



典型水合盐相变材料与金属封装材料的腐蚀相容性及缓蚀剂防护效果

华维三, 王嘉伟, 徐西栋, 章学来
(上海海事大学商船学院, 上海 201306)

摘要: 为评价水合盐相变材料与金属封装材料的相容性, 采用浸泡-失重法和光学显微观察, 研究了316不锈钢、1060铝和紫铜在十二水磷酸氢二钠、十水硫酸钠及六水氯化钙三种水合盐中的腐蚀行为, 并考察苯并三氮唑(BTA)、葡萄糖和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的防护效果。暴露时间为120~600 h。结果表明: 在十二水磷酸氢二钠中, 铜和铝的累计平均腐蚀速率最高分别约为 0.901 和 $0.451 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 不锈钢始终低于 $0.005 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; 在十水硫酸钠中, 铜的腐蚀程度高于铝和不锈钢; 在六水氯化钙中, 三种金属在600 h时的腐蚀速率均低于 $0.02 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。在所考察浓度范围内, 添加1.5%BTA、1.5%葡萄糖和1.0%CTAB的试片在600 h后呈现较少的表面腐蚀特征。结合腐蚀速率变化、表面形貌和已有文献, 推测界面吸附、配位作用及表面膜稳定化可能参与缓蚀过程, 相关膜层组成尚需表面化学表征进一步确认。研究结果可为静态熔融条件下水合盐相变材料的金属封装选材与缓蚀剂优化提供实验依据。

关键词: 相变材料; 水合盐; 金属相容性; 失重法; 缓蚀剂

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0649

中图分类号: TK 02

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (XXXX) XX-1-10

Corrosion Compatibility of Salt Hydrate PCMs with Metallic Enclosures and Selected Inhibitors

HUA Weisan, WANG Jiawei, XU Xidong, ZHANG Xuelai
(Merchant Marine College, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

Abstract: To assess the compatibility of salt hydrate phase change materials (PCMs) with metallic enclosures, immersion weight-loss tests and optical microscopy were used to examine 316 stainless steel, 1060 aluminum, and copper in disodium hydrogen phosphate dodecahydrate (DSP), sodium sulfate decahydrate (SSD), and calcium chloride hexahydrate (CCH). Exposure times ranged from 120 to 600 h. In DSP, the maximum cumulative average corrosion rates of copper and aluminum were approximately 0.901 and $0.451 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, respectively, whereas that of stainless steel remained below $0.005 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. In SSD, copper showed more pronounced corrosion than aluminum and stainless steel. In CCH, the corrosion rates of all three metals were below $0.02 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ at 600 h. Within the investigated concentration ranges, specimens containing 1.5% benzotriazole (BTA), 1.5% glucose, or 1.0% cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) exhibited fewer observable surface corrosion features after 600 h. Based on the corrosion-rate trends, surface morphologies, and published studies, interfacial adsorption, coordination, and stabilization of surface films are proposed as

收稿日期: 2026-07-25; 修改稿日期: 2026-09-02。

引用本文: 华维三, 王嘉伟, 徐西栋, 等. 典型水合盐相变材料与金属封装材料的腐蚀相容性及缓蚀剂防护效果[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-10.
Citation: HUA Weisan, WANG Jiawei, XU Xidong, et al. Corrosion Compatibility of Salt Hydrate PCMs with Metallic Enclosures and Selected Inhibitors[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-10.

possible contributors to inhibition. The compositions and structures of these films require further surface-chemical characterization. The results provide an experimental basis for selecting metallic enclosures and optimizing inhibitors for salt hydrate PCMs under static molten conditions.

Keywords: phase change material; salt hydrate; metal compatibility; weight-loss method; corrosion inhibitor

引 言

金属材料与环境介质接触时可发生化学或电化学腐蚀,进而引起性能退化和设备失效^[1]。据报道,腐蚀造成的经济损失规模巨大^[2]。在潜热储能系统中,相变材料(phase change materials, PCMs)与封装材料的相容性直接影响装置的服役寿命和运行安全^[3]。

水合盐具有储能密度较高、成本较低和相变温度适宜等特点,是中低温储热的重要候选材料^[4-6]。但在熔融或富水条件下,水合盐可能与金属发生界面反应,其相容性随盐种、金属类型和暴露条件而变化^[7-9]。已有研究分别讨论了铝在磷酸盐-硫酸盐复合水合盐中的腐蚀行为^[21]以及铜在熔融水合盐中的缓蚀问题^[16],说明材料组合需要在具体介质中进行筛选。

现有腐蚀防护策略包括涂层、微胶囊封装和缓蚀剂添加等^[10-15]。其中,有机缓蚀剂具有添加方便和分子结构可调等特点,已用于碳钢、铝和铜等体系^[11,16-19]。BTA在铜表面的吸附及Cu-BTA复合层受到较多关注^[23-26];葡萄糖对铝合金电化学行为的影响已有报道^[18];CTAB在铜表面的浓度依赖吸附及其对腐蚀反应的双重影响亦有研究^[27-28]。据此,本研究分别选择BTA、葡萄糖和CTAB,对DSP-铜、DSP-铝和SSD-铜三个高风险组合开展定向筛选。

DSP、SSD和CCH分别代表磷酸盐、硫酸盐和氯化物水合盐体系,316不锈钢、1060铝和紫铜则对应常见封装或换热金属及不同表面钝化特征^[4-9]。本文的主要贡献是在同一装置和时间序列下建立三种水合盐与三种金属的相对相容性筛选,并针对腐蚀表现较突出的盐-金属组合开展缓蚀剂浓度的初步形貌评价。评价指标为累计平均失重速率和可见表面形貌;研究不以现有数据确认局部腐蚀深度、缓蚀效率或特定界面膜组成。

