

## 金竹叶提取物的缓蚀性能研究



DENG Shu-duan

邓书端<sup>1</sup>, 李向红<sup>2</sup>, 付惠<sup>2</sup>

(1. 西南林业大学 木质科学与装饰工程学院, 云南 昆明 650224;

2. 西南林业大学 基础部, 云南 昆明 650224)

**摘要:** 用失重法、动电位极化曲线、电化学阻抗谱(EIS)和原子力显微镜(AFM)研究了20℃时天然植物金竹叶提取物(PSLE)在1.0 mol/L HCl溶液中对冷轧钢的缓蚀作用,并用吸附观点探讨了缓蚀作用机理。结果表明:PSLE对冷轧钢具有良好的缓蚀作用,质量浓度为100 mg/L时缓蚀率高达94.2%。PSLE通过含O、N的极性官能团,在钢表面发生吸附起到缓蚀作用,且吸附规律符合Langmuir吸附等温式。极化曲线表明,PSLE为混合抑制型缓蚀剂;其EIS谱呈半圆容抗弧,电荷转移电阻随缓蚀剂质量浓度( $c$ )的增加而增大。AFM表明PSLE在钢表面吸附形成了致密的缓蚀剂膜层。

**关键词:** 金竹;提取物;缓蚀剂;盐酸

中图分类号:TQ351

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2010)05-0081-06

## Study on Corrosion Inhibition Performance of *Phyllostachys sulphurea* Leaves Extract

DENG Shu-duan<sup>1</sup>, LI Xiang-hong<sup>2</sup>, FU Hui<sup>2</sup>

(1. Faculty of Wood Science and Decoration Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China;

2. Department of Fundamental Courses, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

**Abstract:** The main functional groups of *Phyllostachys sulphurea* (Carr.) Riviere leaves extract (PSLE) were characterized by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. The inhibition effect of PSLE on the cold-rolled steel (CRS) in 1.0 mol/L HCl solution at 20℃ was studied by methods of weight loss, potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and atomic force microscopy (AFM). Meanwhile, the inhibitive mechanism was proposed from the adsorption viewpoint. The results show that PSLE is a good corrosion inhibitor, and maximum inhibition efficiency is up to 94.2% at concentration 100 mg/L. PSLE exhibits its inhibitive performance via adsorption of functional groups containing N and O atoms on steel surface, and the adsorption of PSLE on CRS surface obeys Langmuir adsorption isotherm. Polarization curves reveal that PSLE behaves as a mixed-type corrosion inhibitor. EIS spectra exhibit one capacitive loop and charge transfer resistance value increases with the increase of inhibitor mass concentration ( $c$ ). AFM results reveal that PSLE can be adsorbed on steel surface to form a dense protective film.

**Key words:** *Phyllostachys sulphurea* (Carr.) Riviere; extract; corrosion inhibitor; hydrochloric acid

钢是目前用量最大、应用最广的金属,但在使用过程中极易发生腐蚀。据估计,全世界每年因腐蚀而报废的钢铁量相当于年产量的1/4~1/3,且呈逐年增长趋势。缓蚀剂是防止金属腐蚀的重要手段,尤其在酸性介质中<sup>[1]</sup>。传统的无机缓蚀剂,如铬酸盐、亚硝酸盐、汞盐等,由于剧毒和污染环境应用方面受到限制或禁止。目前,大多数缓蚀性能优良的有机缓蚀剂为含N、S、O、P的杂环化合物,但也存在成本偏高、水溶性差、合成路线复杂等缺点,严重阻碍了缓蚀剂的开发和应用。天然植物提取物作为金属缓蚀剂则具有来源广、成本低、直接排放不会污染环境等优点,是环境友好“绿色”缓蚀剂,已成为当今

收稿日期:2010-01-18

基金项目:西南林业大学面上科研基金项目(200818M);西南林业大学林产化工加工工程校级重点学科建设项目(XKX200907);西南山地森林资源保育与利用省部共建教育部重点实验室(西南林业大学)资助项目(无编号)

