

植物缓蚀剂的制备方法与研究方向

王霞, 任帅飞, 蒋欢, 侯丽, 周雯洁

(西南石油大学 材料科学与工程学院, 成都 610500)

摘 要: 缓蚀剂能够有效抑制金属在酸性介质中的腐蚀, 但是多数有机合成类缓蚀剂对环境 and 人体都有危害。综述了应用于酸性介质中的天然植物绿色缓蚀剂, 总结了植物缓蚀剂制备过程中的各类提取方法, 包括浸泡法、索氏提取法、超声波提取法等。阐述了失重法、量子化学法等研究手段的优缺点, 以及植物缓蚀剂性能改善的技术。植物缓蚀剂的作用机理属于物理化学作用机理范畴。在实际研究中, 选取恰当、方便的提取方法, 以作用机理为理论指导, 借助先进的研究手段对植物提取物进行分析表征, 能够进一步推动植物缓蚀剂的研究。此外, 对植物缓蚀剂的发展做出了展望, 扩大植物缓蚀剂的提取范围, 实现植物缓蚀剂的工业化生产、多样化应用, 将成为其以后的发展方向。

关键词: 植物提取物; 绿色缓蚀剂; 酸性介质; 提取方法

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)03-0196-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.03.032

Preparation Method and Research Direction of Plant Corrosion Inhibitors

WANG Xia, REN Shuai-fei, JIANG Huan, HOU Li, ZHOU Wen-jie

(School of Material Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

ABSTRACT: Corrosion inhibitors can inhibit corrosion of metal in acidic medium effectively. However, most organic synthetic corrosion inhibitors are harmful to human and environment. Natural plant corrosion inhibitors applied in acidic medium were reviewed, and various extraction methods used in the preparation process were summarized, covering soaking method, Soxhlet extraction method and ultrasonic extraction method. Advantages and disadvantages of such research methods as weight-loss method and quantum chemical method, as well as technologies of improving plant corrosion inhibitor performance were illustrated. Function mechanism of plant corrosion inhibitors fell into the category of physicochemical function mechanism. In the practical research, research on plant corrosion inhibitors could be further promoted by selecting appropriate extraction method, taking function mechanism as theoretical guidance, and analyzing and characterizing plant extracts resorting to advanced research techniques. In addition, development of plant corrosion inhibitors was prospected, future development trends were expanding range of extraction and exploring industrial production and diversified application of plant corrosion inhibitors.

KEY WORDS: plant extract; green corrosion inhibitor; acidic medium; extraction method

酸洗是去除腐蚀(结垢)产物的有效方法之一, 具有操作简单、价格低廉、适用性强的优点, 在锅炉、

化工、电力设备中被广泛应用。常用的酸洗清洗剂包括盐酸、硫酸、氢氟酸等, 在使用过程中会对设备产

收稿日期: 2017-10-20; 修订日期: 2017-11-30

Received: 2017-10-20; Revised: 2017-11-30

作者简介: 王霞(1966—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为油气田材料的防腐与检测。

Biography: WANG Xia(1966—), Female, Doctor, Professor, Research focus: corrosion prevention and inspection of oil and gas field materials.

生腐蚀^[1,2]。加入缓蚀剂可以减弱这种腐蚀,但是常用的酰胺类、硫脲类、硝酸盐、亚硝酸盐等酸洗缓蚀剂会对环境或者工人产生危害^[3-5]。植物缓蚀剂具有低毒、无污染的特点,研发高效、绿色、清洁安全的新型缓蚀剂成为了人们关注的焦点^[6]。

植物缓蚀剂从提取到应用的各个环节都符合绿色化学的理念。研究植物缓蚀剂可以减少工业生产中有有机缓蚀剂对人体和环境带来的危害,符合当今社会的发展需求^[7]。对植物缓蚀剂进行系统研究,应从提取方法入手,进一步研究其缓蚀效果,把握其发展方向,形成研究体系,从而推动植物缓蚀剂的发展。

1 植物缓蚀剂的提取方法

植物缓蚀剂可从植物叶子^[8]、果实^[9]、根^[10]、籽^[11,12]等部位提取。植物缓蚀剂的提取方法多种多样,常用的提取方法包括浸泡法、加热回流法、酶解法、超声波提取法、微波萃取法等。其中,浸泡法操作简单、方便,但同时存在效率低、提取率低等问题;加热回流法和索式提取法,提取原理相似,提取时间长,但索式提取法利用的溶剂少、提取效率高;酶解法中酶的活性与温度、pH、反应物浓度等相关,对提取环境要求苛刻,适用范围受到了限制;超声波提取法提取效率高,但会存在消耗电能的因素。另外,提取的植物缓蚀剂若为液体,应考虑到提取溶剂与使用环境中溶剂的差异性问题,避免杂质因素对缓蚀效果产生影响。以上提取方法中应用较为广泛的是浸泡法、索式提取法和超声波提取法。