1 实验方法

1.1 材料与仪器

实验所用金属试片为316不锈钢、1060铝和商用紫铜,尺寸为20 mm×20 mm×1 mm。水合盐包括十二水磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, DSP)、十水硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, SSD)和六水氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CCH),均为分析纯。缓蚀剂为BTA、葡萄糖和CTAB。

主要仪器包括FA2104电子天平(上海市衡平仪器仪表厂, Max = 210 g, d = 0.1 mg)、XR53648恒温水浴锅(西城新瑞仪器厂, 220 V, 50 Hz)、塑料烧杯($\Phi 42 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$)、金相显微镜(GP-200MRT-U3S500, 昆山高品精密仪器有限公司)和SY-180液晶超声清洗设备(上海宁商超声仪器有限公司)。

1.2 腐蚀实验方法

采用失重法计算0~t时段的累计平均腐蚀速率,公式如下:

$$v = \frac{W_0 - W}{A \times t} \quad (1)$$

式中: v 为0~t时段的表观累计平均腐蚀速率($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$); W_0 、 W 分别为腐蚀前后试片质量(g); A 为试片暴露面积(m^2); t 为腐蚀时间(h)。不同时间点对应达到规定暴露时间后取出的独立试片。该指标反映从试验开始至t时刻的总失重平均水平,不是瞬时腐蚀速率,不能区分均匀腐蚀与局部腐蚀对总失重的贡献,以下数值均按表观累计平均腐蚀速率报告。

每份水合盐称取25.000 g,称量允许误差为 $\pm 0.020 \text{ g}$ 。试片完全浸没于介质后,将带螺纹盖的塑料容器旋紧,并置于60℃恒温水浴中,温度波动控制在 $\pm 1^\circ\text{C}$,使三种介质在相同热边界下保持熔融;该条件与同类磷酸盐-硫酸盐水合盐腐蚀研究所采用的 $60 \pm 1^\circ\text{C}$ 条件一致。暴露时间分别为120、

240、360、480 和 600 h。60℃ 高于 DSP、SSD 和 CCH 的典型相变温区，适用于三种介质的静态熔融相容性筛选；但各盐的水合状态、离子活度和物性不同，因此跨体系结果仅比较数量级和显著趋势，不将差异单独归因于盐种。

装样后将带螺纹盖的容器旋紧，暴露期间不反复开启，以减少水分逸散。以纯水作为保守近似，60℃ 时饱和蒸气压约为 19.9 kPa；若以 20 ± 5 mL 气相空间估算，初次达到气液平衡时气相所含水为 2.6 ± 0.6 mg，相当于 25.000 g 介质质量的 $0.010\% \pm 0.002\%$ 。该数值仅表示密闭头空间中的平衡水量级，不代表 600 h 内经容器泄漏造成的累计损失，也不用于修正腐蚀速率。

60℃ 高于三种水合盐的相变温区，介质在试验中保持熔融。文献报道 DSP 的熔点约为 35.5℃，并在约 38.7 和 55.9℃ 出现脱水相关吸热过程；SSD 存在非共格熔融，CCH 在失水条件下也可能向低水合物转变^[4-5]。本试验的旋盖措施降低了水分交换，但未通过 XRD、DSC 或卡尔费休法测定暴露前后的水合组成，因此上述文献仅用于界定可能的相态变化，不能作为本试验介质组成变化的实测结果。

达到设定时间后，取出试片，先以去离子水冲洗并用软毛刷轻刷，去除附着盐和松散腐蚀产物；随后在室温去离子水中超声清洗 5 min，以无水乙醇漂洗，在 60℃ 烘箱中干燥 30 min，冷却至室温后称量，并进行宏观和 100× 光学显微观察。三种金属均采用上述统一流程，未使用酸性化学除锈液。

1.3 缓蚀剂实验

在 DSP-铜、DSP-铝和 SSD-铜体系中，分别加入 BTA、葡萄糖和 CTAB，三种缓蚀剂的考察质量分数均为 0.5%、1.0% 和 1.5%。BTA 用于铜体系的依据是其含氮配位点及文献报道的 Cu-BTA 界面反应^[23-26]；葡萄糖作为多羟基、低毒添加剂，其对铝表面电化学行为的影响已有报道^[18]；CTAB 作为阳离子表面活性剂，其在铜表面的吸附和浓度效应已有研究^[27-28]。缓蚀试验采用与基础浸泡试验相同的静态熔融条件，仅根据 600 h 后的宏观和光学显微形貌比较各对应体系内不同浓度的表面响应，未测定缓蚀剂组的失重速率或缓蚀效率。

2 结果与讨论

2.1 金属在不同水合盐中的腐蚀行为及解释边界

2.1.1 十二水磷酸氢二钠体系：腐蚀差异与界面膜演变

图 1 给出了不锈钢、铝和紫铜在 DSP 中浸泡 600 h 后的表面形貌。在现有宏观和光学显微分辨率及取样视场内，不锈钢表面未观察到可分辨的腐蚀产物或深大坑状特征；铝试片失去部分金属光泽，并呈现坑状和缝隙状表面起伏；紫铜表面覆盖暗红色、较疏松的沉积物。这些形貌用于描述可见表面变化，不能替代腐蚀坑深度、点蚀密度或腐蚀产物成分的定量表征。

