



核桃青皮提取物复配缓蚀剂对柠檬酸溶液中钢的协同效应

李向红 邓书端 雷然 吴浩

Synergistic Effect of Walnut Green Husk Extract Complex Inhibitors on Steel in Citric Acid

Li Xianghong, Deng Shuduan, Lei Ran, Wu Hao

引用本文:

李向红, 邓书端, 雷然, 吴浩. 核桃青皮提取物复配缓蚀剂对柠檬酸溶液中钢的协同效应[J]. 西南林业大学学报, 2022, 42(4):1-14. doi: 10.11929/j.swfu.202202027

Li Xianghong, Deng Shuduan, Lei Ran, Wu Hao. Synergistic Effect of Walnut Green Husk Extract Complex Inhibitors on Steel in Citric Acid[J]. Journal of Southwest Forestry University(Natural Science), 2022, 42(4):1-14. doi: 10.11929/j.swfu.202202027

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11929/j.swfu.202202027>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

核桃青皮及其复配物在二氯乙酸溶液中对钢的缓蚀协同效应

Synergistic Inhibition Effect of *Juglans regia* Green Husk and Its Composite on Steel in Dichloroacetic Acid Solution
西南林业大学学报. 2021, 41(1): 100-109 <https://doi.org/10.11929/j.swfu.202004053>

核桃青皮提取物对 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 溶液中冷轧钢的缓蚀作用研究

Inhibition Effect of Walnut Green Husk Extract on Steel in $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ Solution
西南林业大学学报. 2020, 40(6): 153-159 <https://doi.org/10.11929/j.swfu.201910057>

木薯淀粉丙烯酸胺接枝共聚物对KOH溶液中铝的缓蚀作用

Inhibition Effect of Cassava StarchAcrylamide Graft Copolymer on Aluminium in KOH Solution
西南林业大学学报. 2021, 41(3): 162-168 <https://doi.org/10.11929/j.swfu.202001022>

糠醛交联板栗壳色素树脂对水中Cu(II)的吸附研究

Cu(II) Adsorption from Water onto Resin of Chestnut Shell Pigment Cross-linked with Furfural
西南林业大学学报. 2020, 40(4): 144-150 <https://doi.org/10.11929/j.swfu.201905006>

氨基改性纳米纤维素气凝胶的制备及吸附性能研究

Preparation and Adsorption Properties of Ammonia Modified Nano Cellulose Aerogels
西南林业大学学报. 2018, 38(3): 181-187 <https://doi.org/10.11929/j.issn.2095-1914.2018.03.026>

不同产地沉香结香率及醇提取物含量变异分析

Variation of Agarwood Formation Rate and Ethanol Extract Content of Agarwood from Different Origins
西南林业大学学报. 2017, 37(4): 35-40 <https://doi.org/10.11929/j.issn.2095-1914.2017.04.006>

DOI: 10.11929/j.swfu.202202027

引文格式: 李向红, 邓书端, 雷然, 等. 核桃青皮提取物复配缓蚀剂对柠檬酸溶液中钢的协同效应 [J]. 西南林业大学学报 (自然科学), 2022, 42(4): 1-14.

核桃青皮提取物复配缓蚀剂对柠檬酸溶液中钢的协同效应

李向红^{1,2} 邓书端³ 雷然^{1,2} 吴浩^{1,2}

(1. 西南林业大学西南地区林业生物质资源高效利用国家林业和草原局重点实验室, 云南昆明 650233; 2. 西南林业大学化学工程学院, 云南昆明 650233; 3. 西南林业大学材料科学与工程学院, 云南昆明 650233)

摘要: 采用回流提取法从农林废弃物核桃青皮制备出核桃青皮提取物 (WGHE), 利用失重法、动电位极化曲线、电化学阻抗谱和扫描电子显微镜 (SEM) 研究了 WGHE 与阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 对冷轧钢 (CRS) 在柠檬酸 ($H_3C_6H_5O_7$) 溶液中的缓蚀协同效应。结果表明: WGHE、SDBS 单独使用时均能一定程度抑制 1.0 mol/L $H_3C_6H_5O_7$ 对钢的腐蚀, 但最大缓蚀率低于 60%。当 WGHE 和 SDBS 复配后对冷轧钢具有优良的缓蚀性能, 最大缓蚀率可高达 94.2%, 缓蚀协同效应系数均大于 1, 两者之间发生了缓蚀协同作用; 协同效应程度随 WGHE 浓度的增加而不断增强, 但随温度的升高而下降, 在浸泡时间为 72 h 和酸浓度为 1.0 mol/L 时达到峰值。WGHE、SDBS 复配前后在钢表面的吸附行为均服从 Langmuir 吸附等温式, 但复配后吸附平衡常数显著上升, 而标准吸附 Gibbs 自由能更负。WGHE/SDBS 为混合抑制型缓蚀剂, 复配后使阴极和阳极反应腐蚀电流密度明显负移。EIS 只有一个时间常数, 其 Nyquist 图为单一弥散容抗弧, 钢/酸界面的电荷转移电阻大小顺序为: WGHE/SDBS > WGHE > SDBS。SEM 的微观形态证实了 WGHE/SDBS 复配缓蚀剂有效抑制了柠檬酸对钢表面的腐蚀, 且表面粗糙度显著降低。WGHE 中主要化学成分芦丁、槲皮素、1-甲基萘醌、胡桃醌与 SDBS 复配后也能发生协同作用, 但协同效应强度弱于 WGHE/SDBS。

关键词: 核桃青皮; 提取物; 十二烷基苯磺酸钠; 缓蚀协同效应; 柠檬酸; 钢; 吸附

中图分类号: S713

文献标志码: A

文章编号: 2095-1914(2022)04-0001-14

Synergistic Effect of Walnut Green Husk Extract Complex Inhibitors on Steel in Citric Acid

Li Xianghong^{1,2}, Deng Shuduan³, Lei Ran^{1,2}, Wu Hao^{1,2}

(1. Key Laboratory of National Forestry and Grassland Administration on Highly-Efficient Utilization of Forestry Biomass Resources in Southwest China, Southwest Forestry University, Kunming Yunnan 650233, China; 2. College of Chemical Engineering, Southwest Forestry University, Kunming Yunnan 650233, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Southwest Forestry University, Kunming Yunnan 650233, China)

Abstract: Walnut green husk extract (WGHE) was prepared by reflux method using forestry and agricultural residue of walnut green husk as the raw materials. The synergistic inhibition effect of WGHE and the anionic surfactant of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) on the corrosion of cold rolled steel (CRS) in citric acid ($H_3C_6H_5O_7$) solution was studied by weight loss, potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscope (SEM). The results show that individual WGHE or SDBS can retard the corrosion of CRS surface in 1.0 mol/L $H_3C_6H_5O_7$ solution to some extent. However, the

收稿日期: 2022-04-12; 修回日期: 2022-05-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51761036, 52161016) 资助; 云南省基础研究计划杰出青年项目 (202001AV070008) 资助; 云南省万人计划“青年拔尖人才”专项 (51900109) 资助。

第 1 作者: 李向红 (1981—), 男, 博士, 教授, 博士生导师。研究方向: 植物缓蚀剂。Email: xianghong-li@163.com。

maximum inhibition efficiency is below 60% for either individual WGHE or SDBS. Incorporation of WGHE with SDBS can obtain efficient inhibitive action, and the maximum inhibition efficiency can reach as high as 94.2%. All synergism parameters are higher than 1, and so there is a true synergistic inhibition effect between WGHE and SDBS. The synergistic inhibition increases with an increase of WGHE concentration, while decreases with an increase of temperature, and reaches a peak value with the acid concentration of 1.0 mol/L and the immersion time of 72 h. No matter whether WGHE is mixed with SDBS, the adsorption behavior on steel surface obeys Langmuir adsorption isotherm. The adsorption equilibrium constant of WGHE/SDBS mixture is increased evidently comparing with individual WGHE or SDBS. WGHE/SDBS is a mixed-type inhibitor, which shifts both cathodic and anodic branches to negative corrosion current densities. EIS has only one time constant, and its Nyquist spectrum exhibits a depressed capacitive loop. The charge transfer resistance of steel/solution interface follows the order: WGHE/SDBS > WGHE > SDBS. SEM and AFM micrographs confirm that WGHE/SLS can efficiently alleviate the corrosion degree of steel surface in citric acid media, and the surface roughness is significantly dropped. There is a synergism between SDBS and the major components of rutin, quercetin, 1-methylnaphoquinone and juglone in WGHE, but their synergistic inhibition is below than the mixture of WGHE/SDBS.

Key words: walnut green husk; extract; sodium dodecyl benzene sulfonate; synergistic inhibition effect; citric acid; steel; adsorption

金属材料在加工使用过程中极易发生腐蚀, 据估计, 全球每年金属腐蚀损失高达4万亿美元^[1]。为了防止或减缓金属材料的腐蚀, 缓蚀剂由于使用方便、用量少、通用性强, 已成为目前最为重要的金属防护方法之一^[2]。传统有机合成缓蚀剂存在合成方法复杂、合成条件苛刻、成本偏高、毒性大等局限性, 使其应用推广受到较大程度的限制, 故寻求价廉、环保、高效的缓蚀剂为全球所关注^[3]。在众多环境友好型缓蚀剂中, 从天然植物中提取制备的植物源缓蚀剂则具有资源丰富、提取成本低廉、无毒、可生物降解等显著优势, 从而成为研究热点和重点, 具有良好的开发应用前景^[4-5]。一些植物提取物对钢在酸性溶液介质中具有良好的缓蚀效果, 近几年报道有橙子 (*Citrus* sp.) 皮^[6]、大麻 (*Cannabis sativa*) 叶^[7]、茶 (*Camellia sinensis*)^[8]、银杏 (*Ginkgo biloba*) 叶^[9]、油菜 (*Brassica campestris*)^[10] 等。这些植物提取物中的黄酮类、萜醌类、生物碱、氨基酸类化合物可通过分子结构中的含 O、N、S 极性原子的官能团有效吸附在钢表面而发挥缓蚀作用。在化工行业操作中所使用的缓蚀剂均为复配缓蚀剂, 故为了加快植物型缓蚀剂的应用推广, 有必要开展植物提取物的缓蚀协同研究, 以便研发出适应性强、使用范围更广、缓蚀效果更好的植物复配缓蚀剂。