作者简介:邓书端(1978-),女,云南昭通人,讲师,主要从事植物缓蚀剂和林产品化学研究。

缓蚀剂研究的热点<sup>[2]</sup>。近年来,有报道林产品木质素磺酸钙<sup>[3]</sup>、木质素磺酸镁<sup>[4]</sup>和滇润楠叶提取物<sup>[5]</sup>对钢均具有良好的缓蚀作用。然而,也可看出对于植物缓蚀剂的研究相对于化学试剂缓蚀剂的研究显得落后,至今能查阅的文献也相对较少,且缓蚀机理也颇为复杂。竹子是禾本科竹亚科多年生常绿植物,具有分布广、生长周期短、产量高、繁殖更新能力强等特点。我国是世界竹类资源最为丰富的国家,竹林面积居世界第一位,达484.26万公顷,占国土面积的0.5%<sup>[6]</sup>。竹叶再生速度快、可持续利用,是一种资源量大且廉价的林业资源,但就竹子的整体利用而言,对竹叶的综合利用明显滞后,浪费十分严重。为此,课题组曾对竹叶提取物作为金属缓蚀剂的利用开展了初步研究,结果表明竹叶提取物在酸中对钢具有良好的缓蚀作用<sup>[7]</sup>。在此基础上,为更好地利用竹叶资源这一优势和进一步提供竹叶提取物作为金属缓蚀剂的理论依据。本研究采用失重法、动电位极化曲线、电化学阻抗谱(EIS)和原子力显微镜(AFM)系统地研究了金竹叶提取物(PSLE)在1.0 mol/L HCl介质中对冷轧钢的缓蚀性能,并探讨了缓蚀机理。

## 1 实验

### 1.1 材料和试剂

实验所用金竹(*Phyllostachys sulphurea* (Carr.) Riviere)叶2009年5月初采摘于西南林业大学,去泥洗净、60℃烘干、粉碎、过350 μm筛,贮于广口瓶中备用。试样为攀枝花钢铁厂生产的冷轧钢片,其组成为:C 0.07%, Si 0.01%, Mn 0.3%, P 0.022%, S 0.01%, Al 0.030%。盐酸、丙酮、无水乙醇、石油醚(60~90℃),均为分析纯试剂。

### 1.2 金竹叶提取物(PSLE)的提取制备

取15 g金竹叶样品,加80%乙醇450 mL浸泡2 h后,水浴75℃时回流2 h,回收乙醇,用石油醚去酯,旋蒸浓缩成浓缩液,最后经真空干燥得约1.3 g棕红色固体提取物。

### 1.3 红外光谱(FT-IR)测试

红外光谱在AVATAR-FT-IR-360红外光谱仪(美国Thermo Nicolet公司)上测试,范围为400~4000 cm<sup>-1</sup>;实验时将1.2节制备的样品在玛瑙研钵中研磨成细粉,采用KBr压片法进行分析测试。

### 1.4 失重法缓蚀性能测试

将3块25 mm×20 mm×0.50 mm的冷轧钢片按文献[1]进行表面处理,进行平行挂样。在电子天平(±0.1 mg)精确称质量后悬于玻璃钩上全浸于20℃、250 mL含一定浓度PSLE的1.0 mol/L HCl中,在(20±0.1)℃恒温水浴箱恒温6 h后取出钢片,清洗,吹干,精确称质量,求出3块平行样钢片的平均失重ΔW,按下式计算缓蚀率( $E_w$ ):

$$E_w = [(W_0 - W)/W_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $W_0$ 、 $W$ —不含和含缓蚀剂时钢片的平均失重,g。