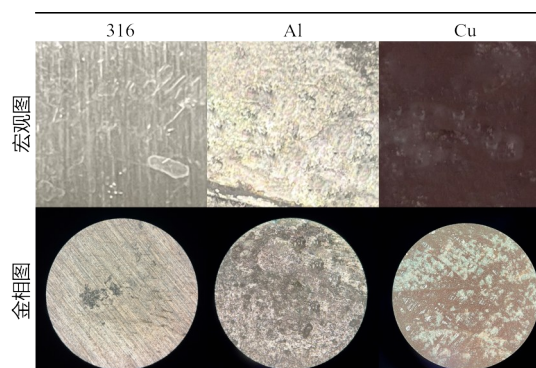


图 1 不锈钢、铝和铜试片在 DSP 中浸泡 600 h 后的宏观形貌和 100× 光学显微形貌

Fig. 1 Macroscopic images and optical 100× micrographs of stainless steel, aluminum, and copper specimens after immersion in DSP for 600 h

图 2 给出了三种金属在 DSP 体系中的表观累计平均腐蚀速率随暴露时间的变化。不锈钢在整个试验周期内均低于 $0.005 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。铜在早期达到约 $0.901 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 的较高值，随后累计平均值下降；铝的表观累计平均腐蚀速率随时间总体上升，最高约为 $0.451 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。该曲线表征 0~t 时段的平均失重水平，而非瞬时腐蚀速率，点间连线仅用于视觉引导，不代表连续变化路径或瞬时腐蚀速率。

铜在 DSP 中的表观累计平均腐蚀速率由早期较高值逐步下降，说明 0~t 时段的单位时间平均失重随暴露延长而降低。文献表明，铜的阳极溶解、含氧阴极过程以及界面沉积层均可能影响该趋势^[16,20]。初期较高的失重可能与铜的阳极溶解、溶解氧参与的阴极过程以及磷酸根物种对界面膜稳定性的影响有关；随着暴露时间延长，表面沉积物的

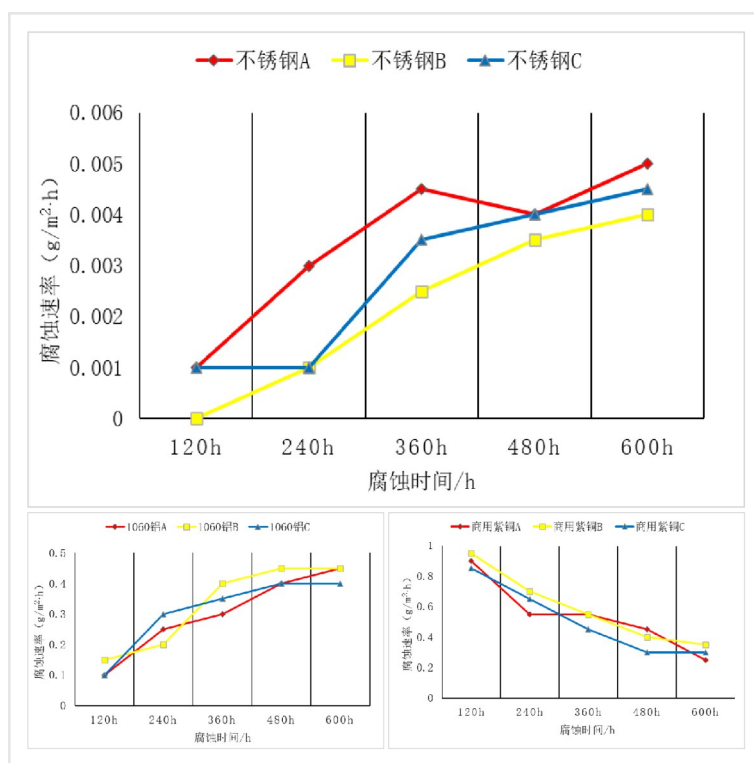


图2 DSP体系中不锈钢、铝和铜试片的表观累计平均腐蚀速率

Fig. 2 Apparent cumulative average corrosion rates of stainless steel, aluminum, and copper specimens in the DSP system

覆盖可能提高传质阻力,使平均腐蚀速率下降。

铝在DSP中呈现随暴露增强的坑状和缝隙状表面特征,提示天然氧化膜可能存在局部薄弱区域。 $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 平衡、含水状态及溶解氧均可能影响铝表面膜的溶解与再生^[21]。DSP体系中未外加氯盐,其局部腐蚀可主要归因于磷酸根物种、含水状态、溶解氧及氧化膜稳定性的共同影响。

不锈钢在DSP中保持较低的表观累计平均腐蚀速率,这一现象与含Cr不锈钢钝化的一般规律相符^[9]。能说明在本试验流程和600 h暴露期内,316不锈钢相对于1060铝和紫铜表现出较低的总失重。

2.1.2 十水硫酸钠体系:腐蚀差异与硫酸根影响

图3给出了三种金属在SSD中浸泡600 h后的表面形貌。紫铜表面出现较均匀的暗褐色沉积和明显色泽变化;铝试片的金属光泽减弱,并出现局部斑块状表面特征;不锈钢表面整体变化较小。在现有分辨率和有限视场内未观察到可分辨的深大坑状特征,但这不能排除视场外或分辨率以下的局部腐蚀。

图4给出了三种金属在SSD体系中的表观累计

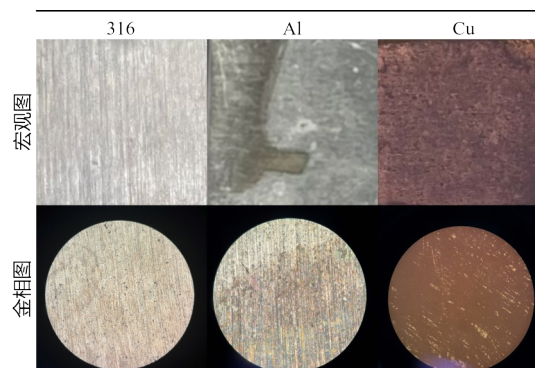


图3 不锈钢、铝和铜试片在SSD中浸泡600 h后的宏观形貌和100×光学显微形貌

Fig. 3 Macroscopic images and 100× optical micrographs of stainless steel, aluminum, and copper specimens after immersion in SSD for 600 h