缓蚀协同效应指的是 2 种缓蚀剂混合使用后缓蚀性能进一步增强的现象, 但缓蚀复配条件选择性极强, 如果复配不当, 不但不会发生协同效

应, 而且还可能复配后缓蚀率下降, 产生拮抗现象^[11]。植物提取物与其他缓蚀剂的缓蚀协同研究尚处于起步阶段, 缺乏缓蚀协同机理的理论指导, 故大多数协同体系的建立只能筛选摸索, 公开报道的文献较少。植物提取物与碘化物在酸中对钢的缓蚀协同效应已有初步研究, 如意大利番泻 (*Cassia italica*) 提取物/ Γ ^[12]、米糠提取物/ Γ ^[13] 等, 其协同机理可解释为 Γ 通过特性吸附在钢/酸界面后, 致使在酸介质中的质子化有机物更能有效发生吸附, 即卤素离子起到了“架桥”作用。然而, 碘化物价格昂贵, 严重制约了其在工业化方面的推广应用。表面活性剂产量大、成本低、毒性小, 其分子结构中含有亲水基和疏水链亲油基, 作为协同助剂和有机缓蚀剂复配后也会发生缓蚀协同效应^[14]。植物缓蚀剂实质上也是通过提取物中的含 O、N、S 极性原子的多种有机物吸附在金属/介质表面而起到缓蚀作用, 故从理论上讲, 可以将植物提取物和表面活性剂进行复配以便研发出缓蚀性能优良的植物复配缓蚀剂。

然而, 植物提取物与表面活性剂的缓蚀协同效应研究公开报道极为罕见, 研究发现 HCl 中稻 (*Oryza sativa*) 秆提取物和阳离子表面活性剂苯扎氯铵对钢存在缓蚀协同效应^[15]。最近, Heragh 和 Tavakoli^[16] 报道了植物实心牧豆树 (*Prosopis Farcta*) 提取物和阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠对钢在 HCl 中存在显著的缓蚀协同效应, 两者复配后缓蚀率可达 90%。然而, 关于植物复配缓蚀剂在有机酸介质中的缓蚀协同效应研究基本

未见公开报道。柠檬酸 ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 作为常见的有机酸, 其在工业酸洗领域中已广泛应用, 目前对钢在柠檬酸中研究和使用的较多的缓蚀剂为咪唑啉类化合物^[17]、咪唑啉类化合物^[18]、苯并三氮唑^[19]等 N-杂环化合物。近年来, 植物提取物作为柠檬酸介质中的缓蚀研究也开始引起人们的关注, 如竹 (*Bambusa sp.*) 叶^[20]、胡椒 (*Piper nigrum*)^[21]。研究发现, 植物提取物可以有效抑制钢在柠檬酸介质中的腐蚀, 是一种潜在应用前景良好的环境友好型缓蚀剂, 但其缓蚀性能不如有机合成缓蚀剂稳定, 故有必要进一步利用缓蚀协同效应进行复配。

我国是核桃生产大国, 种植面积年产量均位居全球第一^[22]。云南省自然气候条件优越, 非常适合于核桃种植, 核桃是云南省栽培范围最广、面积最大、产量产值最高的干果经济林, 其栽培面积和产量约占全国 1/3, 是我国核桃生产的第一大省^[23]。核桃青皮是核桃采收加工过程中被扔弃的废弃物, 堆放一段时间后会腐败变质, 并释放出难闻的气味。对于核桃青皮废弃物的回收利用一直是摆在核桃产业面前难以解决的问题。针对此问题, 近年来, 项目组一直致力于核桃青皮提取物 (WGHE) 作为防止或减缓金属材料腐蚀的缓蚀剂方面的研发工作。最近, 通过研究发现 WGHE 对冷轧钢在 HCl ^[24] 和氨基磺酸^[25] 中腐蚀具有显著的抑制作用, 且在钢表面的吸附满足 Langmuir 吸附等温式。在 H_3PO_4 溶液中, WGHE 和阴离子表面活性剂复配后在一定条件下会产生缓蚀协同效应^[26-27]。为了进一步持续深入此项工作, 研究探讨了 WGHE 和十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 对冷轧钢在 1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 介质中的缓蚀协同性能及作用机理, 为核桃青皮废弃物用作缓蚀剂提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究材料

研究所用钢材为冷轧钢片 (攀枝花钢铁厂生产), 各元素成分及含量为: 0.15% C、0.02% P、0.25% Mn、0.01% S、其余为 Fe。柠檬酸、乙醇 (95%)、丙酮、石油醚 (沸程: 60~90 °C) 为分析纯试剂; 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 为化学纯, 其分子结构式见图 1。从采收的成熟核桃上剥离出的核桃青皮, 在自来水上清洗灰尘后, 晾干水分后, 放入恒温烘箱中于 60 °C 充分干燥后 (约 2 d), 粉碎、封存于试剂瓶中待用。

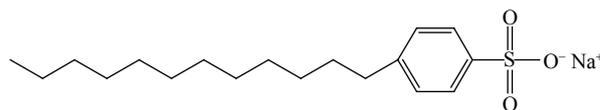


图 1 十二烷基苯磺酸钠的化学分子结构式
Fig. 1 Chemical molecular structure of sodium dodecyl benzene sulfonate

1.2 研究方法

1.2.1 WGHE 的提取制备

称取 10 g 核桃青皮粉末放入 250 mL 烧瓶, 加入 40% (体积分数) 乙醇水溶液 250 mL, 在室温下浸泡约 2 h, 搭建回流提取装置, 在 70 °C 的恒温水浴锅中回流提取 3 h。过滤、回收提取液后, 先在旋转蒸发仪上旋蒸浓缩至约 100 mL; 然后在分液漏斗中用石油醚进行多次萃取至上层澄清。下层提取再次进行旋蒸浓缩至约 40 mL, 将浓缩液置于 60 °C 烘箱中烘干, 从而制备出 WGHE (得率约为 18%), 放置干燥器中储存, 性状为棕色粉末状, 水溶性良好。

1.2.2 失重法缓蚀性能测试

将钢片裁剪为 25.0 mm × 20.0 mm × 0.50 mm 的试样, 用粗、中、细系列耐水砂纸打磨光亮后、洗净、丙酮脱脂、置于干燥器中备用。测试时先用电子天平 (0.1 mg) 称取冷轧钢片试样初始质量, 然后全浸于 250 mL 含 WGHE、SDBS 及 WGHE/SDBS 的 1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液中, 在一定温度下浸泡 24 h 后取出挂片试样, 采用自配的酸洗液 (500 mL 37% HCl + 20 g 六亚甲基四铵 + 500 mL 蒸馏水) 洗净钢表面的附着的腐蚀产物, 蒸馏水冲洗干净、吹干后, 再次在电子天平上称取腐蚀浸泡后的质量。通过腐蚀浸泡前后的质量差 (W), 得出冷轧钢片的腐蚀速率 (v , $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) 和失重法的缓蚀率 (η_w , %)。

$$v = \frac{W}{S \times t} \quad (1)$$

式中: S 为钢片试样的表面积 (m^2), t 为的浸泡时间 (h)。

$$\eta_w = \frac{v_0 - v}{v_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: v_0 、 v 为不含和含有一定浓度缓蚀剂的冷轧钢片的腐蚀速率 ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)。

1.2.3 动电位极化曲线测试和电化学阻抗谱 (EIS) 测试

动电位极化曲线和 EIS 测试均在 PARSTAT 2273 电化学工作站 (普林斯顿公司, 美国) 上完成; 测试的外电路用三电极系统: 饱和甘汞电极为参比电极、铂电极 (面积为 2.0 cm × 2.0 cm) 为对电极、冷轧钢片为工作电极。工作电极制作

时采用环氧树脂（一定比例的聚酰胺树脂）密封工作面，工作电极表面（1.0 cm × 1.0 cm）按 1.2.2 进行表面处理后，在 250 mL 测试液中自然状态下浸泡 2 h 后开始测试。测试时，动电位极化曲线采用先阴极、后阳极的连续扫描模式，电位范围为开路电位 ± 250 mV 区间，扫描速率为 0.5 mV/s；每条极化曲线采集数据点 500 个。动电位极化曲线法的缓蚀率（ η_p ）根据腐蚀电流密度进行求算：

$$\eta_p = \frac{i_{\text{corr}(0)} - i_{\text{corr}(\text{inh})}}{i_{\text{corr}(0)}} \times 100\% \quad (3)$$

式中： $i_{\text{corr}(0)}$ 、 $i_{\text{corr}(\text{inh})}$ 分别为冷轧钢电极在未添加和添加缓蚀剂的 1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液中的腐蚀电流密度（ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）。

EIS 测试时外加交流激励信号的幅值为 10 mV，其扫描频率区间范围为 0.01 Hz ~ 100 kHz，数据采集点数为 30。EIS 法的缓蚀率（ η_R ）按如下计算式得出：

$$\eta_R = \frac{R_{\text{t}(\text{inh})} - R_{\text{t}(0)}}{R_{\text{t}(\text{inh})}} \times 100\% \quad (4)$$

式中： $R_{\text{t}(\text{inh})}$ 、 $R_{\text{t}(0)}$ 分别为冷轧钢电极在不含和含缓蚀剂的电荷转移电阻（ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ）。

1.2.4 钢表面的扫描电子显微镜（SEM）测试

将表面处理好的冷轧钢片试样（25.0 mm × 20.0 mm × 0.50 mm）在 20 °C 恒温浸泡于 1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 不含和含缓蚀剂的溶液中，24 h 后取出洗净、吹干后立即在 Zeiss Sigma 300 扫描电子显微镜（德国蔡司）上测试。