同种植物采用不同的提取方法,得到的植物缓蚀剂缓蚀效果不同,选取合适的提取方法至关重要。

1.1 浸泡法

采用乙醇、盐酸或硫酸等溶剂浸泡植物一段时间,然后过滤得到提取物,可多次提取,最终合并提取物。

Assunção 等^[13]采用浸泡法从大蒜皮中提取缓蚀剂,将大蒜皮浸泡在 100 °C 的蒸馏水中 40 min,经过过滤、冷干后,得到提取物。该缓蚀剂在 1 mol/L HCl 中对碳钢的缓蚀效率随温度的升高而增大,缓蚀剂成分中的硫化物对缓蚀过程有重要影响。

Jyothi S 等^[14]采用乙醇浸泡丝瓜叶,研究其提取混合物在 HCl 溶液中对低碳钢的缓蚀性能。结果表明,丝瓜叶提取物的缓蚀效率随其浓度的增加而增加,随环境温度的升高而降低。其属于混合型缓蚀剂,既能抑制金属的阳极反应,也能抑制金属的阴极反应。此外,研究发现,卤素离子能够促进其在 HCl 溶液中对低碳钢的缓蚀性能,表明卤素离子对丝瓜叶提取物具有协同缓蚀作用。

Janaina Cardozo da Rocha 等^[15]通过蒸馏水浸泡对比探究了腰果、芒果、西番莲果、橙子果皮提取物的缓蚀性能,实验证明在 1 mol/L HCl 溶液中,提取物浓度同为 400 mg/L 时,各提取物对碳钢缓蚀效果不同,缓蚀效率依次为橙子>西番莲果>芒果>腰果。缓蚀效率随缓蚀剂浓度的增大而增大,随温度的升高而降低。

1.2 加热回流法

采用甲醇、乙醇等溶剂进行加热回流,挥发性溶剂馏出后,又被冷却,重复流回容器浸提植物,直至有效成分被回流提取完全。

付惠等^[16]通过加热回流蒸馏、旋蒸浓缩的方法从核桃叶中提取缓蚀剂,该缓蚀剂对 1 mol/L HCl 溶液中的冷轧钢具有良好的缓蚀作用,缓蚀效率随核桃叶提取物浓度的增大而增大,最大缓蚀效率超过 80%。核桃叶提取物为混合抑制型缓蚀剂。

Kumar K P V 等采取盐酸回流的方法,从番石榴籽^[17]及槟榔^[18]中提取缓蚀剂,研究其混合物在盐酸环境中的缓蚀效果。结果表明,30~40 °C 时,在所研究的浓度范围内,番石榴籽提取混合液的缓蚀效率达到 90% 以上。极化曲线显示其为一种混合型缓蚀剂。而槟榔提取混合液也是一种高效混合型的缓蚀剂。

潘美贞^[19]用加热回流法从桉树叶中提取到了一种混合型缓蚀剂,该缓蚀剂包括黄酮类化合物和桉叶油。其中,桉叶油是一种具有清凉刺激性气味的浅棕色油状液体,对 5% HCl 中的 Q235 钢有很好的缓蚀效果。实验证明,从桉树叶中提取缓蚀剂时,加热回流法得到的缓蚀剂缓蚀效果比浸泡法好,说明选用合适的提取方法能够提高植物缓蚀剂的缓蚀效率。

1.3 酶解法

利用合适的活性酶(果胶酶、蛋白酶等)来水解植物中包含的特定物质,适宜的环境可使酶保持活性,从而得到较多的植物提取物。酶解法中应考虑加入的酶能否对金属的腐蚀产生影响。

王瑞^[20]采用酶解法从苦瓜中提取缓蚀剂,加入等量的果胶酶、纤维素酶和适量蛋白酶,用柠檬酸缓冲液调节 pH 至酸性,置于水浴锅中 60 °C 恒温 2 h 后抽滤,将滤液水浴加热浓缩,得到苦瓜的蛋白酶解物。在实验条件为 55 °C、5% HCl 时,苦瓜提取物对 20A 碳钢的缓蚀效率达 92.4%。该研究主要对酶解产物的缓蚀性能进行了讨论,尚未对果胶酶、纤维素酶、蛋白酶对金属的腐蚀作用做出详尽说明。

