

## 滇润楠叶提取物在盐酸中对钢的缓蚀性能研究



DENG Shu-duan

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

(1. 西南林学院 木质科学与装饰工程学院, 云南 昆明 650224;

2. 西南林学院 基础部, 云南 昆明 650224)

**摘 要:** 天然植物滇润楠叶的提取物可作为一种环境友好型金属缓蚀剂。作者首次用失重法研究了滇润楠叶提取物在 1.0 mol/L HCl 溶液中对冷轧钢的缓蚀作用。结果表明:滇润楠叶提取物对冷轧钢具有良好的缓蚀作用,质量浓度为 100 mg/L、20 ℃ 时缓蚀率为 84%。且在钢表面的吸附符合 Freundlich 吸附等温式。通过 Van't Hoff 方程和 Arrhenius 公式求出了吸附热  $\Delta H$  和表观活化能( $E_a$ ),并据此讨论了缓蚀作用机理。

**关键词:** 滇润楠;提取物;缓蚀剂;钢;盐酸

中图分类号:TQ351;TQ91

文献标识码:A

文章编号:0253 - 2417(2009)S0 - 0117 - 05

## Study on Corrosion Inhibition of *Machilus yunnanensis* Lec Leaves Extracts for Steel in Hydrochloric Acid

DENG Shu-duan<sup>1</sup>, LI Xiang-hong<sup>2</sup>, FU Hui<sup>2</sup>, SUN You-li<sup>1</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 extracts from *Machilus yunnanensis* Lec leaves can be used as an excellent environmental-friendly corrosion inhibitor of metals. The inhibition effect of the extractive on corrosion of cold-rolled steel (CRS) in 1.0 mol/L HCl has been studied by weight loss method. The results show that the *M. yunnanensis* leaves extract is a good corrosion inhibitor in hydrochloric acid for CRS, and the adsorption of inhibitor on CRS surface follows the Freundlich adsorption isotherm equation. Adsorption heat  $\Delta H$  and apparent activation energy  $E_a$  were calculated from Van't Hoff and Arrhenius equations and the mechanism of corrosion inhibition is discussed in detail according to the parameters.

**Key words:** *Machilus yunnanensis* Lec; extracts; corrosion inhibitor; steel; hydrochloric acid

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>。人类进入 21 世纪,可持续发展战略已成为各国的共识,许多有毒有害会污染环境的缓蚀剂将被限制和禁止使用,保护环境,研究和开发出对环境无毒无公害的环境友好型缓蚀剂,是缓蚀剂未来的研究方向。从天然植物中提取出的金属缓蚀剂成本低、来源广、直接排放不会污染环境,是一种绿色环保型缓蚀剂,在缓蚀剂研究领域具有重要地位<sup>[2-3]</sup>。近年来,人们报道了林产品木质素磺酸钙<sup>[4]</sup>和木质素磺酸镁<sup>[5]</sup>对钢具有良好的缓蚀作用。然而,也可看出对于从植物中提取缓蚀剂的研究相对于纯化学试剂缓蚀剂的研究相对落后,至今能查阅的文献也相对较少,且缓蚀机理也更为复杂。现今绝大多数从植物中提取的缓蚀剂都是液体提取物,这使得缓蚀剂的用量难以量化,且由于易被微生物细菌氧化大多数都难以保存,缓蚀性能后效性差<sup>[6]</sup>。为解决此难题,有报道<sup>[7]</sup>指出如果植物提取物为固体,则具有易量化、缓蚀性能稳定等优点。作者课题组也曾报道过从竹叶可提取出易量化的对冷轧钢具有优良的缓蚀作用的固体缓蚀剂<sup>[8]</sup>,且缓蚀后效性强。滇润楠(*Machilus yunnanensis* Lec)为樟科润楠属常绿乔木,分布于云南中部、西部至西北部和

收稿日期:2009 - 06 - 26

基金项目:西南林学院林产化工加工工程校级重点学科建设项目(无编号);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(西南林学院)资助项目(无编号);西南林学院面上科研基金项目(200715M)

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。

四川西部,该树种具有树龄长、冠大荫浓、树形优美、萌芽力强、耐修剪等特性,是很好的园林绿化树种。滇润楠叶是其主要副产物之一,是一种再生速度快、可持续利用的天然资源。在此基础上,作者采用成本低廉的提取工艺,从滇润楠叶中提取出容易量化、储存和分析的缓蚀剂,并首次用失重法研究了滇润楠叶提取物在 1.0 mol/L HCl 中对冷轧钢的缓蚀作用,应用吸附理论探讨了缓蚀机理,以便为滇润楠叶提取物作为酸介质中的金属缓蚀剂提供一些理论依据。