2 结果与分析

2.1 WGHE 与 SDBS 的缓蚀协同性能

冷轧钢表面在 1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液中会发生持续不断的腐蚀，实验中可观察到表面会析出大量的气泡（ H_2 ），且在 24 h 后钢表面变成灰黑色。向 $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液中添加 WGHE、SDBS 及 WGHE/SDBS 复配缓蚀剂后，冷轧钢的腐蚀程度减缓，20 ~ 50 °C 时 WGHE、SDBS 及 WGHE/SDBS 在 1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液中的 η_w 随缓蚀剂浓度（ c ）的变化关系，见图 2。

从图 2a 可知，WGHE 单独的 η_w 在 10 ~ 50 mg/L 范围内随着浓度用量的增加而明显增大，而在 60 ~ 100 mg/L 范围内 η_w 基本维持不变，可能是由于缓蚀剂分子在钢表面的吸附量随浓度的增加而不断增大所致；而在 50 mg/L 后逐渐达到饱和吸附。当缓蚀剂浓度用量为 100 mg/L 时， η_w 为 54.1%

（20 °C）、50.0%（30 °C）、46.5%（40 °C）和 45.1%（50 °C）。由图 2b 可知，单独的阴离子表面活性剂 SDBS 的 η_w - c 变化规律与 WGHE 较为类似，各温度条件下均在 50 mg/L 后缓蚀性能基本处于稳定状态。表面活性剂的缓蚀率-浓度曲线会在临界胶束浓度（CMC）附件出现转折点，超过 CMC 后表面活性剂在钢表面的吸附达到饱和，故本缓蚀体系中 SDBS 的 CMC 值为 50 mg/L。20 ~ 50 °C 时 100 mg/L SDBS 的 η_w 分别为 56.1%、55.0%、51.1% 和 46.1%。综合图 2a、2b 可知，单独的 WGHE 和 SDBS 在柠檬酸介质中对冷轧钢具有一定程度的缓蚀作用，最大缓蚀率均超过 60%。同等缓蚀剂浓度用量条件下，WGHE 和 SDBS 的缓蚀性能基本相近。

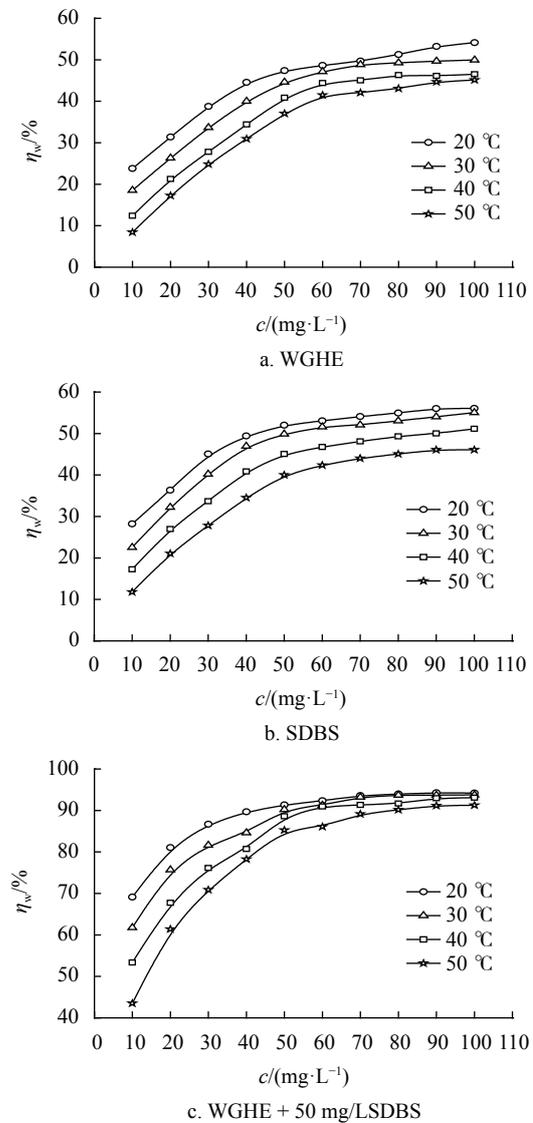


图 2 1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 中缓蚀率（ η_w ）和缓蚀剂浓度（ c ）关系

Fig. 2 Relationship between inhibition efficiency (η_w) and inhibitor concentration (c) in 1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$

为了增强缓蚀效能, 将 WGHE 和 SDBS 进行混合使用, 在复配体系中, 将 SDBS 的浓度选定为 50 mg/L, 改变 WGHE 的浓度用量, 腐蚀浸泡时间为 24 h, 失重法测试在在 20 ~ 50 °C 条件下的 WGHE/SDBS 的缓蚀性能, 见图 2c。与图 2a、2b 进行对比可以得出, WGHE 和 SDBS 复配使用后 η_w 均显著增加, 且在 10 ~ 100 mg/L 浓度范围内不断上升, 当 100 mg/L WGHE 和 50 mg/L SDBS 复配时, η_w 高达 94.2% (20 °C)、93.8% (30 °C)、93.1% (40 °C) 和 91.3% (50 °C), 表明 WGHE/SDBS 复配缓蚀剂对钢在柠檬酸介质中具有优良的缓蚀性能, 两者之间存在缓蚀协同效应。

当温度从 20 °C 升高至 50 °C 时, WGHE、SDBS 单独的缓蚀性能在整个缓蚀剂浓度区间均会下降。可能是由于温度升高后, 钢表面腐蚀程度加剧, 表面析出氢气的速率较快, 故缓蚀剂分子很难在钢表面发生吸附, 造成缓蚀性能下降所致。对于 WGHE 和 50 mg/L SDBS 复配缓蚀剂而言, 当 WGHE 浓度处于 10 ~ 50 mg/L 时, 缓蚀性能随温度的升高而下降较为明显; 当 WGHE 浓度增加至 50 ~ 100 mg/L 时, 缓蚀性能随温度升高而下降的幅度逐渐变慢, 可能是由于 WGHE 浓度用量增加后, 与 SDBS 混合使用在钢表面形成了致密的缓蚀膜层, 故能在高温条件下也呈现出良好的缓蚀性能。

2.2 WGHE 与 SDBS 的缓蚀协同效应系数

为了量化地考察 WGHE 和 SDB 之间的缓蚀协同效应强弱程度, 各复配条件下的缓蚀协同效应系数 (s) 按下式进行计算^[28]:

$$s = \frac{1 - \eta_A - \eta_B + \eta_A \eta_B}{1 - \eta_{AB}} \quad (5)$$

式中: η_A 、 η_B 分别为协同体系中 A 和 B 单独使用时的缓蚀率, 而 η_{AB} 为协同复配体系中 A 和 B 混合复配使用的缓蚀率。如果 A 和 B 复配后产生缓蚀协同效应, 则 $s > 1$; 若 A 和 B 复配后未发生任何相互作用, 则 $s = 1$; 而 A 和 B 复配使用后存在负协同作用 (拮抗效应), 则 $s < 1$ 。

20 ~ 50 °C 时 10 ~ 100 mg/L WGHE 与 50 mg/L SDBS 混合复配后的 s - c 变化关系见图 3。由图 3 可知, 除了 50 °C 时 10 mg/L WGHE 与 50 mg/L SDBS 复配外, 其余各复配条件下 s 均大于 1, 故 WGHE 与 SDBS 之间存在缓蚀协同效应。在 4 个温度下, s 均随 WGHE 浓度的增加而不断增大, 表明 WGHE 与 SDBS 之间的缓蚀协同效应在 WGHE 浓度用量增加后不断得到加强。当 WGHE

在较低浓度范围 (10 ~ 40 mg/L) 使用时, s 随温度的升高而下降, 故 WGHE/SDBS 协同效应程度在温度升高后下降。当 WGHE 的浓度增加至 50 ~ 100 mg/L 时, 20 ~ 40 °C 的 3 个温度的 s 值相互交错, 在 50 °C 时反而下降, 表明较高浓度的 WGHE 和 SDBS 复配后相互作用加强, 产生了较强的缓蚀协同效应; 在 20 ~ 40 °C 范围内温度变化对其协同作用影响较为复杂, 故协同效应程度随温度的波动较大, 而当温度升至较高温度 50 °C 时, 钢表面的腐蚀程度加剧, 致使 WGHE 和 SDBS 之间的协同效应减弱。

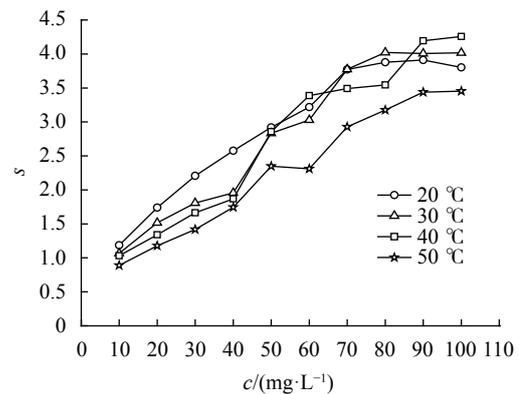


图 3 20 ~ 50 °C 时 1.0 mol/L $H_3C_6H_5O_7$ 溶液中 WGHE 与 SDBS 的缓蚀协同效应系数 (s)

Fig. 3 Synergism parameter (s) for the synergistic inhibition of WGHE with SDBS in 1.0 mol/L $H_3C_6H_5O_7$ solution at 20~50 °C

2.3 WGHE、SDBS、WGHE/SDBS 在钢表面吸附的等温式及热力学参数

2.3.1 在钢表面的吸附等温式

有机缓蚀剂一般通过在钢表面发生吸附而表现出良好的缓蚀性能, 为了阐释缓蚀剂分子的吸附行为, 假设缓蚀剂分子在钢表面的吸附覆盖度 (θ) 近似和缓蚀率相等, 借用 Langmuir 吸附等温式进行失重法缓蚀性能数据拟合^[29]:

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + c \quad (6)$$

式中: c 为缓蚀剂的质量浓度 (mg/L); K 为缓蚀剂分子在金属表面吸附的吸附平衡常数 (L/mg)。其值越大, 意味着缓蚀剂分子在金属表面的吸附趋势越大, 吸附强度越强。

