实现对缓蚀过程的控制,从而有效提高对金属管材表层的腐蚀防护能力。但离子液体在现阶段还存在成本较高、溶解度有限,以及处理难度大等问题,还需进行针对性的优化处理,以降低其应用难度。

3.4 纳米颗粒缓蚀剂

纳米颗粒缓蚀剂由分散在基质或涂层中的纳米颗粒所组成,其中的纳米颗粒在用于金属缓蚀的同时,还能作为消耗腐蚀性物质的反应的催化位点。这类缓蚀剂既可以掺入涂层中,也可以直接添加至金属表面进行处理。在涂层中,纳米颗粒通常分散在聚合物基质中并附着于金属表面。当涂层暴露在腐蚀性环境中时,纳米颗粒被释放并提供腐蚀保护^[31]。目前常见的环保型纳米颗粒缓蚀剂有纳米氧化物颗粒(氧化锌、氧化铝等)、纳米碳材料(纳米碳管、石墨烯等)、纳米粒子(纳米氧化铁、纳米硫化物等)等。

Pais M 等^[32]以合成出的纳米生物聚合物牛血清白蛋白(BSA-Np)作为绿色缓蚀剂,探究其在磺胺酸(NH₂SO₃H)中对金属的缓蚀作用。发现 BSA-Np 在 0.1 g/L 的最低浓度值下的缓蚀效率为 90%。该缓蚀剂作为一种混合缓蚀剂,其吸附方式符合化学吸附,遵循 Langmuir 吸附等温式。此外,Pais M 等^[33]还采用微波介导的纳米沉淀法合成了糖原纳米颗粒(GLY-Np),并探究其在 NH₂SO₃H 中作为金属缓蚀剂的可行性,发现 GLY-Np 在 0.02 g/L 浓度下缓蚀效率为 92%,其抑制效率随其浓度和温度的增加而增加,GLY-Np 作为一种混合型缓蚀剂,其主要以化学吸附为主,并且遵循 Frumkin 吸附等温式。Umoren S 等^[34]探究了二氧化铈(CeO₂)纳米颗粒和果胶在 0.5 mol/L 中对典型 X60 管道钢的协同缓蚀作用。发现果胶单独存在时,当温度从 25 °C 提高到 60 °C 时,缓蚀效率从 62.9% 提高到 94.0%,而果胶-CeO₂混合物的缓蚀效率则从 87.6% 提高到 91.3%,并认为这是由于缓蚀剂分子的离域电子与 Fe 表面原子的低能空 d 轨道相互作用的化学吸附所致,两者均为混合型缓蚀剂,通过接触角测量表明,果胶单独或与 CeO₂ 结合被吸附在金属表面形成保护膜。Mobin M 等^[35]在合成杏仁胶-银纳米复合材料(AG-AgNC)的基础上,探究其在 1 mol/L HCl 环境下对低碳钢(MS)的缓蚀作用。发现 AG-AgNC 在 60 °C、150 mg/L 时的最大缓蚀效率为 96.5%,几乎是原始

AG的两倍。EIS测试表明AG-AgNC在质液界面能形成了一层缓蚀吸附膜,其吸附遵循Langmuir等温线,并是一种以阳极移位为主的混合型抑制剂。Cen H等^[36]通过溶胶-凝胶法及热解-硫化/氧化制备了N、S共掺杂碳包覆MnS/MnO/Mn纳米颗粒(MnS/MnO/Mn@SNC),并探究了MnS/MnO/Mn@SNC在3 wt.% NaCl溶液(已饱和CO₂)中对碳钢的缓蚀作用,结果证实MnS/MnO/Mn@SNC能有效抑制碳钢的腐蚀,在200 mg/L时缓蚀效率可达90%以上。这是由于金属界面处积累了大量含有单质Mn的层状纳米材料,并能分别作为阳极材料和致密腐蚀产物来保护碳钢。Sayed M等^[37]探究了所合成的Cu_{1-2x}Sn_xZn_xO纳米颗粒(x=0.000、0.005、0.010和0.020)在30℃、0.5 mol/L HCl溶液中对低碳钢的缓蚀性能。极化测量表明,该纳米颗粒表现为混合

型缓蚀剂,其缓蚀效率为83%。

纳米颗粒缓蚀剂较高的表面积与体积比,能为金属管材提供优异的缓蚀保护,延长其作用年限。并能通过调整纳米颗粒的尺寸、形状和表面化学性质来定制纳米颗粒缓蚀剂的性能,且该缓蚀剂可设计成生物降解型以减少对环境的冲击。但纳米颗粒的生产和纯化成本高于常规缓蚀剂,在实际应用中还存在一定局限性。

3.5 环保缓蚀剂综合评价

在对目前常见环保缓蚀剂的研究现状进行论述和分析的基础上,分别就植物提取物缓蚀剂、生物聚合物缓蚀剂、离子液体缓蚀剂以及纳米颗粒缓蚀剂的优缺点、作用方式、作用效果和适用领域进行了归纳对比,具体结果如表1所示。