1.4 索氏提取法

采用乙醇或乙醚为抽提试剂,利用溶剂回流和虹吸原理,从植物中萃取提取物,萃取效率较高。由于

提取温度较高,应考虑到植物提取物的耐温性问题。

谢彦等^[21]运用索氏提取法从红茶茶叶中提取缓蚀剂,该缓蚀剂对 1.0 mol/L HCl 溶液中的碳钢有良好的缓蚀性能。随着提取物浓度的增大,缓蚀效率增大。红茶提取物浓度为 0.16 g/mL 时,缓蚀效率达到 91.17%。

张世红等^[22]通过索氏提取法从柚子皮中提取了绿色缓蚀剂。称取 5 g 柚子皮粉末装入索氏提取器中,用 70% 的乙醇溶液提取 3 h,将提取物蒸发浓缩,干燥得到缓蚀剂粉末。该缓蚀剂在 1 mol/L HCl 中对碳钢有 93% 的缓蚀效率,缓蚀效果良好。粉末植物缓蚀剂具有便于生产、储存、运输等优点,将有助于工业化生产的开展。

1.5 超声波提取法

利用超声波产生高速、强烈的空化效应和搅拌作用破坏植物细胞,使溶剂较快地渗透到植物细胞中,从而提高提取率。

郑兴文等^[23]采用超声波乙醇萃取法从竹叶中提取缓蚀剂,在体积分数为 15% 的乙醇溶液中,最大功率下提取 10 min,所得提取物的缓蚀效率达 95.67%。超声波提取法能够使提取物与溶剂间的接触面积增大,促进提取物在溶剂中充分溶解,在植物缓蚀剂的提取中应用广泛。

张万友等^[24]将超声波与微波联用从米糠中提取植酸作为缓蚀剂。当植酸质量浓度为 5 mg/L 时,其对铜 H62 的缓蚀效果最佳,缓蚀效率达 94.16%。实验进一步确定了植酸提取的最佳条件:超声波处理 20 min,微波处理 3 min,提取时间为 1.5 h。该条件下的植酸提取率达到 6.75%。

2 植物缓蚀剂的研究方法

缓蚀剂在金属表面的作用是一个复杂的过程,是借助缓蚀剂在金属表面形成二维或三维保护膜来实现的。研究缓蚀剂的方法有很多,包括失重法、电化学方法、量子化学计算法及表面分析技术等^[25]。

失重法、电化学方法都为经典基础方法,操作简便,但存在一定误差。大量学者研究结果表明其已形成了较为合理的研究体系,对基础研究有良好的指导效果。而量子化学计算法、表面分析技术则是借助计算机技术对植物缓蚀剂进行微观分析,精准度高。随着计算方法与测试手段的不断发展、更新,人们能够从原子、分子角度来研究植物缓蚀剂,从而弥补基础方法的不足,使植物缓蚀剂的发展研究更加精准、清晰。

2.1 失重法

A. Y. EL-Etre^[26]通过失重法分析了橄榄叶提取物

的缓蚀规律,结果表明橄榄叶的提取物对 2 mol/L HCl 溶液中的碳钢有很好的缓蚀效果,缓蚀效率随缓蚀剂质量浓度的增大而增大,提取物质量浓度为 900 mg/L,缓蚀效率达 91%。

S. A. Umoren 等^[27]通过失重法研究了椰子的提取物对硫酸中低碳钢的缓蚀性能,结果表明:随着提取物浓度的增大,缓蚀效率增大;随着温度的升高,缓蚀效率减小。

S D MA^[28]采用失重法研究了海藻提取物对盐溶液中低碳钢的缓蚀作用,研究表明海藻提取物的缓蚀效率随缓蚀剂浓度的增大而增大,缓蚀效率最高达到 93.54%。

2.2 电化学方法

Deng 等^[29]运用动电位极化曲线、电化学阻抗谱分析了银杏叶提取物的缓蚀性能。结果表明,银杏叶提取物的加入显著降低了冷轧钢在 1 mol/L HCl 中的腐蚀速率,且随着银杏叶提取物浓度的增大,腐蚀速率减小,原因是银杏叶提取物的加入使容抗增大。此外,加入银杏叶提取物前后,阻抗谱曲线变化趋势相似,说明银杏叶提取物对腐蚀机理没有影响。