平均腐蚀速率。铜在120 h时约为 $0.091 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,随后累计平均值总体下降;铝的最高值约为 $0.039 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$;不锈钢在整个试验期间均低于 $0.004 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。各符号表示相应时点的0~t累计平均值,点间连线仅用于视觉引导。

在SSD体系中,铜的早期表观累计平均腐蚀速率较高,随后下降。 SO_4^{2-} 的界面作用、铜的阳

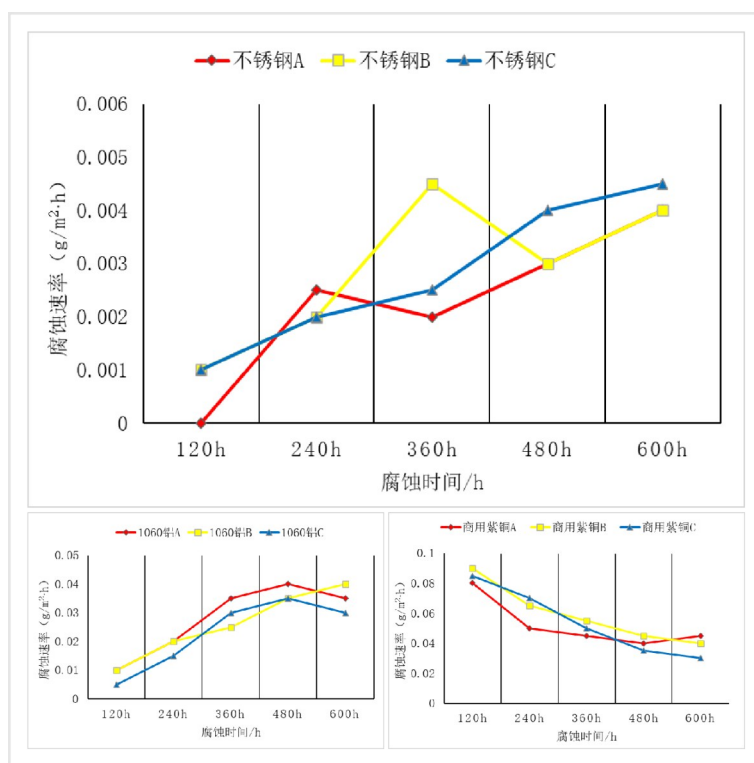


图4 SSD体系中不锈钢、铝和铜试片的表观累计平均腐蚀速率

Fig. 4 Apparent cumulative average corrosion rates of stainless steel, aluminum, and copper specimens in the SSD system

极溶解以及腐蚀产物逐步覆盖均可能影响失重和传质过程^[22]。铜因其标准电位较低 ($E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$)，在含氧环境中易发生阳极溶解： $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ ，而 SO_4^{2-} 的吸附进一步降低了反应活化能，加速腐蚀进程。

铝在 SSD 中的表观累计平均腐蚀速率低于铜，图 3 中的局部斑块状特征提示表面氧化膜可能存在不均匀区域。 SO_4^{2-} 及介质含水状态可能影响膜层稳定性，但现有形貌与失重结果不能区分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 或其他界面物种^[21-22]。铝的腐蚀速率远低于铜，这与其表面氧化膜的屏蔽效应及溶液中较高 pH 值 (≈ 7) 有关。

不锈钢在 SSD 中的表观累计平均腐蚀速率始终低于 $0.004 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，说明其在本试验流程和暴露期内的总失重较低。该现象与中性硫酸盐介质中不锈钢表面钝化的一般认识相符，这表明 SO_4^{2-} 对其 Cr_2O_3 钝化膜的破坏能力有限，进一步印证了不锈钢在硫酸盐介质中的适用性。

2.1.3 六水氯化钙体系：氯离子环境下的相对相容性

图 5 给出了三种金属在 CCH 中浸泡 600 h 后的

表面形貌。三种金属的宏观表面均未出现大面积可见锈蚀；在现有光学显微分辨率视场内，也未观察到可分辨的深大坑状特征。结果表明，在本试验时长和条件下三种金属的表面变化较轻，但氯离子环境中的局部腐蚀风险仍需关注。

图 6 显示，三种金属在 CCH 体系中的表观累计平均腐蚀速率整体较低，600 h 时均低于 $0.02 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

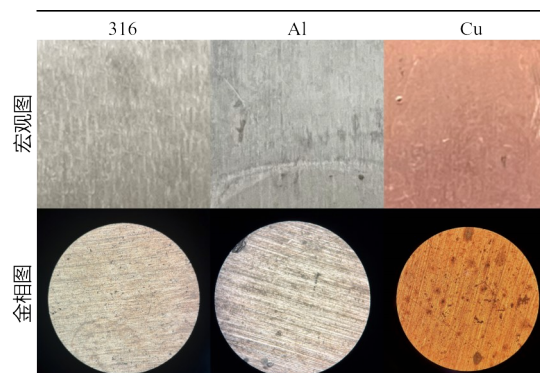


图5 不锈钢、铝和铜试片在 CCH 中浸泡 600 h 后的宏观形貌和 100× 光学显微形貌

Fig. 5 Macroscopic images and 100× optical micrographs of stainless steel, aluminum, and copper specimens after immersion in CCH for 600 h