冷轧钢的腐蚀速率( $v$ )由下式计算:

$$v = W/(St) \quad (2)$$

式中: $W$ —钢片失重,g; $S$ —面积,m<sup>2</sup>; $t$ —腐蚀时间,h。

### 1.5 电化学实验

在PARSTAT2273电化学工作站(美国Princeton Applied Research公司)进行动电位极化曲线和电化学阻抗谱(EIS)测量。采用三电极体系:铂电极(213型)为辅助电极;套有Luggin毛细管的饱和KCl甘汞电极(232型)(SCE)为参比电极;用环氧树脂灌封钢工作电极(裸露面积为1.0 cm×1.0 cm)。裸露面积依次用砂纸打磨至镜面光亮,丙酮脱脂后,放入装有250 mL腐蚀溶液的烧杯中,置于(20±0.1)℃恒温水浴箱,浸泡2 h使开路电位稳定。动电位极化曲线的扫描区间为-250~250 mV(相对于腐蚀电位),扫描速度为0.5 mV/s,按下式计算缓蚀率( $E_p$ ):

$$E_p = [(I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(inh)}})/I_{\text{corr}}] \times 100\% \quad (3)$$

式中: $I_{\text{corr}}$ 、 $I_{\text{corr(inh)}}$ —不含和含缓蚀剂的腐蚀电流密度,μA/cm<sup>2</sup>。

电化学阻抗谱(EIS)的测量频率为 $0.1\sim 10^5$  Hz,交流激励幅值为10 mV,据下式计算缓蚀率( $E_R$ ):

$$E_R = [(R_{t(\text{inh})} - R_{t(0)}) / R_{t(\text{inh})}] \times 100 \% \quad (4)$$

式中: $R_{t(\text{inh})}$ 、 $R_{t(0)}$ —含和不含缓蚀剂时的电荷转移电阻, $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

### 1.6 原子力显微镜(AFM)测试

将 $10\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 0.60\text{ mm}$ 的冷轧钢片表面处理后<sup>[1]</sup>,在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温浸泡于含有 $100\text{ mg/L}$ 的PSLE的 $1.0\text{ mol/L HCl}$ 中,6 h后取出。用蒸馏水冲洗、吹风机冷风吹干后,采用SPA-400 SPM Unit原子力显微镜(日本精工仪器有限公司)观察表面形貌。测试模式为轻敲模式。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金竹叶提取物(PSLE)的红外光谱分析

图1为金竹叶提取物PSLE的红外光谱(FT-IR)图。

由图可见, $3381\text{ cm}^{-1}$ 处存在一个强吸收峰可能为 $-\text{COOH}$ 、 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动3个峰的重合; $2931\text{ cm}^{-1}$ 处为饱和 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰; $1626\text{ cm}^{-1}$ 可能为 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰,这可能是由于竹叶提取物中黄酮类化合物的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 的大共轭效应使 $\text{C}=\text{O}$ 吸收移向低波数,从而与 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收重合<sup>[7]</sup>; $1452$ 和 $1397\text{ cm}^{-1}$ 处分别为 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 中的饱和 $\text{C}-\text{H}$ 振动峰; $1513$ 和 $1334\text{ cm}^{-1}$ 处可能为苯环或杂芳环的骨架振动峰; $1268\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰; $1069\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰。 $1000\text{ cm}^{-1}$ 以下的吸收峰为苯环或杂芳环的取代指纹区。综上所述表明PSLE为含有极性官能团( $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ )、杂芳环和共轭体系的有机物,故有成为酸性缓蚀剂的可能。以上分析和文献[8]报道的竹叶提取物的主要化学成分是由黄酮类(荜草苷、异荜草苷、牡荆苷、异牡荆苷等)、活性多糖(木糖、阿拉伯糖、半乳糖等)、特种氨基酸(苏氨酸、缬氨酸、 $\delta$ -羟基赖氨酸等)、芳香成分(2-己烯醛、叶醇等)等组成的混合物相一致。

