

含氯溶液中蛋氨酸对铝合金的缓蚀作用

李 星, 向 斌, 左秀丽, 李广超

(重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044)

摘要:运用极化曲线、电化学交流阻抗和失重等方法,研究了蛋氨酸对 LY12 铝合金在 1 mol/L HCl 溶液、20% CaCl₂ 溶液和 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀抑制情况,并利用扫描电镜观察铝合金的腐蚀形貌。结果表明,铝合金在前述 3 种腐蚀介质中均发生不同程度的腐蚀,添加缓蚀剂蛋氨酸后,会不同程度地抑制铝合金的腐蚀。随着缓蚀剂浓度的增加,缓蚀效率增大,特别是在 1 mol/L HCl 溶液、20% CaCl₂ 溶液中,当缓蚀剂浓度达到 0.01 mol/L 时缓蚀效率达到 90% 以上。

关键词:缓蚀剂; 蛋氨酸; LY12 铝合金; 电化学方法; 氯离子

中图分类号: TG172.7

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2009)08-0048-06

铝及其合金因质量密度小、比强度高,表面极易氧化形成一层保护膜,在大气中的耐蚀性好而被广泛应用,但在酸性、碱性介质中耐蚀性变差。在中性介质中铝合金的耐蚀性与介质中所含阴离子的种类、活性与含量有关,卤素离子,尤其是氯离子能破坏铝合金表面的氧化膜,使其耐蚀能力下降。在海水、海洋大气条件下,铝合金的耐蚀性能显著降低^[1~3]。随着海洋开发的深入,含氯环境越来越多,因此开发新的缓蚀剂提高铝在含氯环境中的耐蚀性极有必要。传统的缓蚀剂有毒、难降解且污染环境,因此人们开始寻找新型绿色金属缓蚀剂替代传统缓蚀剂。氨基酸来源广泛,可生物降解,Ashassi-Sorkhab^[4,5]、Shafeiaa^[6]、Kiani^[7]等研究发现其分子中兼有碱性氨基和酸性羧基,作为缓蚀剂具有较好的缓蚀效果。作者选用氨基酸中的含硫氨基酸——蛋氨酸作为缓蚀剂,通过失重法、电化学方法并辅以电镜扫描,研究了在 1 mol/L HCl 溶液、20% CaCl₂ 溶液和 3.5% NaCl 溶液中蛋氨酸对铝合金的腐蚀抑制情况。

1 实验方法

1.1 电化学实验

实验材料为 LY12 铝合金,用环氧树脂固封制成工作电极,工作面积为 1 cm²。采用三电极体系,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。实验前工作电极表面经 300~1 000 目砂纸逐级打磨至镜面,依次用蒸馏水冲洗、无水乙醇去脂。电解质溶液分别为加入 1×10⁻⁴、1×10⁻³、1×10⁻² mol/L 蛋氨酸缓蚀剂的 1 mol/L HCl 溶液、20% CaCl₂ 溶液

和 3.5% NaCl 溶液及未添加缓蚀剂的空白底液。试样浸泡在溶液中至开路电位稳定后,用 Autolab 电化学工作站(PGSTAT30 荷兰 Eco Chemie 公司)进行交流阻抗和极化曲线测量。用 FRA 软件进行交流阻抗测量和分析,频率范围 10 kHz~10 mHz,正弦交流激励信号 10 mV;用 GPES 软件进行极化曲线测量和分析,扫描速度为 1 mV/s,扫描范围为开路电位±150 mV。

1.2 失重法和电镜扫描

失重实验用实验面积为 4 cm² 铝板,试样经 300~1 000 目的砂纸逐级打磨、蒸馏水冲洗、无水乙醇去脂、干燥后称质量,分别将试样浸泡在加入 1×10⁻⁴、1×10⁻³、1×10⁻² mol/L 蛋氨酸缓蚀剂的 1 mol/L HCl 溶液,20% CaCl₂ 溶液,3.5% NaCl 溶液及未添加缓蚀剂的空白底液中。在 1 mol/L HCl 溶液中浸泡 2 h、20% CaCl₂ 溶液中浸泡 72 h、3.5% NaCl 溶液中浸泡 120 h 后取出,按 GB10124-88^[8]中的清洗方法清除金属表面的腐蚀产物,经蒸馏水冲洗、无水乙醇脱脂,干燥后精确称质量。计算出浸泡前后金属的质量损失。将上述清除腐蚀产物后的试样在场发射扫描电子显微镜(Inspect F,美国 FEI 公司生产)下观察腐蚀形貌。