$\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ 。铜的数值在早期相对较高,随后累计平均值总体下降;铝和不锈钢仅出现小幅波动。各符号

表示相应时点的0~t累计平均值,点间连线仅用于视觉引导。

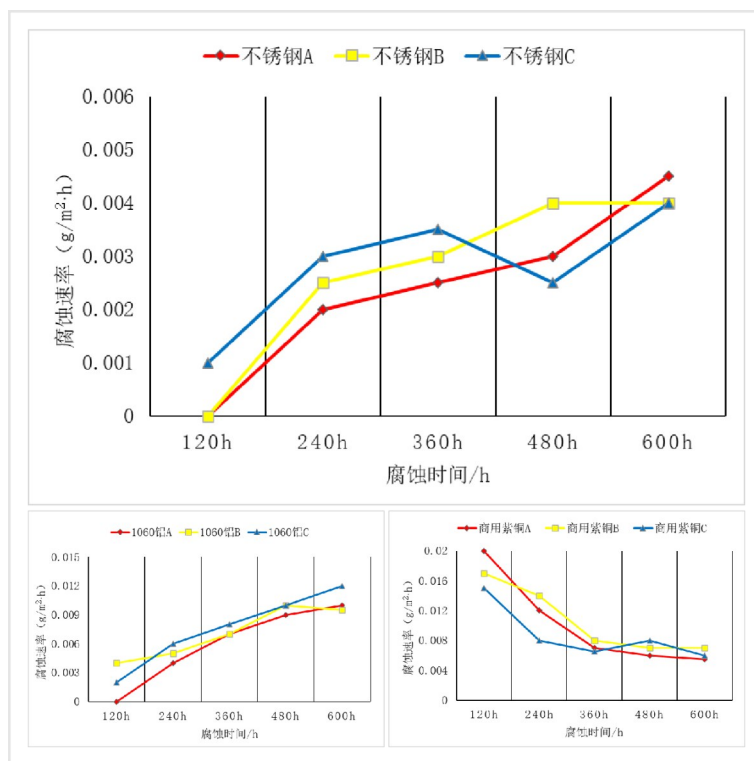


图6 CCH体系中不锈钢、铝和铜试片的表观累计平均腐蚀速率

Fig. 6 Apparent cumulative average corrosion rates of stainless steel, aluminum, and copper specimens in the CCH system

CCH含有 Cl^- ,但本试验的总失重和有限视场形貌显示三种金属在600 h内的可见腐蚀程度较轻。这一现象与介质的环境条件密切相关,介质pH、含水状态、溶解氧以及表面氧化物或沉积层均可能影响该现象。六水氯化钙溶液呈弱碱性($\text{pH} \approx 7-8$),有利于铝和不锈钢表面保护膜(Al_2O_3 、 Cr_2O_3)的稳定存在。对于铜,其在弱碱性环境中可形成 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 混合氧化膜,具有一定的保护性。

在 $60 \pm 1^\circ\text{C}$ 静态熔融条件下,CCH体系中三种金属的600 h表观累计平均腐蚀速率均低于 $0.02 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。CCH体系的结果表明三种金属在本试验静态熔融条件下具有较好的短期相对相容性。尽管 Cl^- 具有强穿透能力,但在中性或弱碱性环境中,其侵蚀速率受到抑制。此外, Ca^{2+} 的存在可能在一定程度上与 OH^- 结合,促进表面沉积层的形成,进一步阻隔 Cl^- 的接触。因此,尽管六水氯化钙中 Cl^- 浓度高,但三种金属均表现出可接受的耐蚀性,尤其

不锈钢仍为首选材料。

2.1.4 表观累计平均速率与跨体系比较的适用边界

图2、图4和图6采用不同纵坐标尺度,是为了保留各盐体系内低速数据的可辨识度。三图中的数据点均为0~t时段的表观累计平均失重速率,连线不代表连续反应路径;因此不宜从折线斜率推断瞬时腐蚀过程。表观累计平均速率可用于比较相同流程下的总失重水平,但不能区分均匀腐蚀和局部腐蚀,也不能替代最大坑深或点蚀密度指标。

三种盐均在 $60 \pm 1^\circ\text{C}$ 和相同清洗流程下测试,但其化学组成、水合状态、离子活度和熔融物性不同;此外,600 h实际失水量未称量,基材清洗损失也未作空白修正。故本文的主要比较层级为同一盐体系内三种金属之间的相对差异;不同盐体系之间仅比较表观速率的数量级和显著趋势,不将差异单独归因于阴离子种类。

2.2 缓蚀剂引起的表面形貌变化与假设性机制

2.2.1 BTA对DSP-铜体系的初步形貌评价

图7和图8比较了DSP体系中0.5%、1.0%和1.5%BTA条件下铜试片的表面状态。与未添加BTA的试片相比，1.5%BTA对应试片在600 h后保持较明显的金属色泽，现有光学显微视场中的斑块状和晶界状表面特征相对较少。在所考察浓度范围内，1.5%BTA组的表面腐蚀特征最少，表现出较好的形貌防护效果。

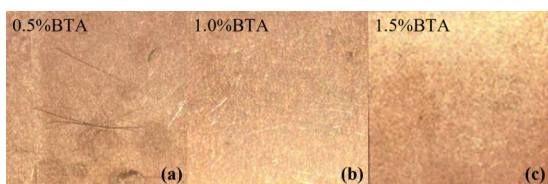


图7 DSP体系中0.5%、1.0%和1.5%BTA条件下铜试片的宏观形貌

Fig. 7 Macroscopic images of copper specimens in the DSP system containing 0.5%, 1.0%, and 1.5%BTA