M. Mehdipour 等^[30]探讨了芦荟叶提取物对不锈钢的缓蚀效果,并用极化曲线、电化学阻抗谱进行分析。同时,用电化学噪声技术对特征电荷进行瞬态分析,进一步研究基体表面的腐蚀现象。结果表明,芦荟叶的提取物对不锈钢有较好的缓蚀性能。

付惠等^[31]对木薯淀粉接枝共聚物在盐酸介质中对冷轧钢的缓蚀性能进行了探究。动电位极化曲线和电化学阻抗谱表明,木薯淀粉接枝共聚物在冷轧钢表面的吸附符合 Langmuir 吸附等温式,电化学阻抗谱为半圆容抗弧,且电荷转移电阻随缓蚀剂浓度的增加而增大,为混合抑制型缓蚀剂。

2.3 量子化学计算法

刘先铝等^[32]对荷叶中黄酮化合物分子进行了量子化学理论计算,获得其分子结构和电子参数,从而选出了荷叶中黄酮化合物分子的最优化构型,得出结论,黄酮化合物分子的亲核进攻和亲电进攻点主要是羰基上的氧原子和苯环连接的羟基氧原子。

尤龙^[33]通过量子化学方法研究了 L-半胱氨酸、L-缬氨酸、L-丙氨酸的缓蚀机理,结果证明,三种氨基酸分子在—NH₂ 上出现的是最高占有轨道(HOMO)分布,在—OH 基团上出现的是最低空轨道(LUMO)分布,HOMO 和 LUMO 的分布特点决定了缓蚀剂吸附在界面上的稳定性。三种氨基酸分子具有相同的活性分布,其中,4N、11S 原子轨道上可提供电子与金属表面形成配位键,为亲电反应中心。

2.4 表面分析技术

Y. Abboud 等^[34]通过傅里叶红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD) 分析了石榴叶提取物中的成分。研究表明,该提取物中包含—OH、—C=C—、—CO—、—COOH 等有机官能团,这些官能团在碳钢表面形成物理吸附。XRD 结果显示,添加石榴叶提取物缓蚀剂前后的腐蚀产物成分相似,包含 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 产物等,这与 FTIR 结果一致,说明缓蚀剂分子在碳钢表面形成的是物理吸附而不是化学吸附。

Shabani-Nooshabadi 等^[35]采用扫描电子显微镜 (SEM) 研究了薰衣草中提取物在 3.5%NaCl 溶液中对 304 不锈钢的缓蚀效果。结果表明,该缓蚀剂属于混合型缓蚀剂,缓蚀效率高达 86.9%。

Hu 等^[36]研究了荠菜提取物在 1 mol/L HCl 中对 Q235 钢的缓蚀效果。通过扫描电子显微镜 (SEM) 和显微拉曼光谱 (Raman microscopy analysis) 分析得出,荠菜提取物在 Q235 钢表面形成了稳定的保护膜,有较好的缓蚀效果。显微拉曼光谱显示了提取物的有机官能团对应的特征带,进一步证实了缓蚀剂保护膜的存在。

3 植物缓蚀剂的性能改善技术

3.1 复配增效技术

缓蚀剂之间的协同复配效应能够提高缓蚀效率,扩大缓蚀剂的使用范围。协同效应是指一种缓蚀剂的性能由于其他缓蚀物质的加入,而得到增强和改善的现象^[37]。在腐蚀介质中,复配缓蚀剂的缓蚀性能得到显著提高,这种缓蚀性能的提高,并非是两组分简单地加和,而是相互促进增强的结果。但是,并不是所有缓蚀剂之间都存在协同效应^[38]。复配协同种类包括无机物与无机物之间、无机物与有机物之间、有机物与有机物之间的协同作用^[39]。

大量研究学者驻足于两种组分的复配研究,而关于三组分及以上复配体系的相关报道较少。应适当研究多组分复配体系和扩大植物缓蚀剂的复配类型(如与表面活性剂复配),探讨复配效果,并应加强复配组分间相互作用的理论研究。因此,研究植物缓蚀剂复配时,应重点研究复配组分的选取和比例。

卢燕等^[40]研究了榕树叶提取物 (FLE) 对 0.5 mol/L H_2SO_4 中碳钢的缓蚀性能,并将其提取物与 KI 复配。结果表明两者复配后,电荷转移电阻增大,双电层电容减小,说明 KI 的加入促进了 FLE 中的有效缓蚀成分在碳钢表面的吸附,形成了更加完整的保护膜,缓蚀效果更好。

胡琴等^[41]将碘离子与植物荠菜提取物进行复配,结果表明复配后,缓蚀效率明显增大,两者表现出协

同效应,有效成分在金属表面的吸附符合 Langmuir 吸附等温式。

3.2 分子改性技术

天然植物的缓蚀剂分子能够发挥出良好的缓蚀性能,可以从缓蚀剂有效成分的分子结构出发,对缓蚀剂的分子进行设计。有研究者通过有机合成的方式,有目的地在分子中接入或改变一定的基团,改善其水溶性或者分子吸附性,从而提高缓蚀性能^[42]。