## 1 实验

### 1.1 仪器、材料和试剂

实验所用滇润楠叶 2009 年 4 月初采摘于西南林学院,去泥洗净、60 °C 烘干、粉碎、过 350 μm 筛,贮于广口瓶中备用。金属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 %。所用试剂:盐酸、丙酮、无水乙醇、石油醚(60~90 °C)均为分析纯。AVATAR-FTIR-360 红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司)。

### 1.2 滇润楠叶缓蚀剂的提取制备

取 15 g 滇润楠叶样品,加 80 % 乙醇 450 mL 浸泡 2 h 后,经水浴 75 °C 提取 2 h,过滤回收乙醇,用石油醚去酯,旋转蒸发浓缩成浓缩液,最后经真空干燥得棕黄色固体缓蚀剂。

### 1.3 红外光谱测试

将 1.2 节制备的固体样品研磨成细粉,采用 KBr 压片法进行分析测试。红外光谱测量范围为 400~4000 cm<sup>-1</sup>。

### 1.4 失重实验

将 2 块 25 mm × 20 mm × 0.50 mm 的冷轧钢片按文献[1]进行表面处理后。精确称质量后悬于玻璃钩上平行挂样,全浸于不同温度下 250 mL 含有一定浓度缓蚀剂的 1.0 mol/L HCl 中,以不加缓蚀剂的 HCl 为对照,恒温 6 h 后取出钢片,清洗、吹干、精确称质量,求出 2 块平行样钢片的平均失重。根据下式计算缓蚀率( $E_1$ )<sup>[1]</sup>:

$$E_1 = (W_0 - W) / W_0 \times 100 \% \quad (1)$$

式中: $W_0$ 、 $W$ —不含和含缓蚀剂时钢片的平均失重。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

图 1 为滇润楠叶提取物的红外光谱图。从图 1 可以看出,在 3381 cm<sup>-1</sup> 处存在一个强吸收宽散峰可能为羧基(-COOH)、缔合羟基 O—H 伸缩振动两个峰的重合;2927 cm<sup>-1</sup> 处为饱和 C—H 伸缩振动峰;2361 cm<sup>-1</sup> 处为空气中的 CO<sub>2</sub> 干扰峰;1611 cm<sup>-1</sup> 处强吸收峰可能为 C=C 或 C—O—O 伸缩振动峰<sup>[9]</sup>。1517 和 1447 cm<sup>-1</sup> 处可能为苯环或杂芳环的骨架振动峰;1368 cm<sup>-1</sup> 处为饱和 C—H 变形振动峰;1283 和 1203 cm<sup>-1</sup> 处为 C—N 伸缩振动峰;1069 cm<sup>-1</sup> 处为 C—O 伸缩振动峰;824、776、673、584 和 492 cm<sup>-1</sup> 为苯环或杂芳环的取代指纹区。以上结果表明滇润楠叶提取物为含有极性基团(氨基、羧基、羟基、羰基、杂芳环)的不饱和和有机化合物,故有成为酸性缓蚀剂的可能。

### 2.2 缓蚀作用机理

滇润楠叶对冷轧钢的缓蚀作用机理可以从滇润楠叶的化学成分和结构来分析,滇润楠叶提取物的主要化学成分为含 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,在酸溶液中容易

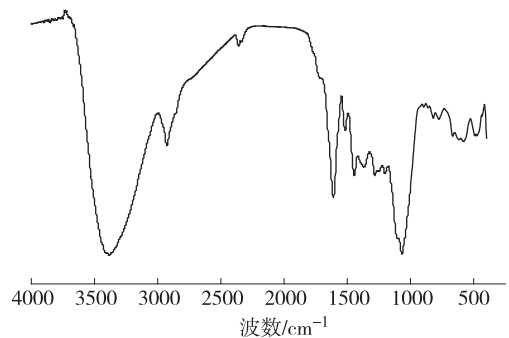


图 1 滇润楠叶固体提取物的红外光谱图  
Fig. 1 FT-IR spectrum of solid extractive from *M. yunnanensis* leaves

质子化。钢在盐酸介质中的腐蚀电化学过程机理已为文献[10]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,故质子化的滇润楠叶提取化合物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,滇润楠叶提取化合物中的 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,滇润楠叶提取物也可能与溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$  形成螯合物而吸附在钢表面。滇润楠叶缓蚀剂在钢表面的覆盖度随其浓度的增加而增加,结果表现为缓蚀率越来越大。