收稿日期:2008-11-25;修回日期:2009-03-11

基金项目:重庆大学自然科学基金资助项目

作者简介:李星(1983-),女,四川西昌市人,硕士研究生,研究方向:新材料、金属腐蚀与防护研究,电话:13594013753,E-mail:lixing03@126.com;向斌,通信作者,E-mail:xiangbin@cqu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 交流阻抗图谱

铝合金在 1 mol/L HCl 溶液、20% CaCl₂ 溶液、3.5% NaCl 溶液中添加不同浓度蛋氨酸缓蚀剂的交流阻抗 Nyquist 图及等效电路图如图 1 所示。

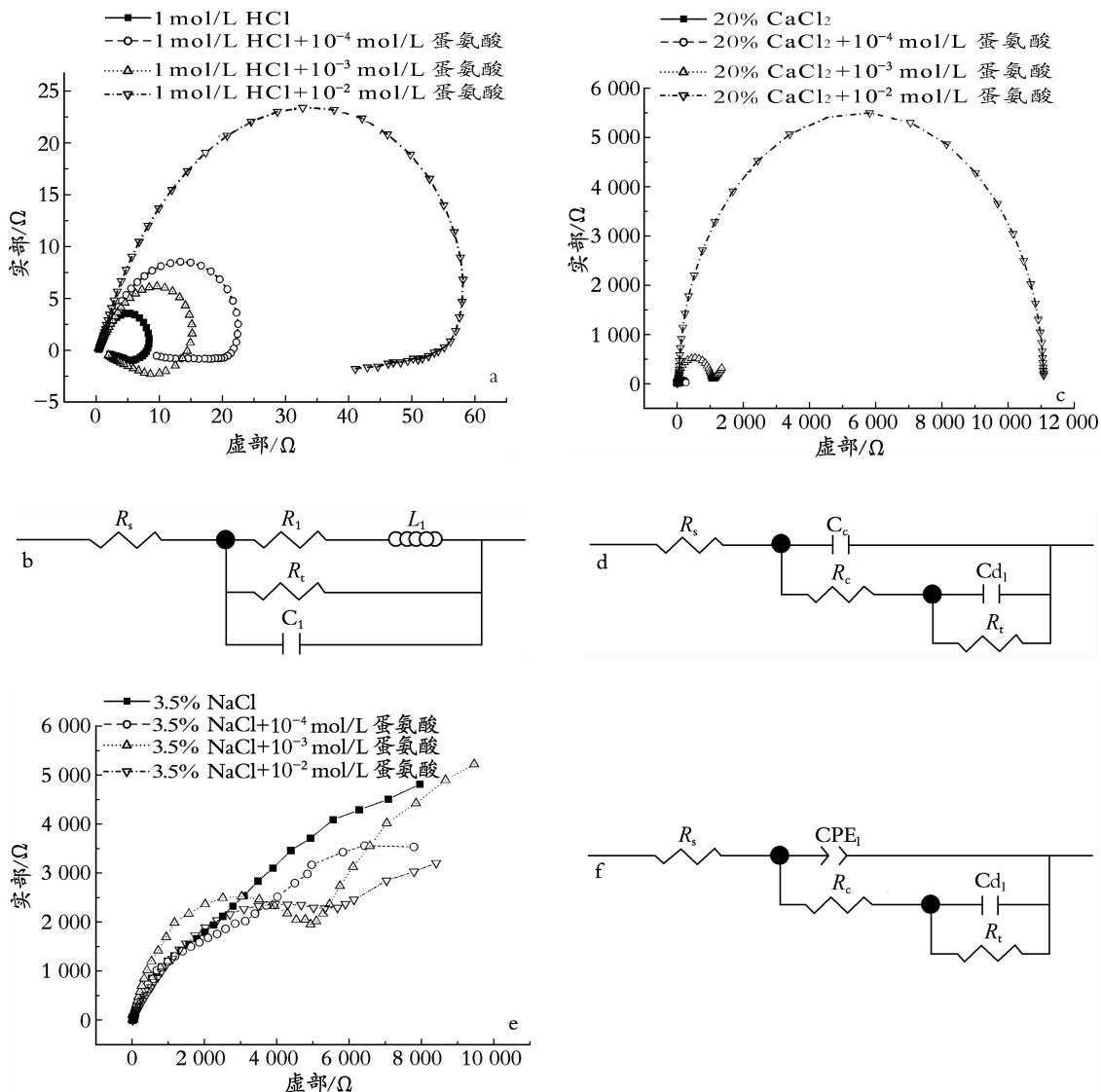


图 1 铝合金在添加 0、10⁻⁴、10⁻³、10⁻² mol/L 蛋氨酸的 Nyquist 图及等效电路图

Fig. 1 Nyquist diagrams and equivalent electrical circuit of aluminium alloy in three solutions containing 0, 10⁻⁴, 10⁻³, and 10⁻² mol/L methionine