分子改性技术为新型技术,其发展将会为植物缓蚀剂带来更大的发展空间。通过人为地进行改性,克服植物缓蚀剂存在的耐温差、易分解等缺点,使其能够在合适的环境中发挥出优良的效果。

Li 等^[43]通过丙烯酰胺接枝技术对木薯淀粉溶液引入更多的有机基团,从而得到新型缓蚀剂 (CSGC)。CSGC 在 20 °C 时为混合型缓蚀剂,在 50 °C 时为阴极型缓蚀剂,在高温下仍具有良好的缓蚀性能。

3.3 自组装膜技术

自组装膜是一种非常有前景的金属表面防护方法,其也可以作为缓蚀剂对金属起到保护作用。自组装膜技术通过分子间较弱、可逆的非共价键相互作用驱动,如静电吸引、氢键、疏水性缔合等,在金属表面形成单层或多层的自组装膜^[44]。

植物提取物中的有效基团在金属表面同金属络合时形成的分子保护膜,即可认为是自组装膜。自组装膜技术多应用于分子材料、生物工程领域,在金属腐蚀领域的研究主要集中在硫醇类化合物自组装膜,而对复杂植物提取物方面的研究相对很少。

张哲等^[45]研究了组氨酸衍生物自组装膜对 304 不锈钢在 HCl 溶液中的缓蚀性能,通过测试发现三种组氨酸衍生物缓蚀剂分子在 304 不锈钢表面发生了化学吸附,形成了自组装膜,对 304 不锈钢均有一定的缓蚀作用。

刘安彬等^[46]对冷轧钢表面木薯淀粉接枝共聚物自组装膜的缓蚀性能进行了探究,结果表明,冷轧钢表面形成了球斑状、稳定有序且致密的自组装分子膜。自组装分子膜增大了工作电极阴阳极极化,抑制了阴阳极反应,属于混合抑制型缓蚀剂。

4 植物缓蚀剂的作用机理

植物缓蚀剂的物理化学作用机理有:缓蚀剂有效成分的活性点与金属离子形成稳定的配位物或配位物离子吸附在金属表面;缓蚀物质在金属表面形成吸附层,吸附物相互促进吸附层的稳定性^[47]。

植物提取物中含有的有机化合物通常由以电负性较大的 N、O、S 等原子为中心的极性基和 C、H

等原子组成的非极性基构成,能够以化学键或分子间作用力与金属表面相结合。缓蚀剂吸附在金属表面,可起到“覆盖”作用或降低金属发生腐蚀活性点的作用,从而达到缓蚀效果。

徐霞^[48]研究了向日葵盘提取物在酸性介质中对碳钢的作用机理,提取物在碳钢表面以物理吸附为主,质子化的官能团与带负电荷的碳钢表面通过静电引力成膜。

肖云^[49]对栎树叶、莢子、籽提取物的缓蚀机理进行了探究,提取物含有 N—H、C=O、C—N 等基团,在酸性介质中有效吸附在碳钢表面,阻断了腐蚀的阴、阳极过程,起到了良好的缓蚀效果。

5 展望

1) 加快植物缓蚀剂的工业化应用进程:植物缓蚀剂将会以现有植物提取物为基础,运用先进的计算机技术,对其缓蚀成分进行分析、设计、工业化合成;克服植物缓蚀剂提取困难、价格昂贵的问题,推进其工业化应用。

2) 实现植物缓蚀剂的功能多样化:开展多功能植物缓蚀剂研究,通过复配、改性,使其能够适用于多种环境或金属基体,并改善其耐温性、耐分解性差等问题。此外,目前多数植物缓蚀剂的研究仅适用于单一的酸、碱或盐环境,只对单一的金属基体有效,而且复配机理理论落后于实际生产中的运用,研究复配机理、探讨改性方法,使其向功能多样化方向发展尤为重要。

3) 扩大植物缓蚀剂的提取范围:天然药材、天然植物颜料、工业生产植物废料的研究局限于医药、纺织等领域,而大多尚未涉及金属防腐蚀领域。以后的研究可从成熟的领域向相关领域转变,扩大其研究范围,充分合理利用资源,这将会给植物缓蚀剂的发展带来新的机遇。

参考文献:

- [1] 山西漳泽电力股份有限公司. 化学设备及系统[M]. 北京: 中国电力出版社, 2015.
Shanxi Zhangze Electricity Co., Ltd. Chemical Equipment and Systems[M]. Beijing: China Electric Power Press, 2015.
- [2] 朱立, 孙本良. 钢材酸洗技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
ZHU Li, SUN Ben-liang. Steel Pickling Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [3] 李园, 张治国, 沈大娟, 等. 钢铁及铁质文物有机缓蚀剂的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2008, 37(10): 17-19.
- [4] LI Yuan, ZHANG Zhi-guo, SHEN Da-wa, et al. Research Progress of Organic Corrosion Inhibitors for Steel and Iron Relics[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2008, 37(10): 17-19.
- [5] 李广超, 路长青, 杨文忠, 等. 硫脲及其衍生物的缓蚀行为研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(3): 169-172.
LI Guang-chao, LU Chang-qing, YANG Wen-zhong, et al. Progression Research of Thiourea and Derivatives as Corrosion Inhibitors[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2001, 13(3): 169-172.
- [6] 刘斌, 金凯峰, 谢建丽, 等. 低浓度亚硝酸盐对 A106B 碳钢材料腐蚀的影响[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(3): 228-231.
LIU Bin, JIN Kai-feng, XIE Jian-li, et al. Effect of Low Concentration Nitrite on Corrosion of A106B Carbon Steel[J]. Corrosion & Protection, 2013, 34(3): 228-231.
- [7] 谢伟, 匡飞. 天然绿色缓蚀剂研究进展[J]. 化学工程与装备, 2009(11): 115-117.
XIE Wei, KUANG Fei. Research Progress of Natural Green Corrosion Inhibitor[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2009(11): 115-117.
- [8] 徐群杰, 姚伟峰, 王罗春. 绿色化学与材料技术进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
XU Qun-jie, YAO Wei-feng, WANG Luo-chun. Advances in Green Chemistry and Materials Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [9] KRISHNEGOWDA P M, VENKATESHA V T, KRISHNEGOWDA P K M, et al. Acalypha Torta Leaf Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(2): 722-728.
- [10] KUMAR K P V, PILLAI M S N, THUSNAVIS G R. Seed Extract of Psidium Guajava as Ecofriendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2011, 27(12): 1143-1149.
- [11] EL-ETRE A Y. Inhibition of C-steel Corrosion in Acidic Solution Using the Aqueous Extract of Zallouh Root[J]. Materials Chemistry & Physics, 2008, 108(2): 278-282.
- [12] OKAFOR P C, IKPI M E, UWAH I E, et al. Inhibitory Action of Phyllanthus Amarus Extracts on the Corrosion of Mild Steel in Acidic Media[J]. Corrosion Science, 2008, 50(8): 2310-2317.
- [13] 魏国升. 樟树叶和籽作为酸洗植物缓蚀剂的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
WEI Guo-sheng. Camphor Tree Leaves and Seeds as Pickling Plant Research of Corrosion Inhibitor[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [14] PEREIRA S S D A A, PêGAS M M, FERNÁNDEZ T L, et al. Inhibitory Action of Aqueous Garlic Peel Extract on the Corrosion of Carbon Steel in HCl Solution[J].