### 2.3 滇润楠叶缓蚀剂对钢的缓蚀作用

图 2 为在 1.0 mol/L HCl 中冷轧钢在不同温度下加入滇润楠叶提取物的缓蚀率 ( $E_1$ ) 与缓蚀剂质量浓度 ( $c$ ) 的关系图。结果表明,滇润楠叶缓蚀剂对冷轧钢具有良好的缓蚀作用,且随着缓蚀剂质量浓度的增加,缓蚀作用不断增强,当缓蚀剂质量浓度为 100 mg/L、20 °C 时缓蚀率为 84%,这表明滇润楠叶缓蚀剂在 1.0 mol/L HCl 中对冷轧钢具有良好的缓蚀作用。

### 2.4 滇润楠叶缓蚀剂在钢表面的吸附模型

为进一步讨论滇润楠叶缓蚀剂在钢表面的吸附情况,假设缓蚀剂在钢表面的吸附规律符合 Freundlich 吸附模型,则应有<sup>[11]</sup>:

$$\ln\theta = \ln K + n \ln c \quad (2)$$

式中: $c$ —缓蚀剂质量浓度,mg/L;  $K$ —吸附平衡常数,L/mg;  $n$ —常数;  $\theta$ —表面覆盖度,在本论文中用缓蚀率( $E_1$ )代替<sup>[11]</sup>。

用计算机作  $\ln\theta - \ln c$  直线回归处理,计算结果列于表 1;图 3 为不同温度下  $\ln\theta$  与  $\ln c$  的相关图。

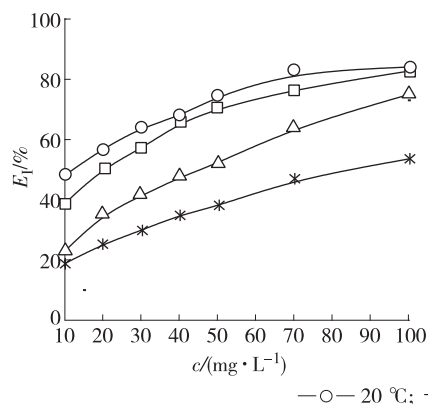


图 2 冷轧钢在不同温度下的缓蚀率 ( $E_1$ ) 与缓蚀剂质量浓度 ( $c$ ) 的关系图

Fig. 2 Relations between inhibition efficiency ( $E_1$ ) for cold rolled steel and inhibitor mass concn. ( $c$ ) at different temperatures

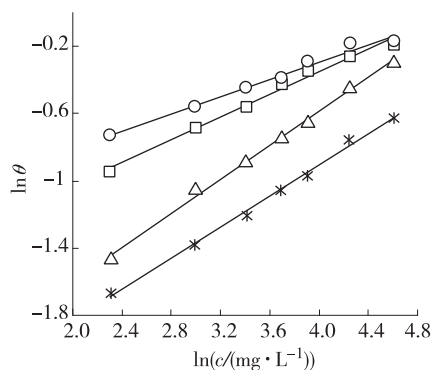


图 3 不同温度下的  $\ln\theta - \ln c$  直线

Fig. 3 Straight lines of  $\ln\theta - \ln c$  at different temperatures

表 1  $\ln\theta - \ln c$  直线回归参数

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

温度/°C temperature	相关系数( $r$ ) linear regression coefficient	$n$	$K/(L \cdot \text{mg}^{-1})$
20	0.9932	0.2570	0.2664
30	0.9949	0.3367	0.1827
40	0.9980	0.5095	0.0738
50	0.9982	0.4608	0.0639

表 1 中的数据及图 3 都很好地说明  $\ln\theta - \ln c$  直线的相关系数( $r$ )十分接近 1;说明在此条件下,滇润楠叶缓蚀剂在钢表面的吸附满足 Freundlich 吸附方程。参数  $0 < n < 1$ , 这符合一般规律<sup>[11]</sup>。再有,温度升高吸附平衡常数  $K$  下降,进一步表明缓蚀剂在钢表面的吸附随温度的升高变得困难,缓蚀率下降。

2.5 吸附热 ( $\Delta H$ )

吸附热力学参数对缓蚀机理的研究具有非常重要的作用。吸附热的计算可通过 Van't Hoff 方程<sup>[1]</sup>：

$$\ln K = -\Delta H / (RT) + C \tag{3}$$

式中： $K$ —吸附平衡常数，L/mg； $\Delta H$ —吸附热，kJ/mol； $R$ —气体常数，8.314 J/(K·mol)； $T$ —绝对温度，K； $C$ —积分常数。