从 Nyquist 图可以看出, Al 合金在所有 1 mol/L HCl 体系中特征相似, 即一个容抗弧后接一个感抗弧。容抗弧的曲率半径随缓蚀剂浓度增加而增大, 说明腐蚀速度随缓蚀剂浓度增大而减小, 当缓蚀剂浓度为 10⁻² mol/L 时缓蚀效率最高。感抗弧可归因于金属表面发生了点蚀, 氧化膜破坏而变得不完整或者当体系中存在反应中间体或缓蚀剂时产生的吸附^[10,11]。在 1 mol/L HCl 溶液中, 铝合金表面部分区域的钝化膜溶解速度大于其生成速度, 钝化膜变得不完整而产生感抗弧。

在 20% CaCl₂ 溶液中, 铝合金的阻抗谱都是由两个容抗弧组成, 等效电路图如图 1(d) 所示。随着缓蚀剂浓度的增大, 低频容抗弧的曲率半径逐渐增大, 表明腐蚀反应阻力增大, 腐蚀速度减小, 当缓蚀剂浓度为 10⁻² mol/L 时腐蚀抑制最好。

在 3.5% NaCl 溶液中, 阻抗复平面图也是由两个容抗弧组成, 等效电路图如图 1(f) 所示。从阻抗复平面图上可以看出, 随着缓蚀剂浓度的增大, 阻抗增大, 腐蚀速度减小。

2.2 极化曲线

图2所示为铝合金在3种溶液中添加不同浓度蛋氨酸缓蚀剂后的极化曲线。缓蚀效率(η)用下面这个式子来计算:

$$\eta(\%) = (1 - i/i_0) \times 100 \quad (1)$$

式中, i 和 i_0 分别是添加和未加缓蚀剂时 Tafel 极化曲线外推所得腐蚀电流密度 (A/cm^2), 相应的腐蚀数据如表1所示。

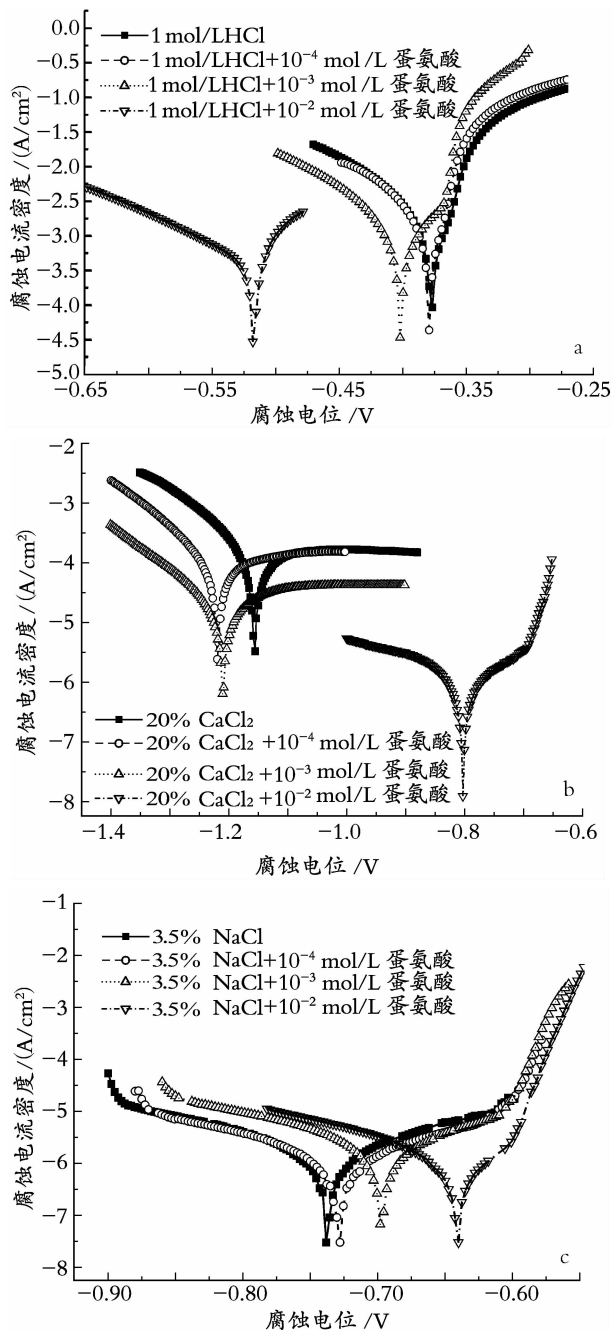


图2 铝合金在添加 $0, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}$ mol/L 蛋氨酸后的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of aluminium alloy in three solutions containing $0, 10^{-4}, 10^{-3},$ and 10^{-2} mol/L methioine

从图2可以看出,在1 mol/L HCl 溶液中,随着缓蚀剂浓度的增加,腐蚀电位负移,表明蛋氨酸的加入,使得阴极 H^+ 的去极化反应受到抑制,为阴极型缓蚀剂。对于20% $CaCl_2$ 溶液,当缓蚀剂浓度低于 10^{-2} mol/L 时,腐蚀电位随缓蚀剂浓度增加而负移,为阴极型缓蚀剂;当缓蚀剂浓度为 10^{-2} mol/L 时,腐蚀电位正移,为阳极型缓蚀剂,推测其原因为蛋氨酸吸附在阳极活性区,使界面反应的活化能增大,使阳极反应受到强烈阻滞。在3.5% NaCl 溶液中,随着缓蚀剂浓度的增加,腐蚀电位正移,表明在此溶液中,蛋氨酸是阳极型缓蚀剂。

从表1可以看出,在3种溶液中,随着缓蚀剂浓度的增加,腐蚀电流密度和腐蚀速度减小,缓蚀效率增大。蛋氨酸对1 mol/L HCl 溶液和20% $CaCl_2$ 溶液中铝的缓蚀效率较高,当蛋氨酸浓度为0.01 mol/L 时,铝在1 mol/L HCl 溶液中缓蚀效率可以达到92.56%,在20% $CaCl_2$ 溶液中达到了99.55%,在3.5% NaCl 溶液中缓蚀效率仅65.24%。从分子微观结构分析可知,因蛋氨酸分子链上的硫原子能够增强蛋氨酸分子与金属表面的相互作用,使得蛋氨酸分子取代水分子牢固地附在铝合金表面,避免铝合金与腐蚀性介质接触,减小了铝合金的腐蚀速度。

表1 含不同浓度蛋氨酸的1 mol/L HCl、20% $CaCl_2$ 、3.5% NaCl 中铝合金的腐蚀参数

Tab. 1 Corrosion parameters of aluminium alloy in 1 mol/L HCl, 20% $CaCl_2$, and 3.5% NaCl containing different concentrations of methioine

腐蚀介质	缓蚀剂浓度 (mol/L)	腐蚀电流密度 (A/m^2)	缓蚀效率 (%)
1 mol/L HCl 溶液	0	2.052×10^{-3}	—
	10^{-4}	1.208×10^{-3}	41.13
	10^{-3}	5.296×10^{-4}	74.17
	10^{-2}	1.527×10^{-4}	92.56
20% $CaCl_2$ 溶液	0	1.552×10^{-4}	—
	10^{-4}	1.324×10^{-4}	23.72
	10^{-3}	4.069×10^{-5}	73.78
	10^{-2}	6.986×10^{-7}	99.55
3.5% NaCl 溶液	0	1.099×10^{-6}	—
	10^{-4}	8.604×10^{-7}	21.71
	10^{-3}	7.179×10^{-7}	34.68
	10^{-2}	3.82×10^{-7}	65.24