图 4a, b, c 分别为 WGHE、SDBS 及 WGHE/SDBS 的 c/θ - c 数据点和拟合直线, 从图中可看出, 所有的拟合直线基本均表现出良好的线性关系。表 1 中列出了各条件下的 c/θ - c 的线性相关系数 (r^2) 和直线斜率值, 由表 1 可知, r^2 较为接近 1, 尤其是对于 WGHE 和 SDBS 复配缓蚀剂

而言, r^2 已近似等于1, 故 WGHE、SDBS 及 WGHE/SDBS 在钢表面的吸附规律符合 Langmuir 吸附方程式。值得注意的是, 对于单独的 WGHE 和 SDBS 而言, $c/\theta-c$ 拟合直线的斜率有所偏离 1, 说明吸附在钢表面的缓蚀剂分子之间存在相互排斥力^[30]; 当 WGHE 和 SDBS 复配后拟合直线的斜率已接近 1, 表明复配缓蚀协同体系的缓蚀剂分子之间相互排斥力减弱, 从而更能有效在钢表面形成缓蚀保护膜层, 从而具有更佳的缓蚀性能。同等温度下 WGHE 和 SDBS 复配使用后 K 值明显上升, 表明两者混合使用后在钢表面的吸附强度进一步增强, 从而具有良好的缓蚀作用。此外, 伴随着温度的升高 K 值降低, 故在温度升高后缓蚀剂分子在钢表面的吸附强度减弱, 可能与温度升高后缓蚀剂分子易发生脱附所致。

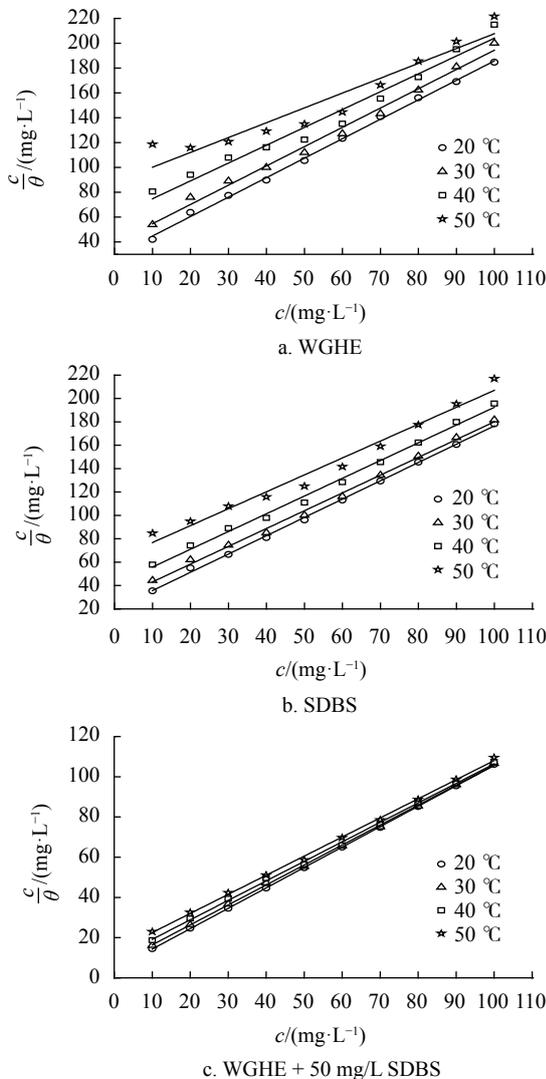


图4 缓蚀剂在 1.0 mol/L $H_3C_6H_5O_7$ 中钢表面吸附的 $c/\theta-c$ 拟合直线

Fig. 4 Straight fitted lines of $c/\theta-c$ for the adsorption of inhibitor on steel surface in 1.0 mol/L $H_3C_6H_5O_7$

表1 $c/\theta-c$ 线性回归参数

Table 1 Linear regression parameters of $c/\theta-c$

缓蚀剂	$t/^\circ\text{C}$	r^2	斜率	$K/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$
WGHE	20	0.9980	1.57	0.03444
	30	0.9913	1.55	0.02559
	40	0.9684	1.44	0.01656
	50	0.9062	1.20	0.01134
SDBS	20	0.9986	1.57	0.04994
	30	0.9965	1.52	0.03588
	40	0.9944	1.52	0.02460
	50	0.9758	1.45	0.01604
WGHE + 50 mg/L SDBS	20	0.9999	0.99	0.2404
	30	0.9995	0.98	0.1543
	40	0.9986	1.04	0.1056
	50	0.9988	1.06	0.07677

2.3.2 在钢表面的吸附热力学参数

在缓蚀溶液体系中, 缓蚀剂分子在钢/溶液界面上发生吸附, 吸附热力学参数可以探究此吸附过程的行为。标准吸附焓 (ΔH^0) 可以通过 Van't Hoff 方程进行求算^[30]:

$$\ln K = \frac{-\Delta H^0}{RT} + I \quad (7)$$

式中: K 为吸附平衡常数, T 为热力学温度 (K), R 为气体常数 (8.314 J/(K·mol)), I 为不定积分常数。根据 (7) 式, 作各条件下的 $\ln K-1/T$ 拟合直线, 见图 5。 $\ln K$ 和 $1/T$ 具有良好的线性关系, 其线性相关系数 (r^2) 分别为 0.9870, 0.9890 和 0.9971, 故可以由拟合直线的斜率 ($-\Delta H^0/R$) 求算出 ΔH^0 。

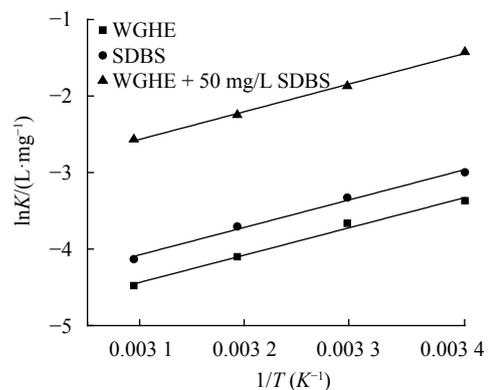


图5 $\ln K-1/T$ 拟合直线

Fig. 5 Fitted lines of $\ln K-1/T$

缓蚀剂分子在溶液中钢表面的吸附过程可看作是缓蚀剂分子驱替钢表面吸附水分子的取代过

程, 即吸附过程伴随着水分子的脱附过程。标准吸附 Gibbs 自由能 (ΔG^0) 根据如下关系式求算^[31]:

$$K = \frac{1}{c_{\text{solvent}}} \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \quad (8)$$

式中: c_{solvent} 为缓蚀溶液体系中溶剂 H_2O 的浓度, 由于缓蚀剂浓度用量较低, 且浓度单位需与缓蚀剂浓度一直, 故本体系中 c_{solvent} 值近似取值为 $1.0 \times 10^6 \text{ mg/L}$ 。

根据热力学函数之间的基本关系式, 标准吸附熵 (ΔS^0) 可借助如下关系式进行求算:

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0)/T \quad (9)$$

WGHE、SDBS、WGHE/SDBS 在钢表面的吸附热力学参数见表 2。

表 2 缓蚀剂在钢表面的吸附热力学参数

Table 2 Thermodynamic adsorption parameters of inhibitors on steel surface

缓蚀剂	$T/(\text{°C})$	$\Delta G^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
WGHE	20	-25.46	-29.61	-15.16
	30	-25.58	-29.61	-13.29
	40	-25.29	-29.61	-13.79
	50	-25.08	-29.61	-14.02
SDBS	20	-26.37	-29.74	-11.50
	30	-26.43	-29.74	-10.92
	40	-26.32	-29.74	-10.92
	50	-26.01	-29.74	-11.54
WGHE + 50 mg/L SDBS	20	-30.20	-30.00	0.68
	30	-30.11	-30.00	0.36
	40	-30.11	-30.00	0.35
	50	-30.22	-30.00	0.68

由表 2 可知, 各条件下 ΔG^0 均为负值, 表明等温等压条件下缓蚀剂分子在钢表面的吸附为自发过程; 此外, $\Delta G^0(\text{WGHE/SDBS}) < \Delta G^0(\text{WGHE}) < \Delta G^0(\text{SDBS})$, 故 WGHE 与 SDBS 混合使用在钢表面的吸附作用增强。 ΔG^0 的绝对值小于 20 kJ/mol 时, 缓蚀剂在金属表面的吸附为物理吸附; 当 ΔG^0 的绝对值大于 40 kJ/mol 时, 其吸附类型一般为化学吸附^[32]。 WGHE 与 SDBS 复配前后的 ΔG^0 均在 20 ~ 40 kJ/mol 范围内, 吸附类型为物理吸附和化学吸附同时存在的混合吸附。 $\Delta H^0 < 0$ 说明缓蚀剂在钢表面的吸附过程是放热的, 即当缓蚀剂分子在钢表面发生吸附后会释放能量到环境中; 此外, 所有 ΔH^0 的绝对值在 10 ~ 60 kJ/mol 范围内, 故吸附作用类型为同时含有物理吸附和化学吸附的混合吸附^[33]。 WGHE 与 SDBS 复配协同体系的 ΔH^0 绝对值小幅度降低, 故复配后放出

的热量相对于复配前单一 WGHE、SDBS 缓蚀剂而言减小。 WGHE、SDBS 在钢表面的吸附过程的熵减小, 由于缓蚀剂分子在钢表面吸附后混乱度减小, 对 WGHE 和 SDBS 复配缓蚀剂在钢表面的吸附为熵增加的过程, 可能是因为缓蚀剂分子吸附到钢表面的过程中引起了大量水分子的脱附, 从而导致混乱度反而有所增大所致^[34]。