图 4 是直线  $\ln K - 1/T$ ，由直线斜率可求出吸附热  $\Delta H = -40.96$  kJ/mol，其绝对值较大，再次表明滇润楠叶缓蚀剂在钢片上的吸附属于物理吸附和化学吸附的混合吸附<sup>[1]</sup>；另外， $\Delta H < 0$ 表明吸附为放热过程，即随温度升高，缓蚀剂在钢表面的吸附变得相对困难。

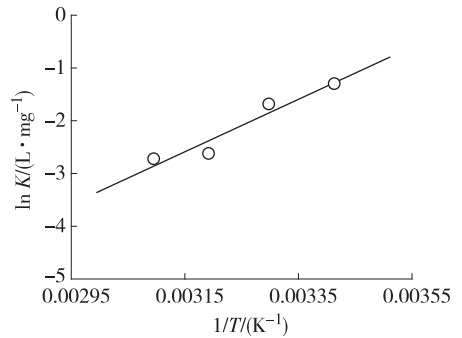


图 4  $\ln K - 1/T$  直线

Fig. 4 Straight line of  $\ln K - 1/T$

2.6 表观活化能 ( $E_a$ )

酸性溶液中钢的腐蚀速率的自然对数 ( $\ln v$ ) 和温度的倒数 ( $1/T$ ) 之间有以下线性关系式 (Arrhenius 公式)<sup>[1]</sup>：

$$\ln v = -E_a / RT + \ln A \tag{4}$$

式中： $E_a$ —表观活化能，kJ/mol； $A$ —指前因子， $\text{h}^{-1}$ ； $v$ —腐蚀速率， $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。采用公式 (5) 计算得到  $v$ ：

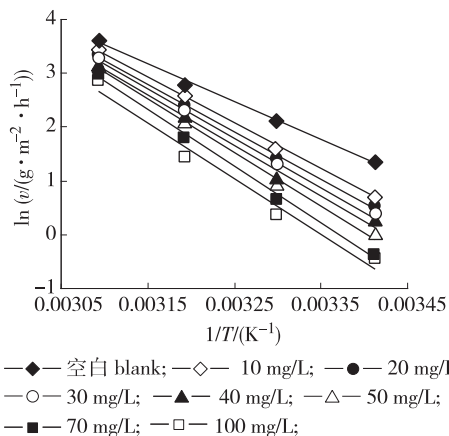
$$v = W / (St) \tag{5}$$

式中： $W$ —钢片失重，g； $S$ —面积， $\text{m}^2$ ； $t$ —腐蚀时间，6 h。

图 5 为直线  $\ln v - 1/T$ ，表明  $\ln v - 1/T$  有良好的线性关系，并据 (4) 式，由直线斜率求算出表观活化能 ( $E_a$ )，并作  $E_a - c$  关系图，见图 6。

图 6 表明，活化能随缓蚀剂的质量浓度增加而增大，在 70~100 mg/L 范围内基本不变。另外，式 (4) 表明， $-E_a/R$  为直线  $\ln v - 1/T$  的斜率，表观活化能  $E_a$  绝对值代表了腐蚀速率随温度的变化率，进而一定程度反映了缓蚀率随温度的改变幅度。

根据 Priya 等<sup>[12]</sup>的观点，当表观活化能  $E_a$  值大于空白溶液值时，缓蚀率随温度的增加而下降，且数值越大，则下降幅度越明显。在本研究体系中，图 6 的结果正表明了滇润楠叶缓蚀剂对钢的缓蚀率随温度的增加而下降，且下降趋势随缓蚀剂质量浓度的增加而增大，70 mg/L 后不再发生明显改变。



—◆— 空白 blank; —◇— 10 mg/L; —●— 20 mg/L;  
—○— 30 mg/L; —▲— 40 mg/L; —△— 50 mg/L;  
—■— 70 mg/L; —□— 100 mg/L;

图 5 不同缓蚀剂浓度的  $\ln v - 1/T$  直线  
Fig. 5 Straight lines of  $\ln v - 1/T$  at different inhibitor concentrations