2.3 失重和电镜扫描

表 2 为失重法得到的 Al 合金在 1 mol/L HCl、20% CaCl₂、3.5% NaCl 溶液中添加 10⁻⁴、10⁻³、10⁻² mol/L 蛋氨酸缓蚀剂及未添加缓蚀剂的空白底液时的缓蚀效率,缓蚀效率的计算方法:

$$\eta(\%) = (1 - M_{\text{add}}/M_{\text{free}}) \times 100 \quad (2)$$

式中, M_{free} 和 M_{add} 分别为未加缓蚀剂和添加缓蚀剂时金属在腐蚀介质中浸泡后的质量损失,质量损失是在扣除空白试样的质量损失的基础之上得到的。

腐蚀速度的计算方法:

$$R = (8.76 \times 10^7 M) / (ATD) \quad (3)$$

式中, R 为腐蚀速度 (mm/a), M 为质量损失 (g), A 为金属的表面积 (cm²), T 为浸泡时间 (h), D 为金属试样的密度 (kg/m³)。

从表 2 可见,铝合金在 3 种溶液中缓蚀效率随着缓蚀剂浓度增加而增加。铝合金在 1 mol/L 盐酸溶液中腐蚀速度最大,缓蚀剂的添加对腐蚀的抑制也最显著。当缓蚀剂浓度达到 10⁻² mol/L 时,缓蚀效率最大。

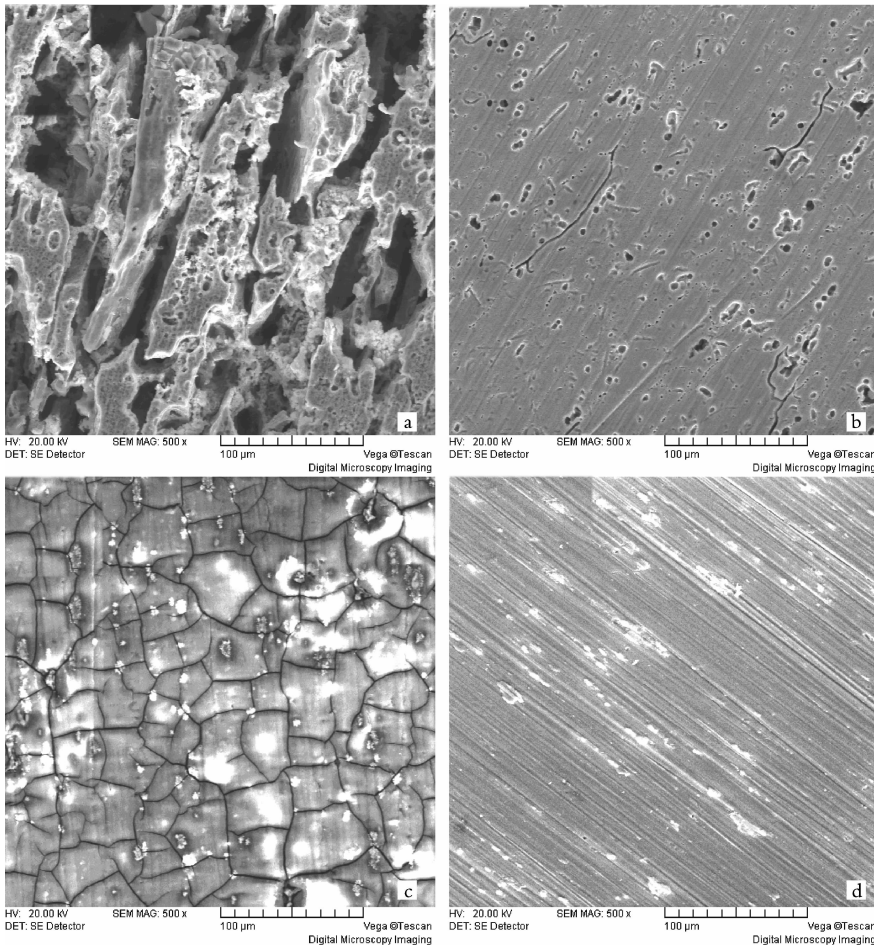
图 3 为 Al 合金在 3 种溶液中加入 10⁻² mol/L 蛋氨酸缓蚀剂和未添加缓蚀剂的空白底液中浸泡后