表1 主流环保缓蚀剂的综合评价

Tab.1 Comprehensive evaluation of mainstream environmental protection corrosion inhibitors

缓蚀剂类型	优点	缺点	作用机制	作用效果	适用领域
植物提取物缓蚀剂	环保、生物降解性强,适用于一些敏感环境	稳定性不如化学缓蚀剂、存储条件高	抑制电化学反应、形成络合物	一般	农业、园艺以及对环保要求较高的工业领域
生物聚合物缓蚀剂	环保、生物降解性、应用场景广泛	缓蚀性能相对较低、效果不如化学缓蚀剂、受环境影响明显	物理屏蔽、吸附和配位、中和作用	良好	环保、农业、建筑、海洋及食品加工领域
离子液体缓蚀剂	高效性、可调性、低挥发性	成本高、应用少、处理和回收困难	成膜作用、形成络合物、电子转移、中和作用	优	石油化工、电子行业、医药、环保、金属加工领域
纳米颗粒缓蚀剂	高效性(高比表面积,性能优于传统缓蚀剂)、均匀性、选择性、低毒性	稳定性不足、成本高、低毒性	阻滞作用、屏障保护、催化反应、电化学效应	优	金属加工、石油化工、电子行业、航空业、环保涂料

由表1可知,以植物提取物、生物聚合物、离子液体等为主的缓蚀剂均表现出一定的缓蚀效果,其作用效果先后顺序依次为:纳米颗粒缓蚀剂>离子液体缓蚀剂>生物聚合物缓蚀剂>植物提取物缓蚀剂。其中,植物提取物缓蚀剂和生物聚合物缓蚀剂的环保性更高,但还存在作用时限短、性能不稳定、适用条件苛刻等缺陷,而离子液体缓蚀剂和纳米颗粒缓蚀剂虽然性能优异,甚至优于传统缓蚀剂,但处理和加工成本高,使其更多还停留在室内模拟实验阶段。

4 结语与展望

腐蚀是一种自然现象,它会降低金属中的结合能并削弱其综合性能。目前腐蚀是工业领域基础设施失效的主要原因之一,其影响与自然灾害类似且难以规避。因此,通常需要采取预防措施来抑制金属表面的腐蚀,但由于传统合成缓蚀剂毒性较高,易对环境造成不可逆破坏,发展环保型缓蚀剂的研究已成当前主流趋势。通过对国内外大量研究成果进行调研总结如下:在环保缓蚀剂中,以动植物、微生物等为原料的缓蚀剂的环保性更高,但这类缓蚀剂通常存在作用时限短、性能不稳定、限制因素多等问

题。以离子液体、纳米颗粒为原料的缓蚀剂具有优异的缓蚀性能,但制备难度较大。未来的研究重心应着力于实现其性能上的标准化、降低制备成本、延长其作用时限。相信通过科研人员的不断探索和创新,环保型缓蚀剂势必引发一次新的革命。

参考文献

- [1] Farhadian A, Zhao Y, Naeiji P, et al. Simultaneous inhibition of natural gas hydrate formation and $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ corrosion for flow assurance inside the oil and gas pipelines [J]. *Energy*, 2023, 269(4): 126797.
- [2] 王思权, 陈世波, 李焰, 等. 小口径管道腐蚀及防护策略研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(19): 19166-19172.
- [3] 贺莎莎, 韩新福, 赖喜祥, 等. 碳钢 CO_2 腐蚀的缓蚀剂策略及缓蚀行为研究进展[J]. *表面技术*, 2023, 52(7): 117-129.
- [4] 李永胜, 黄从树, 付琬璐, 等. 海洋防腐领域中有机缓蚀剂的研究进展[J]. *精细化工*, 2023, 40(6): 1161-1175.
- [5] 杲广尧, 曹凤婷, 高雅, 等. 金属表面有机防腐涂层研究进展[J]. *材料研究与应用*, 2023, 17(2): 251-264.
- [6] 李怡成, 关小红, 孔兰菊. 新疆油田高盐含氧体系缓蚀剂的性能研究[J]. *工业水处理*, 2023, 43(6): 143-149.
- [7] 闫康平, 陈匡民. 过程装备腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [8] Farh H M H, Ben Seghier M E, Zayed T. A comprehensive review of corrosion protection and control techniques for metallic pipelines[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2022, 143(1): 106885.
- [9] Hameed R S A, Aleid G M S, Mohammad D, et al. Spinacia oleracea extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solution[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2022, 17(10): 221017.
- [10] Hassannejad H, Nouri A. Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 254(3): 377-382.
- [11] Wang Q, Zhang Q, Zheng H, et al. Insight into anti-corrosion behavior of protein extract as eco-friendly corrosion inhibitor[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2023, 34: 101177.
- [12] Deepa K, Nayaka Y A. Synthesis of CuO micro and nanoparticles as composite additives for corrosion resistant Zn-composite coatings on mild steel[J]. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2020, 50(5): 354-360.
- [13] 刘拓东, 沈超, 孙天晓, 等. 植物提取物缓蚀剂在金属防腐中的研究进展[J]. *应用化工*, 2022, 51(9): 2756-2761.
- [14] Ehsani A, Mahjani M G, Hosseini M, et al. Evaluation of thymus vulgaris plant extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for stainless steel 304 in acidic solution by means of electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical noise analysis and density functional theory[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 490(3): 444-451.
- [15] Shahini M, Keramatinia M, Ramezanzadeh M, et al. Combined atomic-scale/DFT-theoretical simulations & electrochemical assessments of the chamomile flower extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 342(11): 117570.
- [16] Maizia R, Zaabar A, Djermoune A, et al. Experimental assessment and molecular-level exploration of the mechanism of action of nettle (*urtica dioica* L.) plant extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for X38 mild steel in sulfuric acidic medium[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2023, 16(8): 104988.
- [17] Aziz M, Hamzah E, Selamat M. Performances of plant-based corrosion inhibitors in controlling corrosion of mild steel in sodium chloride environment[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 51(2): 1344-1349.
- [18] 李继勇. 石油天然气管道成膜型缓蚀剂研究进展[J]. *油田化学*, 2019, 36(3): 551-557.
- [19] Zhang Q H, Xu N, Jiang Z N, et al. Chitosan derivatives as promising green corrosion inhibitors for carbon steel in acidic environment: Inhibition performance and interfacial adsorption mechanism[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 640: 1052-1067.
- [20] Nadi I, Belattmania Z, Sabour B, et al. Sargassum muticum extract based on alginate biopolymer as a new efficient biological corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid pickling environment: Gravimetric, electrochemical and surface studies[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 141: 137-149.
- [21] Obot I B, Onyeachu I B, Kumar A M. Sodium alginate: A promising biopolymer for corrosion protection of API X60 high strength carbon steel in saline medium[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 178: 200-208.
- [22] Gowraraju N, Jagadeesan S, Ayyasamy K, et al. Adsorption characteristics of iota-carrageenan and inulin biopolymers as potential corrosion inhibitors at mild