图1为金竹叶提取物PSLE的红外光谱(FT-IR)图。由图可见, $3381\text{ cm}^{-1}$ 处存在一个强吸收峰可能为 $-\text{COOH}$ 、 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动3个峰的重合; $2931\text{ cm}^{-1}$ 处为饱和 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰; $1626\text{ cm}^{-1}$ 可能为 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰,这可能是由于竹叶提取物中黄酮类化合物的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 的大共轭效应使 $\text{C}=\text{O}$ 吸收移向低波数,从而与 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收重合<sup>[7]</sup>; $1452$ 和 $1397\text{ cm}^{-1}$ 处分别为 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 中的饱和 $\text{C}-\text{H}$ 振动峰; $1513$ 和 $1334\text{ cm}^{-1}$ 处可能为苯环或杂芳环的骨架振动峰; $1268\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰; $1069\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰。 $1000\text{ cm}^{-1}$ 以下的吸收峰为苯环或杂芳环的取代指纹区。综上所述表明PSLE为含有极性官能团( $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ )、杂芳环和共轭体系的有机物,故有成为酸性缓蚀剂的可能。以上分析和文献[8]报道的竹叶提取物的主要化学成分是由黄酮类(荜草苷、异荜草苷、牡荆苷、异牡荆苷等)、活性多糖(木糖、阿拉伯糖、半乳糖等)、特种氨基酸(苏氨酸、缬氨酸、 $\delta$ -羟基赖氨酸等)、芳香成分(2-己烯醛、叶醇等)等组成的混合物相一致。

### 2.2 PSLE对钢的缓蚀作用

图2为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $1.0\text{ mol/L HCl}$ 溶液中冷轧钢片的腐蚀速率( $v$ )与PSLE质量浓度( $c$ )的关系图。由图可见,添加PSLE后冷轧钢的腐蚀速率相对于空白HCl溶液明显降低,且随PSLE浓度的增加而下降,即缓蚀作用随PSLE浓度的增加而增大。为更直观地表述PSLE对冷轧钢的缓蚀效果,通过对图2中的实验数据的换算处理,得到了缓蚀率( $E_w$ )和PSLE浓度关系图(图3)。图3表明,当PSLE质量浓度为 $10\sim 30\text{ mg/L}$ 时,缓蚀率随PSLE浓度的增加而急剧增大,但当PSLE质量浓度高于 $30\text{ mg/L}$ 后 $E_w$ 随缓蚀剂浓度增大不再发生明显改变。

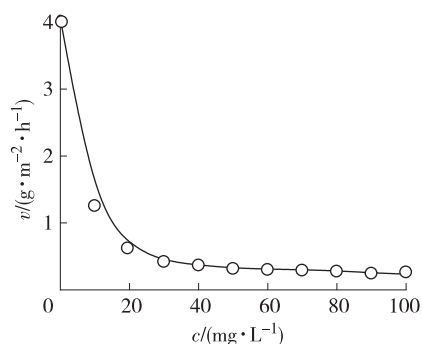


图2  $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时冷轧钢的腐蚀速率与缓蚀剂质量浓度的关系图

Fig.2 Relations between corrosion rate for cold-rolled steel and inhibitor mass concn. at  $20\text{ }^\circ\text{C}$

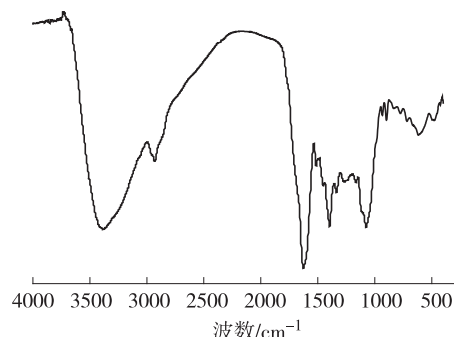


图1 金竹叶提取物PSLE的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectrum of *P. sulphurea* leaves extract(PSLE)