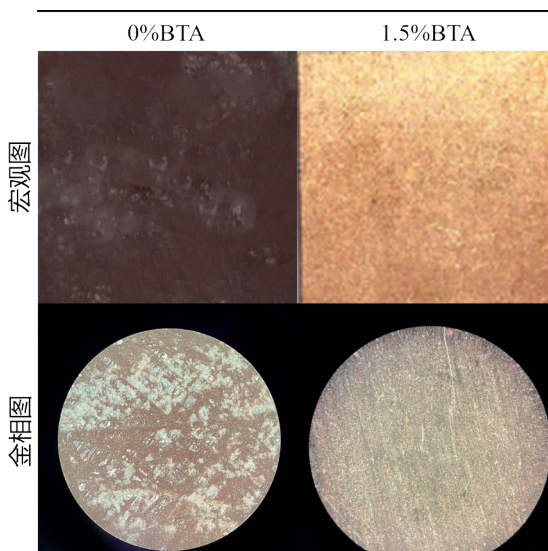


图8 DSP体系中未添加和添加1.5%BTA的铜试片宏观形貌和100×光学显微形貌

Fig. 8 Macroscopic images and 100× optical micrographs of copper specimens in DSP without and with 1.5%BTA

BTA分子含有多个氮配位位点，既有铜体系研究报道了其界面吸附及与Cu(I)相关的Cu-BTA复合层^[23-26]。结合表面腐蚀特征的减少，吸附与表面复合膜可能共同降低铜与DSP的直接接触。[Cu(I)BTA]_n的生成量、连续性及膜厚仍需膜层成分和结构表征加以确定。

在0.5%~1.5%的考察范围内，1.5%BTA组的宏观和光学显微形貌相对较好，该非单调变化可能与界面覆盖、溶解度和体相聚集等因素共同有关，不能将1.5%定义为工程最优浓度。

BTA的防护作用可能源于界面吸附和反应层屏蔽的协同效应^[26]。它不仅通过物理覆盖阻隔腐蚀介质，还通过化学吸附改变铜表面的电化学特性，提高阳极极化阻力，抑制Cu的溶解反应。

2.2.2 葡萄糖对DSP-铝体系的初步形貌评价

图9和图10比较了DSP体系中0.5%、1.0%和1.5%葡萄糖溶液条件下铝试片的表面状态。未加葡萄糖时，铝表面可见较多坑状表面特征；1.5%葡萄糖溶液对应试片保持较明显的金属光泽，现有显微视场中的坑状区域相对较少。上述差异属于定性形貌观察，不能替代腐蚀速率、坑深或点蚀密度测量。

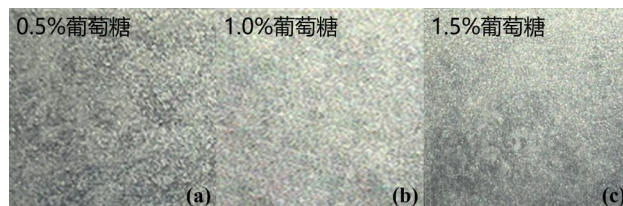


图9 DSP体系中0.5%、1.0%和1.5%葡萄糖条件下铝试片的宏观形貌

Fig. 9 Macroscopic images of aluminum specimens in the DSP system containing 0.5%, 1.0%, and 1.5%glucose

葡萄糖为多羟基化合物。结合相关研究^[18]，界面吸附、与溶出Al³⁺的配位以及局部含水结构变化可作为解释形貌差异的候选路径，做以下讨论分析：

(1) 羟基吸附与配位：葡萄糖的羟基可能与铝表面或溶出的Al³⁺发生相互作用，降低部分活性位点与介质的直接接触^[18]。

(2) 表面膜稳定化：葡萄糖及其反应产物可能影响局部水化和传质过程，从而有利于铝表面膜维持。界面pH和膜层组成将影响相关反应路径，其中溶解氧还原与氧化膜再生的贡献尚需进一步表征。

(3) 浓度效应：1.5%组在现有图像中呈现相对较少的坑状表面特征，表明葡萄糖的形貌防护效果随添加量呈非单调变化。

已有研究观察到葡萄糖可改变铝合金电极的电

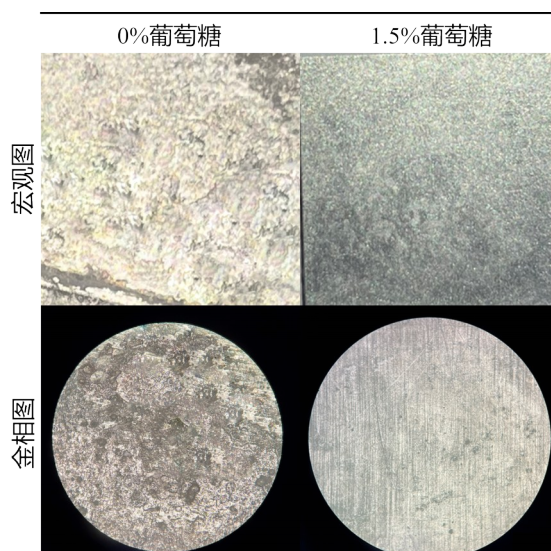


图10 DSP体系中未添加和添加1.5%葡萄糖的铝试片宏观形貌和100×光学显微形貌

Fig. 10 Macroscopic images and 100× optical micrographs of aluminum specimens in DSP without and with 1.5% glucose