2.4 腐蚀浸泡时间及酸浓度对缓蚀协同性能的影响

2.4.1 腐蚀浸泡时间对缓蚀协同性能的影响

为了研究缓蚀稳定性, 对 20 °C 是钢片在不同腐蚀浸泡时间范围 (12 ~ 96 h) 的 1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液中的缓蚀及协同性能作了测试, 结果见图 6。由图 6 可知, 单独的 100 mg/L WGHE 和 50 mg/L SDBS 在腐蚀浸泡时间为 12 h 时 η_w 分别为 46.5% 和 43.3%, 随着时间的延长而增大, 在 24 h 附近达到极大值; 然后在 24 ~ 96 h 范围内逐渐下降, 当浸泡时间为 96 h 时, η_w 分别下降至 37.6% 和 37.1%。产生此种现象的原因可能是由于缓蚀剂分子在金属表面的吸附膜层致密度随腐蚀浸泡时间的延长而逐渐加强, 故缓蚀性能先随时间的延长而增强; 但在 24 h 后由于酸介质持续不断地对钢表面浸蚀, 从而导致缓蚀膜层致密性逐渐变差, 因此缓蚀性能在较长时间浸泡后逐渐下降。对于 100 mg/L WGHE 和 50 mg/L SDBS 复配缓蚀剂而言, η_w 先随浸泡时间的延长而逐渐增大, 在 24 ~ 96 h 较长浸泡时间范围内均能保持优良的缓蚀性能, 当 t 为 96 h 时, η_w 仍为 90.14%, 故 WGHE/SDBS 具有良好的缓蚀稳定性。原因可能是由于 WGHE 和 SDBS 两者复配后需要一段时间 (约 24 h) 来形成致密的缓蚀膜层, 而且这层复配缓蚀膜层稳定性较好, 故能保持常时间的缓蚀稳定性。

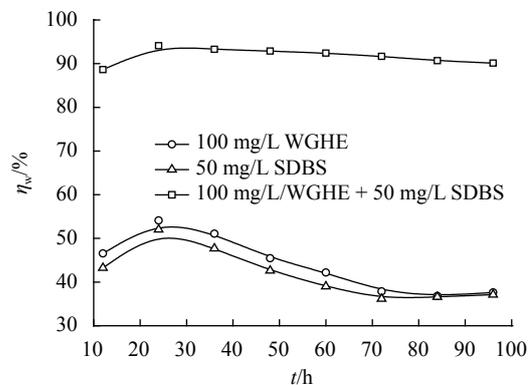


图 6 20 °C 时 1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 中缓蚀率 (η_w) 随浸泡时间 (t) 的变化曲线

Fig. 6 Relationship between inhibition efficiency (η_w) and immersion time (t) in 0.10 mol/L Cl_2HCCOOH at 20 °C

由图 7 可知, 缓蚀协同效应系数在所有浸泡时间范围内均明显高于 1, 故 WGHE 和阴离子表面活性剂 SDBS 之间存在实质缓蚀协同效应。此外, 浸泡时间在 12~72 h 范围内逐渐增大, 当浸泡时间为 72 h 时缓蚀协同效应系数达 4.76, 这意味着两者复配后在钢表面吸附时不断调整空间构型和相互作用, 从而使缓蚀膜层达到最佳致密完整性。此外, 缓蚀协同效应系数在 72~96 h 较长浸泡时间范围内随浸泡时间增大而下降, 故较长浸泡时间范围内缓蚀协同程度有所减弱。

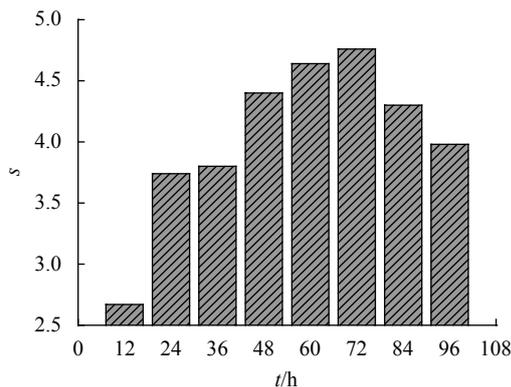


图 7 缓蚀协同效应系数 (s) 随浸泡时间 (t) 的变化曲线

Fig. 7 Relationship between synergism parameter (s) and immersion time (t)

2.4.2 酸浓度对缓蚀协同性能的影响

为了深入研究柠檬酸浓度对 WGHE 和 SDBS 之间的缓蚀协同性能影响规律, 采用失重法测试了 20 °C 时 100 mg/L WGHE、50 mg/L SDBS 及 100 mg/L WGHE + 50 mg/L SDBS 在 0.5 mol/L ~ 2.5 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液中的缓蚀性能 (浸泡时间为 6 h), 结果见图 8。

WGHE 或 SDBS 单独在 0.5~1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 随酸浓度增加而增大, 但随后在 1.0~2.5 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 随酸浓度增加而下降, WGHE 和 SDBS 在 2.5 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 中分别为 48.1% 和 45.6%; 高浓度柠檬酸对钢表面的腐蚀程度加剧, 故缓蚀性能有所下降。当 100 mg/L WGHE 和 50 mg/L SDBS 复配使用后, 在整个酸浓度范围内缓蚀协同性能基本保持稳定不变, 在 2.5 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 中缓蚀率为 90.1%。

由图 9 可知, 柠檬酸浓度对缓蚀协同效应影响较为显著, 当柠檬酸浓度为 1.0 mol/L 时, 缓蚀协同效应强度达到峰值, 这表明两者复配使用后与酸浓度密切相关, 选择性较高。

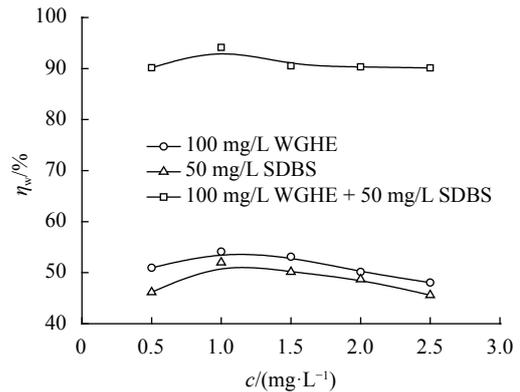


图 8 20 °C 时 $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 中缓蚀率 (η_w) 随酸浓度 (c) 的变化曲线

Fig. 8 Relationship between inhibition efficiency (η_w) and acid concentration (c) in 0.10 mol/L Cl_2HCCOOH at 20 °C

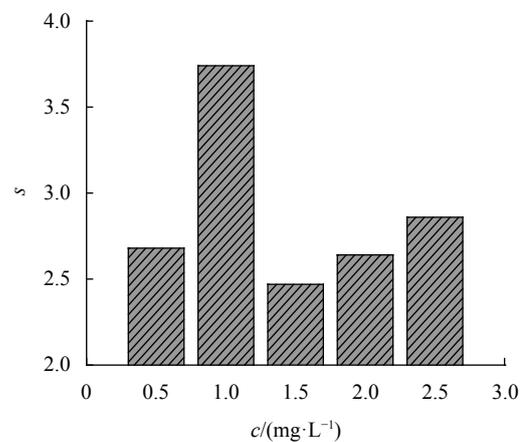


图 9 20 °C 时 $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 中缓蚀协同效应系数 (s) 随酸浓度 (c) 的变化曲线

Fig. 9 Relationship between synergism parameter (s) and acid concentration (c) in 0.10 mol/L Cl_2HCCOOH at 20 °C

2.5 动电位极化曲线及电化学阻抗谱

2.5.1 动电位极化曲线

20 °C 时冷轧钢在含有 100 mg/L WGHE、100 mg/L SDBS、50 mg/L WGHE + 50 mg/L SDBS、100 mg/L WGHE + 50 mg/L SDBS 的 1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液中的动电位极化曲线, 见图 10。与未添加缓蚀剂的空白 1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液的极化曲线相比, 添加 WGHE、SDBS 及 WGHE/SDBS 使阴、阳两极的极化曲线均向左移, 即同时使腐蚀电流密度变小, 故 WGHE 和 SDBS 复配前后均为混合抑制型缓蚀剂。和单独的 WGHE、SDBS 相比, WGHE 与 SDBS 混合复配使用后对阴阳两极的抑制作用进一步增强, 且使腐蚀电流密度往更负的方向移动, 故 WGHE/SDBS 复配缓蚀剂表现出更好的缓蚀作用。

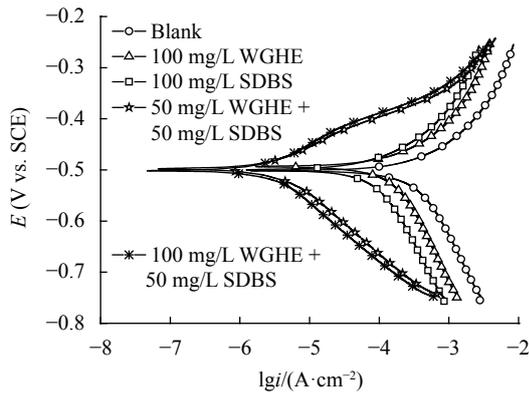


图 10 20 °C 时冷轧钢在添加缓蚀剂的 1.0 mol/L H₃C₆H₅O₇ 溶液中的动电位极化曲线:
Fig. 10 Potentiodynamic polarization curves for CRS in 1.0 mol/L H₃C₆H₅O₇ solutions with the addition of inhibitors at 20 °C

采用 Tafel 直线外推法拟合的腐蚀电化学参数见表 3。与空白溶液相比，在柠檬酸溶液中添加 WGHE、SDBS 和 WGHE/SDBS 后，冷轧钢的腐蚀电位 (E_{corr}) 基本不变，表明其电化学缓蚀作用类型为混合抑制型缓蚀剂，缓蚀机理为“几何覆盖效应”^[35]，即缓蚀剂分子在钢表面发生吸附后，吸附覆盖了钢电极表面的反应面积，从而抑制了钢的腐蚀。加入缓蚀剂 WGHE、SDBS 和 WGHE/SDBS 后，腐蚀电流密度 (i_{corr}) 减小，且复配后下降更加显著，排序为：WGHE/SDBS < SDBS < WGHE。通过极化曲线法测试得出的 100 mg/L WGHE 和 100 mg/L SDBS 缓蚀率 (η_p) 为 47.9% 和 68.7%，表明 WGHE 和 SDBS 对冷轧钢在柠檬酸中的腐蚀有一定的抑制作用。然而，当 WGHE 和 SDBS 复配后 η_p 显著上升，100 mg/L WGHE 和 50 mg/L SDBS 复配后的 η_p 高达 93.9%，复配后对冷轧钢在柠檬酸中表现出优良的缓蚀性能，相互之间存在缓蚀协同效应。在 1.0 mol/L H₃C₆H₅O₇ 溶液中添加 WGHE、SDBS 及 WGHE/SDBS 后，阳极 Tafel 斜率 (b_a) 和阴极 Tafel 斜率 (b_c) 发生了变化，且在添加复配缓蚀剂后改变尤为显著，原因可能是缓蚀剂分子吸附在电极表面后使过电位随电流密度改变所致，尤其是对于复配协同缓蚀剂而言，极化变化率发生了更为明显的改变。