- steel/sulphuric acid interface[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 232(4): 9-19.
- [23] Biswas A, Das D, Lgaz H, et al. Biopolymer dextrin and poly (vinyl acetate) based graft copolymer as an efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid: Electrochemical, surface morphological and theoretical studies[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 275: 867-878.
- [24] 何需要, 陈仁义, 刘明, 等. TEPA/TBHQ 复配对生物柴油氧化安定-腐蚀性影响[J/OL]. *化工进展*, 2023-02-09.
- [25] 冯丽, 张胜涛, 郑思远, 等. 卤素阴离子对离子液体缓蚀性能的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2022, 42(5): 791-797.
- [26] Schmitzhaus T E, Vega M R O, Schroeder R, et al. Localized corrosion behavior studies by SVET of 1010 steel in different concentrations of sodium chloride containing [m-2HEA] [OI] ionic liquid as corrosion inhibitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 419: 140385.
- [27] Mobin M, Aslam R, Salim R, et al. An investigation on the synthesis, characterization and anti-corrosion properties of choline based ionic liquids as novel and environmentally friendly inhibitors for mild steel corrosion in 5% HCl[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 620: 293-312.
- [28] Haldhar R, Raorane C, Mishra V K, et al. Development of different chain lengths ionic liquids as green corrosion inhibitors for oil and gas industries: Experimental and theoretical investigations[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 372: 121168.
- [29] EL Hajjaji F, Ech-chihbi E, Salim R, et al. A detailed electronic-scale DFT modeling/MD simulation, electrochemical and surface morphological explorations of imidazolium-based ionic liquids as sustainable and non-toxic corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, 289: 116232.
- [30] Berdimurodov E, Kholikov A, Akbarov K, et al. Novel cucurbit [6] uril-based [3] rotaxane supramolecular ionic liquid as a green and excellent corrosion inhibitor for the chemical industry[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 633: 127837.
- [31] 李红玲. 环境友好型达克罗处理技术的现状及研究进展[J/OL]. *表面技术*, 2022-10-25.
- [32] Pais M, Rao P. Green nanoparticles as a sustainable inhibitor to attenuate acid corrosion of zinc[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2023, 1286: 135634.
- [33] Pais M, George S D, Rao P. Glycogen nanoparticles as a potential corrosion inhibitor[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 182: 2117-2129.
- [34] Umoren S, Madhankumar A. Effect of addition of CeO₂ nanoparticles to pectin as inhibitor of X60 steel corrosion in HCl medium[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 224: 72-82.
- [35] Mobin M, Ahmad I, Aslam R, et al. Characterization and application of almond gum-silver nanocomposite as an environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 289: 126491.
- [36] Cen H Y, Wu C G, Chen Z Y. N, S Co-doped carbon coated MnS/MnO/Mn nanoparticles as a novel corrosion inhibitor for carbon steel in CO₂-saturated NaCl solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 630: 127528.
- [37] El Sayed M Y, El Ghouch N, Younes G O, et al. Structural, morphological, and magneto-optical investigations of pure and (Sn, Zn) co-doped CuO nanoparticles: A novel corrosion inhibitor in acidic media[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 35: 105490.