化学活性和表面腐蚀状态^[18]，与本研究的形貌趋势具有一定一致性。基于其低毒和易获得等特点，葡萄糖可作为DSP-铝体系的候选绿色添加剂，但尚需评估其对相变温度、相变焓和循环稳定性的影响。

2.2.3 CTAB对SSD-铜体系的初步形貌评价

图11和图12比较了SSD体系中0.5%、1.0%和1.5%CTAB条件下铜试片的表面状态。1.0%CTAB对应试片的宏观斑块状特征相对较少，现有光学显微视场也较未添加组均匀；1.5%组未显示进一步的形貌改善。因此，可认为1.0%组在本试验浓度范围内的表面形貌相对较好。

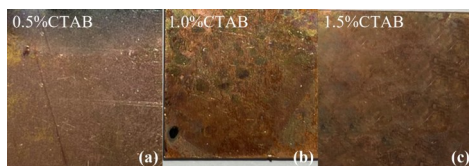


图11 SSD体系中0.5%、1.0%和1.5%CTAB条件下铜试片的宏观形貌

Fig. 11 Macroscopic images of copper specimens in the SSD system containing 0.5%, 1.0%, and 1.5% CTAB

CTAB由带正电的季铵盐头基和疏水烷基链组成。已有铜体系研究表明，CTAB的界面吸附及溴离子参与可导致浓度依赖，甚至抑制与促进并存的

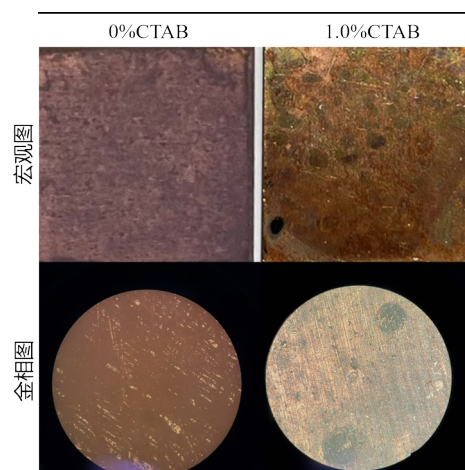


图12 SSD体系中未添加和添加1.0%CTAB的铜试片宏观形貌和100×光学显微形貌

Fig. 12 Macroscopic images and 100× optical micrographs of copper specimens in SSD without and with 1.0% CTAB

腐蚀响应^[27-28]。结合SSD中的 SO_4^{2-} 和表面形貌变化，CTAB界面吸附可能对水、溶解氧和离子迁移产生一定屏蔽作用，其具体吸附构型受铜表面电荷、介质离子强度及分子聚集行为等因素影响。

0.5%~1.5%范围内的形貌差异可能与界面覆盖和表面活性剂聚集行为有关，CTAB的形貌防护效果呈非单调变化。0.5%CTAB时吸附层覆盖不全；1.0%时形成致密单分子层，缓蚀效率最高；1.5%时可能形成胶束，部分分子不再参与吸附，甚至影响膜层稳定性。因此，1.0%为本试验浓度范围内最佳添加浓度。

2.3 缓蚀剂对储热性能的潜在影响与工程评价要求

缓蚀剂加入水合盐PCM后会改变体系组成。若添加剂在相变温区内不贡献潜热且不改变基体相变过程，仅按质量稀释估算，添加量为0.5%、1.0%和1.5%时，单位质量复合体系的相变焓理论上分别为原PCM的99.5%、99.0%和98.5%，稀释项仅对应约0.5%、1.0%和1.5%的降低。该估算不是DSC实测值；添加剂与水、盐离子或水合晶体的相互作用还可能改变相变温度、过冷度、相分离、黏度和成核行为^[4-5]。

已有DSP-SSD复合水合盐研究表明，添加3.25% $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 可将过冷度降至3.4℃，并在200次循环后保持稳定；1%CMC或1% $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 对该复合体系的整体热特性影响较小，但对

不同金属的腐蚀作用并不一致^[29]。这说明添加剂的热性能与腐蚀效应均具有体系依赖性。本研究未开展差示扫描量热、热导率或相变循环测试，因而不能将形貌相对较好的添加量直接推荐为工程配方。后续筛选应同步考察相变温度、相变焓、过冷度、相分离及熔融-凝固循环稳定性，并在腐蚀防护与储热性能之间进行综合权衡。

3 结 论

本研究比较了 316 不锈钢、1060 铝和紫铜在 DSP、SSD 和 CCH 三种水合盐中的腐蚀相容性，并对 BTA、葡萄糖和 CTAB 引起的表面形貌响应进行了初步评价。根据累计平均失重与定性形貌结果，得出以下结论：

(1) 在 $60\pm 1^\circ\text{C}$ 静态熔融、相同清洗流程和 600 h 暴露期内，316 不锈钢在三种水合盐中的表观累计平均腐蚀速率均处于较低水平，其中最高值不超过 $0.005\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。该结果表明其相对于 1060 铝和紫铜具有较低总失重，表现出优于 1060 铝和紫铜的相对相容性。

(2) 在各盐体系内部，金属间的表观累计平均失重差异明显：DSP 中铜和铝的数值高于不锈钢，SSD 中铜的早期累计平均值较高；CCH 中三种金属在 600 h 时均低于 $0.02\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。盐种与金属类型对腐蚀行为具有显著影响，但跨盐体系差异不能完全归因于盐种本身。

(3) 在 0.5%~1.5% 的考察范围内，初步观察表明，1.5%BTA、1.5% 葡萄糖和 1.0%CTAB 对应试品分别在 DSP-铜、DSP-铝和 SSD-铜体系中呈现相对较少的可见表面腐蚀特征。上述浓度代表形貌筛选结果，为相应体系中形貌防护效果较好的添加量。

(4) 三类添加剂的候选作用路径具有差异：BTA 可能涉及含氮配位及 Cu-BTA 界面层，葡萄糖可能涉及多羟基吸附与 Al^{3+} 配位，CTAB 可能通过阳离子表面活性剂吸附改变界面润湿和物质传递，三类缓蚀剂均表现出与界面吸附或表面膜稳定化相关的作用特征。

参 考 文 献

[1] 马世豪, 李伟华, 郑海兵, 等. 钢筋阻锈剂的阻锈机理及性能评价的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2017, 38(12): 963 - 968.