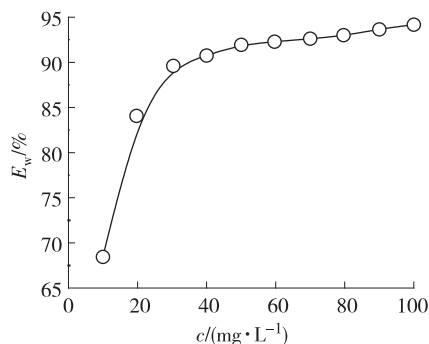


图3  $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时缓蚀率与缓蚀剂质量浓度的关系图

Fig.3 Relations between inhibition efficiency and inhibitor mass concn. at  $20\text{ }^\circ\text{C}$

### 2.3 缓蚀作用机理

PSLE 对冷轧钢的缓蚀作用机理可以从 PSLE 的化学成分来分析,由 2.1 节讨论可知,PSLE 的主要化学成分为含有 O、N 极性基团(氨基、羧基、羟基、羰基、杂环)的不饱和有机化合物,故在酸溶液中容易质子化。钢在盐酸介质中的腐蚀电化学过程机理已为文献[9]所述及,钢表面可能会因为吸附腐蚀过程中的  $\text{Cl}^-$  而带负电,故质子化的 PSLE 可与带负电的钢表面发生静电吸附,即质子化的有机物与酸根离子产生缓蚀协同效应。另一方面,PSLE 中的 O、N 原子具有大量的未成对电子,是良好的配位体;故它可以与铁的空  $d$  轨道形成配位键发生化学吸附,在钢表面吸附形成缓蚀膜层,起到了良好的缓蚀作用;最后,PSLE 也可能与溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$  形成螯合物而吸附在钢表面。以上因素均使 PSLE 的缓蚀作用较为明显。

### 2.4 PSLE 在钢表面的吸附模型

为进一步研究竹叶缓蚀剂 PSLE 在钢表面的吸附行为,假设缓蚀剂在钢表面的吸附符合 Langmuir 吸附模型,则应有<sup>[1]</sup>:

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + c \quad (5)$$

式中: $c$ —缓蚀剂质量浓度,mg/L; $K$ —吸附平衡常数,L/mg; $\theta$ —表面覆盖度。

$\theta$  可按下式计算<sup>[10]</sup>:

$$\theta = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_m} \quad (6)$$

式中: $W_m$ —缓蚀率最大时的平均失重,g。

以  $c/\theta$  对  $c$  作图,得到图 4。 $c/\theta$ - $c$  直线线性相关系数  $r$  为 0.999 9,斜率为 0.974 3,即线性相关系数和斜率都十分接近 1。说明在此条件下,竹叶缓蚀剂 PSLE 在钢表面的吸附符合 Langmuir 吸附模型。由  $c/\theta$ - $c$  直线的截距可求得吸附平衡常数  $K = 0.317 3 \text{ L/mg}$ 。

### 2.5 PSLE 在盐酸介质中的极化曲线特征

20 °C 添加不同浓度的 PSLE 缓蚀剂在 1.0 mol/L HCl 介质中的动电位极化曲线见图 5,电化学参数结果列于表 1。从图 5 的极化曲线可看出,加入 PSLE 缓蚀剂后阴阳两极反应都得到了抑制,表 1 表明加入 PSLE 后腐蚀电流密度 ( $I_{\text{corr}}$ ) 下降,最大缓蚀率 ( $E_p$ ) 为 92.6 %,再次表明 PSLE 具有好的缓蚀作用。加入 PSLE 后腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 基本未发生改变,说明 PSLE 缓蚀剂在盐酸介质中为混合抑制型缓蚀剂,推断其作用机理为“几何覆盖效应”<sup>[11]</sup>。加入 PSLE 后阴极 Tafel 斜率 ( $b_c$ ) 和阳极 Tafel 斜率 ( $b_a$ ) 未发生明显改变,这表明加入 PSLE 缓蚀剂后并未对钢的阳极溶解和阴极析氢反应机理产生影响。