的微观腐蚀形貌,由图 3 可看出,添加蛋氨酸后金属表面腐蚀程度明显减弱,蛋氨酸的添加明显地抑制了铝合金在各种腐蚀介质中的腐蚀;铝合金在 3 种腐蚀介质中腐蚀形貌有一定的差异。

表 2 铝合金在含不同浓度蛋氨酸的 1 mol/L HCl、20% CaCl₂、3.5% NaCl 中的失重数据

Tab. 2 Corrosion parameters of aluminium alloy corrosion in 1 mol/L HCl, 20% CaCl₂, and 3.5% NaCl solutions obtained from weight loss measurements

溶液	缓蚀剂浓度 (mol/L)	R (mm/a)	$\eta(\%)$
1 mol/L 盐酸	0	168.189	—
	10 ⁻⁴	68.024	59.59
	10 ⁻³	35.725	78.78
	10 ⁻²	17.843	89.39
20% CaCl ₂	0	0.930	—
	10 ⁻⁴	0.580	37.40
	10 ⁻³	0.284	69.69
	10 ⁻²	0.131	85.43
3.5% NaCl	0	0.276	—
	10 ⁻⁴	0.164	41.27
	10 ⁻³	0.138	50.79
	10 ⁻²	0.046	84.13



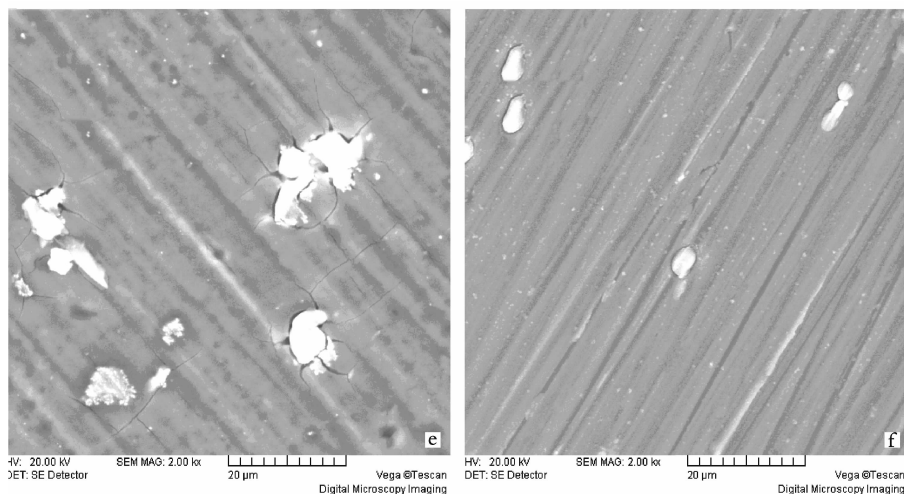


图 3 铝合金在添加 0.10^{-2} mol/L 蛋氨酸后的扫描电镜图

Fig. 3 SEM micrographs of aluminium in three solutions containing 0.10^{-2} mol/L methionine
a, b. 1 mol/L HCl; c, d. 20% CaCl₂; e, f. 3.5% NaCl

3 结论

(1) 在 3 种溶液 (1 mol/L HCl、20% CaCl₂、3.5% NaCl) 中, 缓蚀剂均能抑制铝合金的腐蚀, 随着缓蚀剂浓度的增大, 缓蚀效率增大, 特别是当缓蚀剂浓度达到 10^{-2} mol/L 时缓蚀效率最大, 可以达到 90% 以上。