2.5.2 电化学阻抗谱 (EIS)

20 °C 冷轧钢电极在 1.0 mol/L H₃C₆H₅O₇ 溶液中不含及含有 100 mg/L WGHE、100 mg/L SDBS、50 mg/L WGHE + 50 mg/L SDBS、100 mg/L WGHE + 50 mg/L SDBS 的 Nyquist 图谱 (图 11)。从图 11 中可以看出，各条件下的 Nyquist 图谱均呈单一

容抗弧，说明钢在柠檬酸体系中的腐蚀电化学反应主要由电荷转移控制，为活性腐蚀，且添加缓蚀剂后未改变腐蚀电化学机理。和空白溶液相比，添加缓蚀剂后容抗弧明显增大，表明发生腐蚀反应的电荷电荷转移阻力显著增大，腐蚀程度明显减缓。与复配前 100 mg/L WGHE 或 100 mg/L SDBS 对比后发现，添加 WGHE 和 SDBS 复配缓蚀剂后的 Nyquist 容抗弧弧长和弦长进一步增大，表明核桃青皮提取物和阴离子表面活性剂 SDBS 复配使用后更能有效抑制柠檬酸对冷轧钢表面的腐蚀。此外，本体系中的容抗弧不是一个完整的半圆，可能是由于电极表面的粗糙不均匀和腐蚀粒子在钢表面的竞争吸附及吸附后存在相互作用力引起的频率弥散效应^[36]。

表 3 20 °C 时冷轧钢在添加 WGHE, SDBS 和 WGHE/SDBS 的 1.0 mol/L H₃C₆H₅O₇ 溶液中的动电位极化曲线
Table 3 Potentiodynamic polarization parameters for the corrosion of CRS in 1.0 mol/L H₃C₆H₅O₇ containing WGHE, SDBS and WGHE/SDBS at 20 °C

缓蚀剂	E_{corr} (mV vs. SCE)	i_{corr} / ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$-b_c$ / ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	b_a / ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	η_p / %
—	-497	262.9	260	106	—
100 mg/L WGHE	-488	137.0	273	106	47.9
100 mg/L SDBS	-497	82.3	256	95	68.7
50 mg/L WGHE + SDBS	-488	29.8	116	53	88.7
100 mg/L WGHE + SDBS	-498	16.0	112	71	93.9

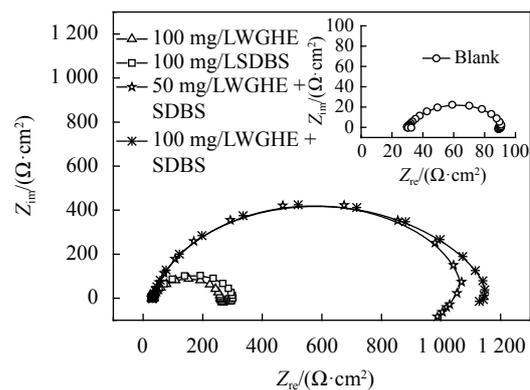


图 11 20 °C 时冷轧钢在添加缓蚀剂的 1.0 mol/L H₃C₆H₅O₇ 溶液中的 Nyquist 图谱
Fig. 11 Nyquist spectra for CRS in 1.0 mol/L H₃C₆H₅O₇ solutions with the addition of inhibitors at 20 °C

考虑到单一弥散容抗弧特征，采用图 12 的等效电路图拟合 EIS 实验数据。其中 R_s 代表电解质溶液电阻， R_t 代表在电极/溶液界面发生腐蚀反应的电荷转移电阻； Q 代表常相位角原件，其中含

有为弥散效应系数 (a)。界面双电层电容 (C_{dl}) 可以通过如下公式进行换算^[37]:

$$C_{dl} = Q \times (2\pi f_{max})^{a-1} \quad (10)$$

式中: π 为圆周率 (近似取值为 3.142), f_{max} 为 Nyquist 图谱上虚轴值最大时的特征频率 (Hz)。

EIS 拟合电化学参数见表 4。实验数据的拟合卡方值 (χ^2) 在 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 数量级, 说明所采用的有效电路图拟合数据误差较小。 R_s 处于 $29 \sim 32 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明 $1.0 \text{ mol/L H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 的溶液电阻较高, 由于柠檬酸为弱酸, 在溶液中发生部分电离所致。在空白溶液中, R_t 仅为 $60.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 在添加 WGHE、SDBS 后的 R_t 明显增加了一个数量级, 而当 WGHE 和 SDBS 复配后 R_t 又进一步增大, 超过 $1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 故 WGHE 和 SDBS 两者复配后存在缓蚀协同效应。在柠檬酸中添加 WGHE、SDBS 及 WGHE/SDBS 后, a 值稍有增加, 且添加复配缓蚀剂的 a 值较大, 即偏离 1 的程度减小, 这可能是由于缓蚀剂分子吸附在钢表面后减缓了钢表面的腐蚀, 从而致使频率弥散效应减弱。添

表 4 20 °C 时冷轧钢在添加 WGHE, SDBS 和 WGHE/SDBS 的 1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液中的动电位极化曲线

Table 4 Potentiodynamic polarization parameters for the corrosion of CRS in 1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ containing WGHE, SDBS and WGHE/SDBS at 20 °C

$c(\text{WGHE})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{SDBS})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	a	$Q/(\mu\Omega^{-1} \cdot \text{s}^a \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_{dl}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	χ^2	$\eta_R/\%$
0	0	30.5	60.3	0.801 0	309	220	6.1×10^{-4}	—
100	0	31.6	234.0	0.817 3	108	76	2.7×10^{-3}	74.2
0	100	29.2	269.6	0.829 0	69	54	8.9×10^{-3}	77.6
50	50	31.6	1 032.0	0.864 4	103	35	1.9×10^{-3}	94.2
100	50	30.9	1 118.0	0.844 7	101	29	4.2×10^{-4}	94.6

2.6 钢表面的 SEM 形貌

为了深入观察冷轧钢表面的腐蚀情况, 采用扫描电子显微镜测试了钢表面在柠檬酸溶液介质中的微观形貌, 结果见图 13。从图 13a 可以看出, 冷轧钢在 $1.0 \text{ mol/L H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 中腐蚀浸泡 24 h 后的钢片表面全面被严重腐蚀, 表面粗糙不平, 分布着大量海绵状或棱角状的腐蚀产物, 表明虽然柠檬酸为弱酸, 但依然会对钢表面发生严重腐

加缓蚀剂后, Q 和 C_{dl} 值均有所降低, 尤其是对于 WGHE/SDBS 复配缓蚀剂而言, 下降更为明显。根据双电层模型, C_{dl} 值与介电常数呈正比, 而和双电层厚度呈反比^[38]; 故 C_{dl} 值下降可能是由于介电常数小的有机缓蚀剂吸附在双电层后挤走了介电常数较大的水分子, 或吸附后使双电层厚度增加所致^[39]。100 mg/L WGHE、SDBS 的 η_R 分别为 74.2% 和 77.6%, 表明 WGHE 和 SDBS 能一定程度抑制柠檬酸溶液对钢表面的腐蚀; 而 WGHE 和 SDBS 两者复配后缓蚀率均超过 94%, 故两者复配后发生缓蚀协同效应, 能有效抑制冷轧钢的腐蚀, 具有优良的缓蚀性能。

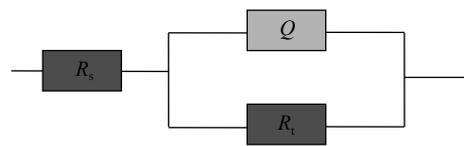
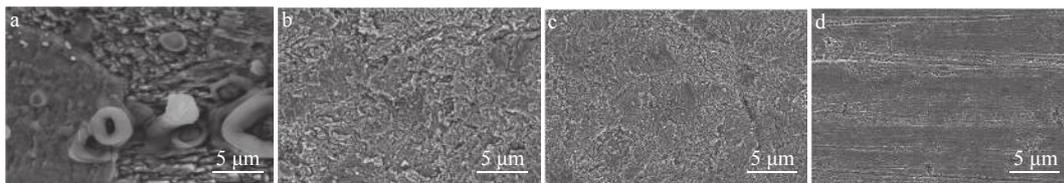


图 12 拟合 EIS 实验数据的有效电路图

Fig. 12 The equivalent circuit model of fitting with EIS experimental data

蚀。当向柠檬酸介质中添加 100 mg/L WGHE、100 mg/L SDBS 后, 图 13c, 13d 表明, 钢表面的腐蚀受到一定的抑制, 但钢表面仍然遭受了腐蚀, 表面附着了大量层状的腐蚀产物。在柠檬酸中同时添加 100 mg/L WGHE 和 50 mg/L SDBS 后, 整个钢表面较为平整, 表面的腐蚀产物明显减少, 即 WGHE/SDBS 复配缓蚀剂有效抑制了柠檬酸介质对钢表面的腐蚀, 发挥出优良的缓蚀作用。



a. 1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$; b. 100 mg/L WGHE; c. 50 mg/L SDBS; d. 100 mg/L WGHE + 50 mg/L SDBS.