表 1 20 °C PSLE 在 1.0 mol/L HCl 介质中的极化曲线参数

Table 1 Polarization parameters for the corrosion of CRS in 1.0 mol/L HCl containing PSLE at 20 °C

缓蚀剂质量浓度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) $c$	腐蚀电位/mV $E_{\text{corr}}$	腐蚀电流密度/ ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) $I_{\text{corr}}$	阴极 Tafel 斜率/ ( $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ) $b_c$	阳极 Tafel 斜率/ ( $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ) $b_a$	缓蚀率/% $E_p$
0	-435.5	146.7	97	48	—
10	-432.4	49.5	111	55	66.3
50	-433.8	18.1	107	58	87.7
100	-435.1	10.8	100	54	92.6

### 2.6 电化学阻抗谱(EIS)

图 6 为 20 °C 冷轧钢在 1.0 mol/L HCl 介质中含不同浓度的 PSLE 缓蚀剂的 Nyquist 图,该阻抗谱呈

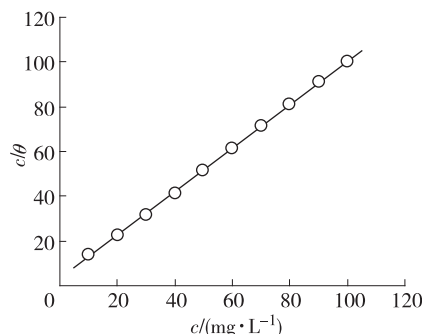


图 4 20 °C 的  $c/\theta$ - $c$  直线

Fig. 4 Straight line of  $c/\theta$ - $c$  at 20 °C

现单一半圆容抗弧,为典型的酸中钢的腐蚀体系特征,表明所研究体系中钢的腐蚀主要由电荷传递控制。值得注意的是,阻抗谱不是一个完整的半圆,说明电极反应过程中存在有频率弥散效应<sup>[12]</sup>。随 PSLE 缓蚀剂浓度的增加,容抗弧明显增大,故电极表面的阻抗值增加,腐蚀速率减慢,缓蚀效果增加。

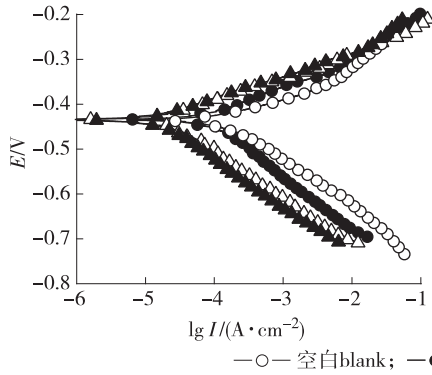


图 5 20 °C PSLE 在 1.0 mol/L HCl 介质中冷轧钢的动电位极化曲线  
Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves for cold-rolled steel in 1.0 mol/L HCl containing PSLE at 20 °C

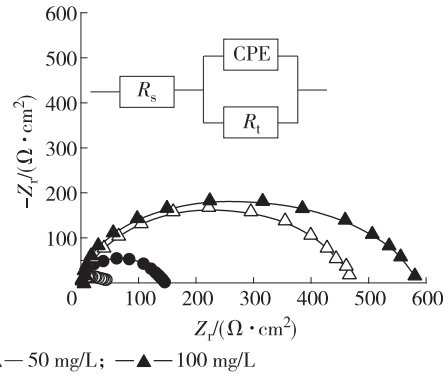


图 6 20 °C 缓蚀剂 PSLE 在 1.0 mol/L HCl 介质中的 Nyquist 图  
Fig. 6 Nyquist plots for steel in 1.0 mol/L HCl containing PSLE inhibitor at 20 °C