- Corrosion Science, 2012, 65(12): 360-366.
- [14] JYOTHI S, RAVICHANDRAN J. Luffa Aegyptiaca Leaves Extract as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium[J]. Journal of Adhesion Science & Technology, 2014, 28(22-23): 2347-2363.
- [15] ROCHA J C D, D'ELIA E. Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution by Fruit Peel Aqueous Extracts[J]. Corrosion Science, 2010, 52(7): 2341-2348.
- [16] 付惠, 李向红, 邓书端, 等. 核桃叶提取物在盐酸介质中对钢的缓蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(1): 20-22.
FU Hui, LI Xiang-hong, DENG Shu-duan, et al. Corrosion Inhibition of Juglans Leaves Extract for Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(1): 20-22.
- [17] KUMAR K P V, PILLAI M S N, THUSNAVIS G R, et al. Seed Extract of Psidium Guajava as Ecofriendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2011, 27(12): 1143-1149.
- [18] KUMAR K P V, PILLAI M S N, THUSNAVIS G R. Green Corrosion Inhibitor from Seed Extract of Areca Catechu, for Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(15): 5208-5215.
- [19] 潘美贞, 蔡洁, 余梅. 桉树叶提取物对 A3 钢在酸性介质中缓蚀性能的研究[J]. 化学工程师, 2010, 24(2): 70-72.
PAN Mei-zhen, CAI Jie, YU Mei. Corrosion Inhibition of Gum Leaves Extracts in Acid Medium for A3 Steel[J]. Chemical Engineer, 2010, 24(2): 70-72.
- [20] 王瑞. 某食用植物中酸洗缓蚀成分的提取方法[C]//武汉大学湖北省给水排水工程与环境工程研究生学术论坛. 武汉: 武汉大学动力与机械学院水质工程系, 2014.
WANG Rui. Study on Extracting and Analyzing the Acid Pickling Inhibitive Components from an Edible Vegetable[C]//University of Wuhan, Hubei Province, Graduate Student of Water Drainage Engineering and Environmental Engineering. Wuhan: School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, 2014.
- [21] 谢彦, 阴军英, 刘元伟, 等. 红茶提取液在盐酸中对碳钢的缓蚀作用[J]. 应用化学, 2014, 31(4): 469-473.
XIE Yan, YIN Jun-ying, LIU Yuan-wei, et al. Inhibition Effect of Extractives from Bohea Leaves on Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2014, 31(4): 469-473.
- [22] 张世红, 齐振伟, 王梦迪, 等. 柚子皮提取物对 C38 的缓蚀作用[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 50-54.
ZHANG Shi-hong, QI Zhen-wei, WANG Meng-di, et al. Corrosion Inhibition of C38 by Pomelo Peel Extract[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 50-54.
- [23] 郑兴文, 龚敏, 曾宪光, 等. 从竹叶中提取缓蚀剂的方法[J]. 材料保护, 2008(41): 100-102.
ZHENG Xing-wen, GONG Min, ZENG Xian-guang, et al. Study on Methods of Extracting Corrosion Inhibition from Bamboo Leaves[J]. Materials Protection, 2008(41): 100-102.
- [24] 张万友, 沈兴磊, 周立文, 等. 米糠浸提液作为铜缓蚀剂的研究[J]. 东北电力大学学报, 2013, 33(3): 64-68.
ZHANG Wan-you, SHEN Xing-lei, ZHOU Li-wen, et al. Study of Rice Bran Extract as a Copper Corrosion Inhibitor[J]. Journal of Northeast Dianli University, 2013, 33(3): 64-68.
- [25] 张金钟, 毛学强, 刘万元, 等. 评价缓蚀剂性能方法的研究进展[J]. 化学工程与装备, 2011(12): 139-140.
ZHANG Jin-zhong, MAO Xue-qiang, LIU Wan-yuan, et al. The Advances in Research of Corrosion Inhibitor Performance Evaluation[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2011(12): 139-140.
- [26] EL-ETRE A Y. Inhibition of Acid Corrosion of Carbon Steel Using Aqueous Extract of Olive Leaves[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2007, 314(2): 578-583.
- [27] UMOREN S A, OBOT I B, ISRAEL A U, et al. Inhibition of Mild Steel Corrosion in Acidic Medium Using Coconut Coir Dust Extracted from Water and Methanol as Solvents[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 3612-3622.
- [28] MA S D, YAN X J, FAN X. Influence of Active Marine Organic Matter on Electrochemical Corrosion I. Study on Brown Algae Polyphenols' Action on Carbon Steel[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 1999, 17(4): 375-378.
- [29] DENG S, LI X. Inhibition by Ginkgo Leaves Extract of the Corrosion of Steel in HCl and H₂SO₄ Solutions[J]. Corrosion Science, 2012, 55(2): 407-415.
- [30] MEHDIPOUR M, RAMEZANZADEH B, ARMAN S Y. Electrochemical Noise Investigation of Aloe Plant Extract as Green Inhibitor on the Corrosion of Stainless Steel in 1 M H₂SO₄[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2015, 21(19): 318-327.
- [31] 付惠, 李向红, 李云仙, 等. 木薯淀粉接枝共聚物在盐酸介质中对冷轧钢的缓蚀作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(4): 265-269.
FU Hui, LI Xiang-hong, LI Yun-xian, et al. Corrosion Inhibition of Cassava Starch Graft Acryl Amide Copolymer for Cold Rolled Steel in Hydrochloric Acid[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2011, 31(4): 265-269.
- [32] 刘先铝, 向庆, 陈海燕, 等. 荷叶中黄酮类化合物的缓蚀性理论研究[J]. 广州化工, 2011, 39(12): 20-23.
LIU Xian-lv, XIANG Qing, CHEN Hai-yan, et al. Theory Study about Inhibition of Flavonoids in Lotus Leaf[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(12): 20-23.
- [33] 尤龙. 氨基酸缓蚀剂缓蚀性能的理论研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2010.