[2] 张梦然. 材料腐蚀使中国每年损失数千亿美元[N]. 科技日报, 2017.

[3] Xu C, Zhang H, Fang G. Review on thermal conductivity improvement of phase change materials with enhanced additives for thermal energy storage[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 51: 104568.

[4] 孙世平, 李翔, 申月, 等. 无机水合盐相变储能材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2023, 51(4): 26-31+8.

[5] Dixit P, Reddy V J, Parvate S, et al. Salt hydrate phase change materials: Current state of art and the road ahead[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 51: 104360.

[6] Mehling H, Cabeza L F. Heat and cold storage with PCM: An up to date introduction into basics and applications[M]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.

[7] Dheep G R, Sreekumar A. Thermal reliability and corrosion characteristics of an organic phase change materials for solar space heating applications[J]. Journal of Energy Storage, 2019, 23: 98 - 105.

[8] Fernández A G, Lasanta M I, Pérez F J. Molten salt corrosion of stainless steels and low-Cr steel in CSP plants[J]. Oxidation of Metals, 2012, 78(5-6): 329-348.

[9] Marin P E, Ushak S, de Gracia A, et al. Assessing corrosive behaviour of commercial phase change materials in the $21 - 25^\circ\text{C}$ temperature range[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 32: 101711.

[10] Wang H, Xu J, Du X, et al. Stretchable and self-healing polyurethane coating with synergistic anticorrosion effect for the corrosion protection of stainless steels[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 164: 106672.

[11] Zhang Z, Li W, Zhang W, et al. Experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies of methionine and valine as corrosion inhibitors on carbon steel in phase change materials (PCMs) solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 272: 528 - 538.

[12] Naikwadi A T, Samui A B, Mahanwar P A. Melamine-formaldehyde microencapsulated n-Tetracosane phase change material for solar thermal energy storage in coating[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 215: 110676.

[13] 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).

[14] 姜军, 王军阳, 金武俊, 等. 带肋钢腐蚀及其防腐技术研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(4): 439 - 449.

[15] 周闻云, 郭浩, 李冬冬, 等. 钢材用缓蚀剂研究进展[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(3): 83 - 89.

[16] Zhao T, Munis A, Zheng M, et al. 2-(2-Pentadecyl-4, 5-dihydro-1H-imidazol-1-yl)ethanol as a sustainable inhibitor for copper corrosion in molten hydrated phase change materials[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 316: 113927.

[17] Zhao H, Zhang X, Ji L, Hu H, Li Q. Quantitative structure - activity relationship model for amino acids as corrosion inhibitors based on the support vector machine and molecular design[J]. Corrosion Science, 2014, 83: 261 - 271.

[18] 霍佳磊, 王为. 葡萄糖对铝合金电极电化学活性及自腐蚀的影响[J].

- 中国表面工程, 2016, 29(2): 37 - 42.
- [19] Zhang Z, Tian N, Zhang W, et al. Inhibition of carbon steel corrosion in phase-change-materials solution by methionine and proline[J]. Corrosion Science, 2016, 111: 675 - 689.
- [20] 赵天宇. 磷酸氢二钠/硫酸钠水合盐中典型金属的腐蚀和缓蚀机理研究[D]. 西北大学, 2021.
- [21] Zhao T, Munis A, Rehman A U, et al. Corrosion behavior of aluminum in molten hydrated salt phase change materials for thermal energy storage[J]. Materials Research Express, 2020, 7 (1): 015529.
- [22] Liu G, Zhang Y, Wu M, et al. Electrochemical analysis of carbon steel corrosion induced by chloride and sulfate ions in simulated concrete pore solution[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2018, 13(7): 6248-6258.
- [23] Awad M K. Computational simulation of the molecular structure of some triazoles as inhibitors for the corrosion of metal surface [J]. Journal of Molecular Structure, 2010, 959(1): 66 - 74.
- [24] Xu Q, Chen L, Yang F, Cao H. Influence of slurry components on copper CMP performance in alkaline slurry[J]. Microelectronic Engineering, 2017, 183-184: 1-11.
- [25] 徐瑞峰, 罗意, 薛卫国. 苯并三唑缓蚀机理的探讨[J]. 合成润滑材料, 2017, 44(1): 22 - 24.
- [26] Li J, Lu X C, Zhang Z B. Inhibition mechanism of benzotriazole in copper chemical mechanical planarization[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 607: 74-78.
- [27] Ma H Y, Chen S H, Zhao S Y, Liu X Q, Li D G. A study of corrosion behavior of copper in acidic solutions containing cetyltrimethylammonium bromide[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2001, 148(11): B482-B488.
- [28] Murira C M, Punckt C, Schniepp H C, et al. Inhibition and promotion of copper corrosion by CTAB in a microreactor system [J]. Langmuir, 2008, 24(24): 14269-14275.
- [29] Zheng M S, Cao G H, Xie C H. Improvement of comprehensive properties of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ hydrate composite [J]. International Journal of Energy Research, 2020, 44(9): 7396-7415.