容抗弧反映电荷转移电阻( $R_t$ )和电极界面电容( $C_{dl}$ )组成的阻容弛豫过程。采用图 6 中插图所示的等效电路图<sup>[12]</sup>用 ZsimpWin 软件进行拟合,图中  $R_t$  为电荷转移电阻,  $R_s$  为溶液电阻, CPE 为常相位角元件。EIS 拟合结果进行计算处理<sup>[12]</sup>后列于表 2。相对于空白溶液而言,  $R_t$  增大了一个数量级,表明 PSLE 在钢表面发生吸附后使电荷传递明显抑制,产生良好的缓蚀作用。加入 PSLE 后,  $C_{dl}$  减小,表明 PSLE 吸附到钢表面时挤走了介电常数较大的水分子。最大缓蚀率达 91.5%,与失重法和极化曲线法规律相吻合。

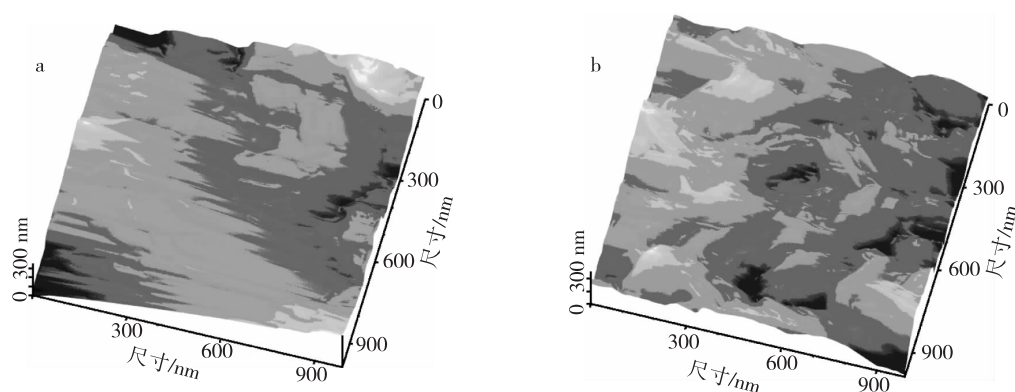
表 2 20 °C PSLE 在 1.0 mol/L HCl 介质中的电化学阻抗谱参数

Table 2 EIS parameters for the corrosion of CRS in 1.0 mol/L HCl containing PSLE at 20 °C

缓蚀剂质量浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) $c$	电荷转移电阻/( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) $R_t$	电极界面电容/( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) $C_{dl}$	缓蚀率/% $E_R$
0	49.62	273.64	—
10	143.29	120.36	65.2
50	471.02	97.59	89.5
100	580.93	74.76	91.5

### 2.7 原子力显微镜 (AFM)

在实验中,可观察到冷轧钢在空白溶液 1.0 mol/L 中挂片 6 h 结束后钢表面变暗,腐蚀程度严重;当有 100 mg/L PSLE 时,钢表面吸附形成了一层肉眼可见的稻草黄色吸附膜,吸附膜层色泽均匀,结合力好,腐蚀程度大为减缓。为了更深入分析 PSLE 的缓蚀性能,采用原子力显微镜 (AFM) 考察了 PSLE 在冷轧钢表面的吸附及缓蚀情况。图 7 为冷轧钢表面在空白 1.0 mol/L HCl 及添加 100 mg/L PSLE 缓蚀剂腐蚀 6 h 后的三维原子力显微镜图象。从图 7(a) 可以看出,冷轧钢在 1.0 mol/L HCl 溶液中腐蚀 6 h 后,表面被严重腐蚀,然而无孔洞,形貌均匀,表现出典型的均匀腐蚀特征;另外,腐蚀产物表面粗糙,存在大量“位错”、“斜面”和“刮痕”;腐蚀产物排列有序,呈现出一定的晶体结构特征。图 7(b) 显示,添加 200 mg/L 竹叶缓蚀剂后,钢表面覆盖有排列致密的“盘缠”带状物质,AFM 形貌发生明显改变,值得注意的是,这些物质在图 7(a) 中并不存在,因此,可以初步推断这些物质是缓蚀剂在钢表面的吸附膜,而不是腐蚀产物,即它在钢表面的吸附有效防止了钢在盐酸溶液中的腐蚀。



a. 不加 PSLE without PSLE; b. 添加100 mg/L PSLE with 100 mg/L PSLE

图7 冷轧钢表面的三维原子力显微镜 (AFM) 图象

Fig. 7 AFM three-dimensional images of the cold-rolled steel (CRS) surface in 1.0 mol/L HCl