图 13 冷轧钢在不含和含有缓蚀剂的 1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液中表面 SEM 微观形貌

Fig. 13 SEM micrographs of cold rolled steel surfaces after immersion in 1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ solutions without and with inhibitor

2.7 WGHE 缓蚀有效成分及协同作用机理

2.7.1 缓蚀有效成分

植物缓蚀剂虽然能表现出较好的缓蚀性能，但由于所含化学成分复杂，故很难将所含的各化合物全部分离鉴定出来筛选出缓蚀有效成分。本项目组通过多年研究积累得出，植物缓蚀剂的有效成分主要对应于其中含量丰富的化学成分^[40]。最近通过高效液相色谱（HPLC）检测出 WGHE 中存在芦丁、槲皮素、1-甲基萘醌 3 种化合物^[41]，图 14 为对应的化学分子结构式。采用失重法测试了 3 种化合物在浓度用量为 100 mg/L 及与 50 mg/L SDBS 协同复配后对冷轧钢在 20 ~ 50 °C 时 1.0 mol/L $H_3C_6H_5O_7$ 中的缓蚀及协同性能，结果见图 15。芦丁、槲皮素、1-甲基萘醌在各温度下的缓蚀性

能均不超过 50%，且 η_w 遵循如下顺序：芦丁 > 槲皮素 > 1-甲基萘醌。但芦丁、槲皮素、1-甲基萘醌与阴离子表面活性剂 SDBS 复配使用后， η_w 值迅速增大，在 20 °C 时的 η_w 值分别达 86.5%、89.6% 和 90.1%，故两者复配后发生了缓蚀协同效应，促进了缓蚀性对应的缓蚀协同效应系数（ s ）和温度（ T ）的变化关系见图 16。3 个主成分与 SDBS 在各条件下 s 均大于 1，故相互之间存在实质性的缓蚀协同作用。综合实验结果表明，WGHE 中的有效成分为黄酮类和萘醌类化合物，对比主成分与粗提取物 WGHE 的缓蚀性能发现，相同条件下主成分及其与 SDBS 的缓蚀率低于提取物 WGHE，故 WGHE 的缓蚀作用为其主要化学成分和其他成分的共同作用。

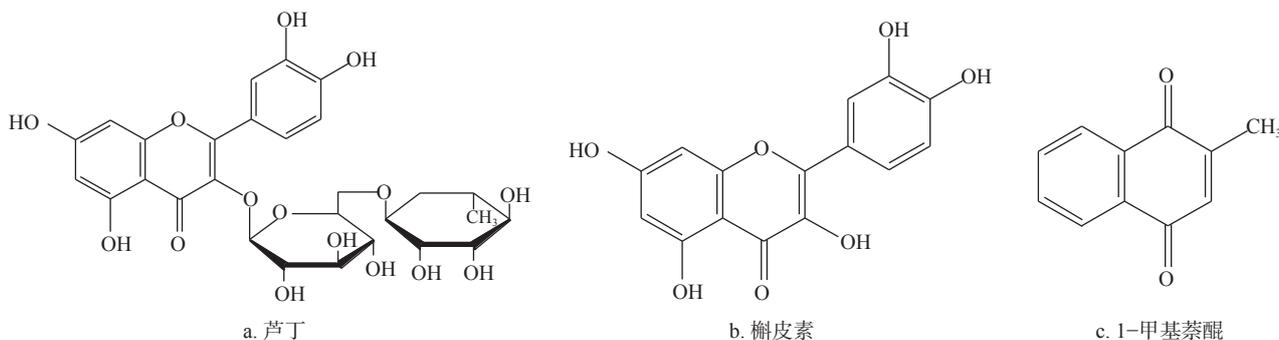


图 14 化学分子结构式

Fig. 14 Chemical molecular structures

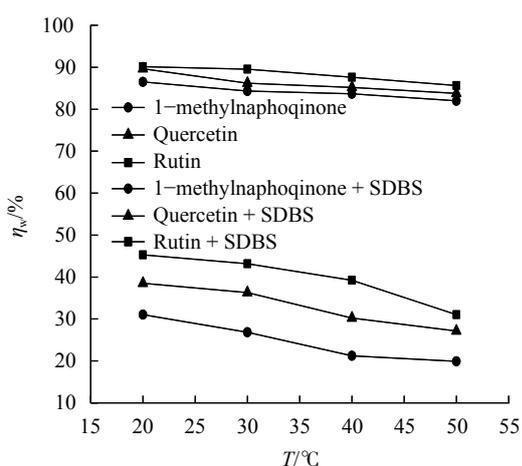


图 15 1.0 mol/L $H_3C_6H_5O_7$ 溶液中缓蚀率 (η_w) 和温度 (T) 的关系

Fig. 15 Relationship between inhibition efficiency (η_w) and different temperatures (T) in 1.0 mol/L $H_3C_6H_5O_7$ solution

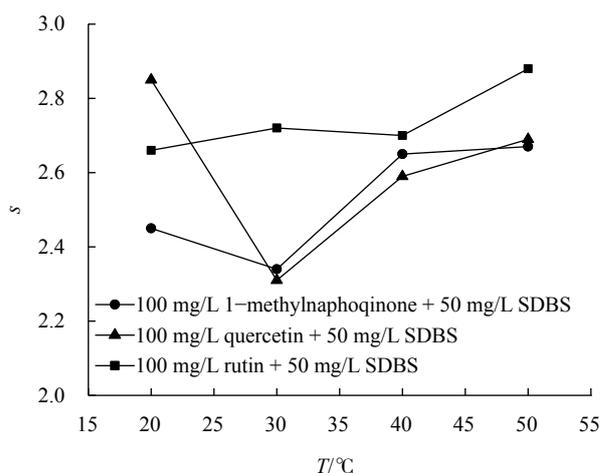
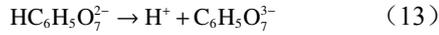
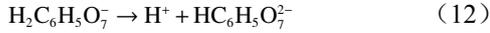
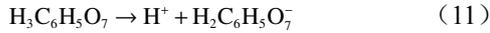


图 16 1.0 mol/L $H_3C_6H_5O_7$ 溶液中缓蚀率 (η_w) 和温度 (T) 的关系

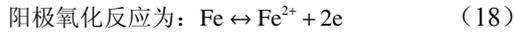
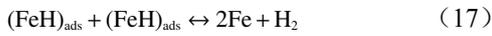
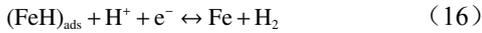
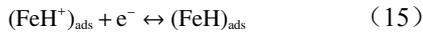
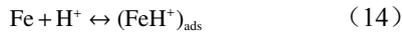
Fig. 16 Relationship between inhibition efficiency (η_w) and different temperatures (T) in 1.0 mol/L $H_3C_6H_5O_7$ solution

2.7.2 缓蚀协同作用机理

$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 为三元有机弱酸 ($\text{p}K_{\text{a}1}^0 = 3.14$, $\text{p}K_{\text{a}2}^0 = 4.77$, $\text{p}K_{\text{a}3}^0 = 6.39$), 在水中会发生如下三步电离:



1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液的理论 pH 计算值为 1.57, 其酸性较强, 且在溶液中可以观察到气泡从钢表面析出, 故冷轧钢表面在柠檬酸溶液中主要发生析氢腐蚀, 其阴极还原反应 ($2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) 主要包含如下系列反应步骤^[42]:



阳极反应的 Fe^{2+} 与柠檬酸溶液电离的系列酸根离子 ($\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$, $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$) 会发生配位反应生成系列配合物, 进而加剧了 Fe 的腐蚀。

当柠檬酸介质中添加 WGHE 后, 能减缓冷轧钢的腐蚀, 主要由于 WGHE 中的有机物在钢表面吸附所致。WGHE 的缓蚀主要成分为黄酮类和萘醌类化合物, 这些化合物分子结构中含有 O 和 N 原子, 易与酸溶液中的 H_3O^+ 发生质子化反应:



柠檬酸根离子会吸附在钢表面, 故 WGHEH_x^{x+} 可以通过静电引力而吸附在钢表面上。另外, WGHE 可以通过 O 和 N 原子的孤对电子和 Fe 原子的空轨道发生配位化学吸附。

阴离子表面活性剂 SDBS 在水溶液中会发生如下电离反应:



SDBS⁻ 中的极性亲水基磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$) 会吸附在钢表面上, 而疏水链 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_5$ 则背对钢表面在溶液中形成斥水屏障, 从而对钢表面发挥了保护作用。

当 WGHE 与 SDBS 混合复配使用后, 缓蚀性能进一步提升, 且相互之间发生了缓蚀协同效应, 协同机理推测为: 协同体系中分子之间发生相互作用生成中间产物 $\text{WGHEH}_x^{x+}-\text{SDBS}^-$ 和 $\text{WGHE}-\text{SDBS}^-$, 中间产物吸附覆盖在钢表面的面积大于单独的 WGHE 或 SDBS, 故复配后缓蚀性能进一步加强。当阴离子表面活性剂 SDBS 和 WGHE

混合使用时, 能一定程度增强 WGHE 中的有机化物的吸附能力^[43]; 而 WGHE 中的小分子有机物则增强了 SDBS 的表面活性, 即 SDBS 和 WGHE 混合使用时相互促进了各自在钢表面的吸附。最后, 协同体系中 WGHE 和 SDBS 在钢表面发生共吸附, 会弥补单一缓蚀剂使用时吸附缓蚀膜层的缺陷, 故而复配使用时缓蚀性能优良。

3 结论

1) WGHE 或 SDBS 单独使用时能一定程度减缓了冷轧钢在 1.0 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液中的腐蚀速率, 但最大缓蚀率不超过 60%; 但 WGHE/SDBS 复配缓蚀剂对冷轧钢具有优良的缓蚀性能, 当 100 mg/L WGHE 和 50 mg/L SDBS 复配时, 各温度下失重法测试的缓蚀率高于 91%。WGHE 和 SDBS 产生了显著的缓蚀协同效应, 缓蚀协同效应系数 (s) 大于 1, 且随 WGHE 浓度的增加而增大, 但在 50 °C 时降低。

2) WGHE 和 SDBS 复配前后在钢表面的吸附符合 Langmuir 吸附等温式, 且吸附过程为放热的同时包含物理吸附和化学吸附的混合吸附过程, 但 WGHE/SDBS 复配缓蚀剂的吸附平衡常数明显增大。复配前 WGHE、SDBS 在钢表面的吸附为熵减小过程, 而复配后 WGHE/SDBS 在钢表面的吸附为熵增加过程。