(2) 在 3 种溶液中, 铝合金在 1 mol/L HCl 溶液中的腐蚀速度最快, 20% CaCl₂ 溶液中次之, 在 3.5% NaCl 溶液中最慢。蛋氨酸在 1 mol/L HCl 溶液和 20% CaCl₂ 溶液中对铝合金的缓蚀效果最好, 在 3.5% NaCl 溶液中缓蚀效果相对差一些。

参考文献:

[1] 余存焯. 铝翅片冷换设备化学清洗剂分析 [J]. 化学清洗, 1999, 4: 12-16.
[2] 喻冬秀. 常温高效铝翅片清洗剂的研制 [J]. 精细化工, 2003, 2: 126-128.
[3] 焦庆祝. 盐酸介质中铝缓蚀剂 SH-904 和 JA-1 性能研究 [J]. 高师理科学刊, 2004, 4: 23-25.
[4] Ashassi-Sorkhabi H, Majidi M R, Seyyedi K. Investigation of inhibition effect of some amino acids against

steel corrosion in HCl solution [J]. **Applied Surface Science**, 2004, **225**(1/4): 176-185.
[5] Ashassi-Sorkhabi H, Ghasemi Z, Seifzadeh D. The inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminum in 1 M HCl + 1 M H₂SO₄ solution [J]. **Applied Surface Science**, 2005, **225**(1/4): 408-418.
[6] Shafeiaa E L, Moussam N H, Elfar A A. Inhibitory effect of amino acids on Al pitting corrosion in 0.1 M NaCl [J]. **Applied Electrochemistry**, 1997, 27: 1 075-1 078.
[7] Kiani M A, Mousavi M F, Ghasemi S, *et al.* Inhibitory effect of some amino acids on corrosion of Pb-Ca-Sn alloy in sulfuric acid solution [J]. **Corrosion Science**, 2008, 50: 1 035-1 045.
[8] GB10124-88. 金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法 [S].
[9] 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1988. 164-165.
[10] Epelboin I, Keddam M. Faradic impedance: diffusion impedance and reaction impedance [J]. **Electrochem Soc**, 1970, 117: 1 052-1 059.
[11] Keddam M, Mattos O R, Takenouti H. Reaction model for iron diffusion studied by electrode impedance [J]. **Electrochem Soc**, 1959, 55: 1 586-1 591.

Inhibition of methionine against aluminium alloy in chloride-containing solutions

LI Xing, XIANG Bin, ZUO Xiu-li, LI Guang-chao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Received: Nov. , 25, 2008

Key words: corrosion inhibitor; methionine; LY12 Duralumin; electrochemical method; chloride

Abstract: The inhibition effects of methionine on the corrosion of LY12 aluminium alloy in 1 mol/L HCl solution, 20% CaCl₂ solution and 3.5% NaCl solution were investigated through polarization techniques, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and weight loss method, meanwhile SEM was used to observe the corrosion morphology of aluminium alloy. The results revealed that LY12 was corroded in these three corrosion media to some extent and methionine could significantly inhibit the corrosion of aluminium alloy. The inhibition efficiency (η) increased with the increasing concentration of methionine, especially the inhibition efficiency was over 90% both in 1 mol/L HCl solution and 20% CaCl₂ solution with the concentration of 10⁻² mol/L methionine.

(本文编辑:张培新)

(上接第 4 页)

Determination of melamine residue in eel using high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry

XING Li-hong¹, LENG Kai-liang¹, SUN Wei-hong¹, TAN Zhi-jun¹, MIAO Jun-kui¹, WANG Ze-wen²

(1. Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China;
2. Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Received: Dec. , 18, 2008

Key words: eel; melamine; high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry; residue; determination

Abstract: The method for the determination of melamine residue in eel using high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) was developed. Acetonitril and 1% trichloroacetic acid solution were used to precipitate proteins and to dissociate the target analyte from the sample matrix. Then it was degraded and deperated with Oasis MCX solid phase extraction cartridge. A SCX-C18 mixture filled RP-HPLC column was used for separation, and the mass spectrometer was operated in the positive ion mode using select reaction monitoring. The limit of detection was 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for LC-MS/MS. The correlation coefficient of linear calibration curve was over 0.99 within the melamine concentration range 20~500 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The average recovery for melamine ranged between 84.82% and 91.42%.

(本文编辑:康亦兼)