### 3 结论

**3.1** 采用成本低廉的提取工艺,从金竹叶中提取出容易量化和储存的固体缓蚀剂金竹叶提取物 (PSLE), FT-IR 表明 PSLE 为含有极性官能团 (O—H、N—H、C=C、C=O、C—N 和 C—O)、杂芳环和共轭体系的有机物。PSLE 对冷轧钢在 1.0 mol/L HCl 溶液中具有良好的缓蚀作用,浓度仅为 100 mg/L 时,缓蚀率高达 94.2%,具有广阔的应用前景。PSLE 的通过含 O、N 极性基团在钢表面发生吸附产生缓蚀作用,且吸附符合 Langmuir 吸附模型。

**3.2** PSLE 抑制了钢在盐酸中的阴阳两极反应,为混合抑制型缓蚀剂,缓蚀作用机理为“几何覆盖效应”;EIS 呈现单一容抗弧特征,表明钢的腐蚀主要由电荷传递控制;随缓蚀剂浓度的增加,电极表面的阻抗值显著增大;PSLE 吸附在冷轧钢表面形成了保护膜,从而很好地抑制了冷轧钢在盐酸中的腐蚀;AFM 表明 PSLE 在钢表面吸附形成了致密的缓蚀剂膜层。

致谢:感谢西南林业大学大型仪器设备共享平台提供 PARSTAT2273 电化学工作站进行电化学测试。

#### 参考文献:

- [1] LI X H, MU G N. Tween-40 as corrosion inhibitor for cold rolled steel in sulphuric acid: Weight loss study, electrochemical characterization, and AFM[J]. Applied Surface Science, 2005, 252: 1254-1265.
- [2] RAJIA P B, SETHURAMAN M G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—A review[J]. Materials Letters, 2008, 62: 113-116.
- [3] 邱学青, 易聪华, 杨东杰, 等. 不同分子质量木质素磺酸钙缓蚀性能研究[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(4): 100-104.
- [4] 楼宏铭, 邱学青, 张优茂, 等. 非木本木质素磺酸镁的缓蚀性能及其氧化反应研究[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(2): 20-24.
- [5] 邓书端, 李向红, 付惠, 等. 滇润楠叶提取物在盐酸中对钢的缓蚀性能研究[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(增刊): 117-120.
- [6] 张齐生. 竹类资源加工及其利用前景无限[J]. 中国林业产业, 2007(3): 22-24.
- [7] 付惠, 李向红, 肖旭萍. 麻竹竹叶提取物在酸性介质中对冷轧钢的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(8): 548-550.
- [8] 岳永德, 操海群, 汤锋. 竹提取物的化学成分及其利用研究进展[J]. 安徽农业大学学报, 2007, 34(3): 328-333.
- [9] ABDEL-GABER A M, KHALIH N, ABOU EL-FETOU A. The dissolution mechanism of steel in inorganic acids[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2003, 50(6): 442-447.
- [10] SEKINE I, HIRAKAWA Y. Effect of 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid on the corrosion of SS41 steel in 0.3% sodium chloride solution[J]. Corrosion, 1986, 42(5): 272-277.
- [11] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 235.
- [12] PRIYA A R S, MURALIDHARAM V S, SUBRAMANIA A. Development of novel acidizing inhibitors for carbon steel corrosion in 15% boiling hydrochloric acid[J]. Corrosion, 2008, 64: 541-552.