3) 100 mg/L WGHE 和 50 mg/L SDBS 的 η_w 在 24 ~ 96 h 较长浸泡时间范围内均能保持优良的缓蚀性能, 当浸泡时间为 96 h 时, η_w 仍为 90.1%; 但缓蚀协同效应系数在 72 ~ 96 h 较长浸泡时间范围内随浸泡时间增大而下降。WGHE/SDBS 复配缓蚀剂在整个酸浓度范围内缓蚀协同性能基本保持稳定不变, 在 2.5 mol/L $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 中 η_w 为 90.1%。当柠檬酸浓度为 1.0 mol/L 时, 缓蚀协同效应强度达到峰值。

4) WGHE 和 SDBS 复配前后均为混合抑制型缓蚀剂, WGHE/SDBS 复配使用后对阴阳两极的抑制作用进一步增强。Nyquist 图谱呈单一弥散容抗弧, 添加 WGHE/SDBS 复配缓蚀剂后 R_t 进一步增大, 而 C_{dl} 显著降低。SEM 微观形貌表明, WGHE/SDBS 复配缓蚀剂更能有效抑制冷轧钢表面的腐蚀。

5) WGHE 中缓蚀有效成分主要为黄酮类和萘醌类化合物, 槲皮素、芦丁、1-甲基萘醌与 SDBS 复配使用后产生了缓蚀协同效应, 但其缓蚀协同性能低于 WGHE/SDBS 复配缓蚀剂。

[参 考 文 献]

- [1] Li X G, Zhang D W, Liu Z Y, et al. Share corrosion data [J]. *Nature*, 2015, 527: 441–442.
- [2] Goyal M, Kumar S, Bahadur I, et al. Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 256: 565–573.
- [3] Aslam R, Serdaroglu G, Zehra S, et al. Corrosion inhibition of steel using different families of organic compounds: past and present progress [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 348: 118373.
- [4] 李向红, 徐昕, 邓书端. 植物缓蚀剂对钢的缓蚀作用研究进展与展望 [J]. *清洗世界*, 2018, 34(9): 39–48.
- [5] Alrefaee S H, Rhee K Y, Verma C, et al. Challenges and advantages of using plant extract as inhibitors in modern corrosion inhibition systems: recent advancements [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 321: 114666.
- [6] M'hiri N, Veys-Renaux D, Rocca E, et al. Corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium by orange peel extract and its main antioxidant compounds [J]. *Corrosion Science*, 2016, 102: 55–62.
- [7] Haldhar R, Prasad D, Mandal N, et al. Anticorrosive properties of a green and sustainable inhibitor from leaves extract of *Cannabis sativa* plant: Experimental and theoretical approach [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 614: 126211.
- [8] Pal A, Das C. A novel use of solid waste extract from tea factory as corrosion inhibitor in acidic media on boiler quality steel [J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 151: 112468.
- [9] Qiang Y J, Zhang S T, Tan B C, et al. Evaluation of *Ginkgo* leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution [J]. *Corrosion Science*, 2018, 133: 6–16.
- [10] Casaletto M P, Figà V, Privitera A, et al. Inhibition of Cor-Ten steel corrosion by “green” extracts of *Brassica campestris* [J]. *Corrosion Science*, 2018, 136: 91–105.
- [11] 张漫路, 赵景茂. 缓蚀剂协同效应与协同机理的研究进展 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2016, 36(1): 1–10.
- [12] Fouda A E S, Al-Zehry H H, Elsayed M. Synergistic effect potassium iodide with *Cassia italica* extract on the corrosion inhibition of carbon steel used in cooling water systems in 0.5 M H₂SO₄ [J]. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 2018, 4(2): 1–17.
- [13] Pramudta M, Sukirno S, Nasikin M. Synergistic corrosion inhibition effect of rice husk extract and KI for mild steel in H₂SO₄ solution [J]. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 2019, 14(3): 697–704.
- [14] Zhu Y K, Free M L, Woollam R, et al. A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling [J]. *Progress in Materials Science*, 2017, 90: 159–223.
- [15] Zulkafli R, Othman N K, Jalar A. Influence of temperature on corrosion inhibition for carbon steel by rice straw extract in HCl solution: synergistic effect of cationic surfactant [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2013, 1571(1): 48–53.
- [16] Heragh M F, Tavakoli H. Synergetic effect of the combination of *Prosopis Farcta* extract with sodium dodecyl sulfate on corrosion inhibition of St37 steel in 1M HCl medium [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1245: 131086.
- [17] 邓书端, 李向红, 杜官本. 2-巯基嘧啶对冷轧钢在柠檬酸中的缓蚀性能 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2017, 29(6): 597–602.
- [18] 陈亚琼, 廖强强, 董万田, 等. 柠檬酸介质中咪唑啉复配缓蚀剂对碳钢的缓蚀作用 [J]. *腐蚀与防护*, 2012, 33(12): 1055–1056.
- [19] Matheswaran P, Ramasamy A K. Influence of benzotriazole on corrosion inhibition of mild steel in citric acid medium [J]. *E-Journal of Chemistry*, 2010, 7(3): 1090–1094.
- [20] Li X H, Deng S D, Xie X G, et al. Inhibition effect of bamboo leaves extract on steel and zinc in citric acid solution [J]. *Corrosion Science*, 2014, 87: 15–26.
- [21] Matheswaran P, Ramasamy A K. Corrosion inhibition of mild steel in citric acid by aqueous extract of *Piper Nigrum* L. [J]. *E-Journal of Chemistry*, 2012, 9(1): 75–78.
- [22] 李忠新, 杨莉玲, 阿布力孜·巴斯提, 等. 中国核桃产业发展研究 [J]. *中国农机化学报*, 2013, 34(4): 23–28.
- [23] 李娅, 韩长志. 云南省核桃产业发展现状及对策分析 [J]. *经济林研究*, 2012, 30(4): 162–167.

- [24] 李向红, 邓书端, 徐昕. 核桃青皮缓蚀剂的提取制备及其缓蚀性能 [J]. 精细化工, 2018, 35(11): 1825–1833.
- [25] 张乾, 徐昕, 李向红. 核桃青皮提取物对 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 溶液中冷轧钢的缓蚀作用研究 [J]. 西南林业大学学报 (自然科学), 2020, 40(6): 153–159.
- [26] Li X H, Deng S D, Du G B, et al. Synergistic inhibition effect of walnut green husk extract and sodium lignosulfonate on the corrosion of cold rolled steel in phosphoric acid solution [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 114: 263–283.
- [27] 李向红, 徐昕, 雷然, 等. 磷酸中核桃青皮复配缓蚀剂对冷轧钢的缓蚀协同效应 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(3): 358–368.
- [28] Hosseini M, Mertens S F L, Arshadi M R. Synergism and antagonism in mild steel corrosion inhibition by sodium dodecylbenzenesulphonate and hexamethylenetetramine [J]. Corrosion Science, 2003, 45: 1473–1479.
- [29] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids [J]. Journal of the American Chemical Society, 1916, 38(11): 2221–2295.
- [30] Zhao T P, Mu G N. The adsorption and corrosion inhibition of anion surfactants on aluminium surface in hydrochloric acid [J]. Corrosion Science, 1999, 41(10): 1937–1944.
- [31] Singh A, Ansari K R, Chauhan D S, et al. Comprehensive investigation of steel corrosion inhibition at macro/micro level by ecofriendly green corrosion inhibitor in 15% HCl medium [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 560: 225–236.
- [32] Pareek S, Jain D, Hussain S, et al. A new insight into corrosion inhibition mechanism of copper in aerated 3.5 wt. % NaCl solution by eco-friendly imidazopyrimidine dye: experimental and theoretical approach [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 725–742.
- [33] Zhao J M, Chen G H. The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO_2 -saturated brine solution [J]. Electrochimica Acta, 2012, 69: 247–255.
- [34] Branzoi V, Branzoi F, Baibarac M. The inhibition of the corrosions of Armco iron in HCl solutions in the presence of surfactant of the type of N-alkyl quaternary ammonium salts [J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 65: 288–297.
- [35] Cao C. On electrochemical techniques for interface inhibitor research [J]. Corrosion Science, 1996, 38(12): 2073–2082.
- [36] Zhang Q H, Hou B S, Li Y Y, et al. Two novel chitosan derivatives as high efficient eco-friendly inhibitors for the corrosion of mild steel in acidic solution [J]. Corrosion Science, 2020, 164: 108346.
- [37] Chen Z H, Yang W Z, Chen Y, et al. Smart coatings embedded with polydopamine-decorated layer-by-layer assembled SnO_2 nanocontainers for the corrosion protection of 304 stainless steels [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 579: 741–753.
- [38] Cen H Y, Cao J J, Chen Z Y. Functionalized carbon nanotubes as a novel inhibitor to enhance the anticorrosion performance of carbon steel in CO_2 -saturated NaCl solution [J]. Corrosion Science, 2020, 177: 109011.
- [39] Gutiérrez E, Rodríguez J A, Cruz-Borbolla J, et al. Development of a predictive model for corrosion inhibition of carbon steel by imidazole and benzimidazole derivatives [J]. Corrosion Science, 2016, 108: 23–25.
- [40] Li X H, Deng S D, Fu H, et al. Synergistic inhibition effects of bamboo leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H_3PO_4 solution [J]. Corrosion Science, 2014, 78: 29–42.
- [41] Fernández-Agulló A, Pereira E, Freire M S, et al. Influence of solvent on the antioxidant and antimicrobial properties of walnut (*Juglans regia* L.) green husk extracts [J]. Industrial Crops and Products, 2013, 42: 126–132.
- [42] Soltani N, Salavati H, Rasouli N, et al. Adsorption and corrosion inhibition effect of Schiff base ligands on low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution [J]. Chemical Engineering Communications, 2016, 203(6): 840–854.
- [43] 罗思琪, 王美娜, 赵微微, 等. 表面活性剂与叶酸的相互作用及其对光氧化降解的影响 [J]. 物理化学学报, 2019, 35(7): 766–774.

(责任编辑 张 坤)