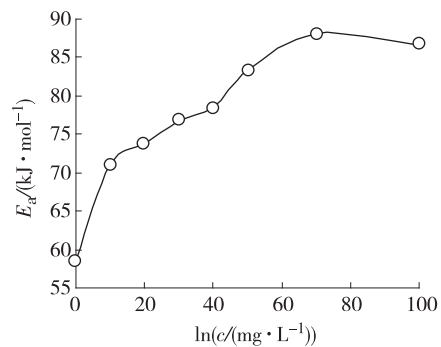


图 6  $E_a - c$  关系图

Fig. 6 Relationship between  $E_a$  and  $c$

类和位置对雄激素受体结合活力的影响,总结其构效关系。

致谢:感谢国家新药筛选中心对所合成的样品提供雄激素受体结合活力测试。

参考文献:

- [1] 王荣海, 杨明山. 雄激素受体在前列腺增生和前列腺癌组织中的表达[J]. 山东大学学报:医学版, 2008, 46(5):506-509.
- [2] 饶小平, 宋湛谦, 高宏. 脱氢枞胺及其衍生物的研究与应用进展[J]. 化学通报, 2006, 69(3):168-172.
- [3] 颜家保, 王光辉, 王敬, 等. 用亚硫酸钠处理硅钢含铬废水的实验研究[J]. 北方环境, 2005, 30(2):22-23.
- [4] 饶小平, 宋湛谦, 高宏. 含氟脱氢枞胺 Schiff 碱的合成及抑菌活性[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(2):97-99.
- [5] 饶小平. 松香树脂酸衍生物的合成、表征及生物活性研究[D]. 北京:中国林业科学研究院博士论文, 2007.
- [6] 张曙光. 脱氢枞胺衍生物及 Schiff 碱的合成与生物活性研究[D]. 南京:南京林业大学硕士论文, 2009.
- [7] OEVEREN A V, MOTAMEDI M, MARTINBOROUGH E, et al. Novel selective androgen receptor modulators: SAR studies on 6-bisalkylamino-2-quinolinones[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2007, 17(6):1527-1531.
- [8] HIGUCHI R I, THOMPSON A W, CHEN J H, et al. Potent, nonsteroidal selective androgen receptor modulators (SARMs) based on 8H-[1,4]oxazino[2,3-f]quinolin-8-ones[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2007, 17(19):5442-5446.
- [9] MARWAH P, MARWAH A, LARDY H A, et al. C<sub>19</sub>-Steroids as androgen receptor modulators: Design, discovery, and structure-activity relationship of new steroidal androgen receptor antagonists[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2006, 14(17):5933-5947.

(上接第120页)

### 3 结论

**3.1** 采用成本低廉的提取工艺,从滇润楠叶中提取出容易量化、储存和分析的固体金属缓蚀剂,该缓蚀剂对冷轧钢在 1.0 mol/L HCl 溶液中具有良好的缓蚀作用,质量浓度为 100 mg/L、20 °C 时,缓蚀率达 84%,具有广阔的应用前景。

**3.2** 滇润楠叶缓蚀剂在钢表面的吸附符合 Freundlich 吸附等温式。通过 Van't Hoff 方程和 Arrhenius 公式求出了吸附热  $\Delta H$  和表观活化能  $E_a$ ,并据此讨论了缓蚀作用机理。

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] 李向红, 邓书端, 付惠, 等. 植物型缓蚀剂研究历程及展望[J]. 清洗世界, 2008, 24(10):23-30.
- [3] 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.
- [4] 邱学青, 易聪华, 杨东杰, 等. 不同分子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.
- [5] 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.
- [6] 刘学虎, 辛剑, 马伟. 海带提取液作为酸洗缓蚀剂的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(3):172-174.
- [7] 李焰, 赵澎, 侯保荣. 黄连提取物在 1 mol/L HCl 中对 Q235 的缓蚀作用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(1):1-4.
- [8] 肖旭萍, 李向红, 付惠. 撑绿杂交竹竹叶提取物在盐酸介质中对冷轧钢的缓蚀作用[J]. 清洗世界, 2009, 25(2):16-19.
- [9] EDDY N O, ODOEMELAM S A, ODIONGENYI A O. Joint effect of halides and ethanol extract of *Lasianthera africana* on inhibition of corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39:849-857.
- [10] ABDEL-GABER A M, KHALIL N, ABOU EL-FETOU A. The dissolution mechanism of steel in inorganic acids[J]. Anti-corrosion Methods and Materials, 2003, 50(6):442-447.
- [11] MARTINEZ S, STERN I. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system[J]. Applied Surface Science, 2002, 199:83-89.
- [12] PRIYA A, MURALIDHARAM V S, SUBRAMANIA A. Development of novel acidizing inhibitors for carbon steel corrosion in 15% boiling hydrochloric acid[J]. Corrosion, 2008, 64(6):541-552.