- YOU Long. Corrosion Inhibition Performance of Amino Acids Corrosion Inhibition Investigated by Theoretical Methods[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2010.
- [34] ABOUD Y, TANANE O, BOUARI A E, et al. Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution Using Pomegranate Leave Extracts[J]. Corrosion Engineering Science & Technology, 2015, 51(8): 557-565.
- [35] SHABANI-NOOSHABADI M, GHANDCHI M S. Santolina Chamaecyparissus Extract as a Natural Source Inhibitor for 304 Stainless Steel Corrosion in 3.5% NaCl[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 31(25): 231-237.
- [36] HU Q, QIU Y, ZHANG G, et al. Capsella Bursa-pastoris Extract as an Eco-friendly Inhibitor on the Corrosion of Q235 Carbon Steels in 1 mol · L⁻¹ Hydrochloric Acid[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 54(8): 1408-1415.
- [37] 王媛媛, 陈善华. 铜缓蚀剂的缓蚀协同效应[J]. 广东化工, 2009(2): 59-61.
WANG Yuan-yuan, CHEN Shan-hua. Synergistic Inhibition Effect of Copper Corrosion Inhibitor[J]. Guangdong Chemical Industry, 2009(2): 59-61.
- [38] 李金桂, 郑家荣. 表面工程技术和缓蚀剂[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007.
LI Jin-gui, ZHENG Jia-shen. Surface Engineering and Corrosion Inhibitors[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2007.
- [39] 李伟华. 新型缓蚀剂合成与评价[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
LI Wei-hua. Synthesis and Evaluation of New Corrosion Inhibitor[M]. Beijing: Science Press, 2015.
- [40] 卢燕, 郑兴文, 刘新露, 等. 硫酸介质中榕树叶提取液的缓蚀性能及其与 KI 的缓蚀协同效应[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 28-32.
LU Yan, ZHENG Xing-wen, LIU Xin-lu, et al. Corrosion Inhibition of Ficus Microcarpa Leaves Extract and Its Synergistic Effect with KI in Sulfuric Acid[J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 28-32.
- [41] 胡琴, 邱于兵, 张国安, 等. 无机碘离子复配植物芥菜缓蚀剂的研究[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(2): 110-116.
HU Qin, QIU Yu-bing, ZHANG Guo-an, et al. Study on the Synergistic Effect between KI and the Extracts of Capsella Bursa-pastoris Inhibitors[J]. Corrosion & Protection, 2014, 35(2): 110-116.
- [42] 陈志健, 何辉, 周新文. 天然高分子基缓蚀剂研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(5): 494-498.
CHEN Zhi-jian, HE Hui, ZHOU Xin-wen. Research Progress of Natural Polymer Corrosion Inhibitors[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2016, 28(5): 494-498.
- [43] LI X, DENG S. Cassava Starch Graft Copolymer as an Eco-friendly Corrosion Inhibitor for Steel in H₂SO₄ Solution[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2015, 32(11): 2347-2354.
- [44] 邢媛媛, 焦体峰, 周靖欣, 等. 自组装膜技术及应用研究进展[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(3): 12-16.
XING Yuan-yuan, JIAO Ti-feng, ZHOU Jing-xin, et al. Research Progress of Self-assembly Membrane Technology and Its Application[J]. Plating & Finishing, 2011, 33(3): 12-16.
- [45] 张哲, 李秀莹, 田宁柳, 等. 组氨酸衍生物自组装膜的缓蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(9): 701-706.
ZHANG Zhe, LI Xiu-ying, TIAN Ning-chen, et al. Inhibition Performance of Histidine Derivatives Self-assembled Films[J]. Corrosion & Protection, 2016, 37(9): 701-706.
- [46] 刘安彬, 李向红, 谢小光, 等. 冷轧钢表面木薯淀粉接枝共聚物自组装膜的缓蚀性能[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 164-168.
LIU An-bin, LI Xiang-hong, XIE Xiao-guang, et al. Corrosion Inhibition of Self Assembled Molecular Monolayer of Cassava Starch Graft Copolymer on Cold Rolled Steel Surface[J]. Surface Technology, 2017, 46(1): 164-168.
- [47] 万红敬, 王晓梅, 黄红军, 等. 缓蚀剂作用机理研究进展[J]. 材料保护, 2013(s1): 112-114.
WAN Hong-jing, WANG Xiao-mei, HUANG Hong-jun, et al. Research Progress in Action Mechanism of Corrosion Inhibitor[J]. Materials Protection, 2013(s1): 112-114.
- [48] 徐霞. 向日葵盘提取物作为碳钢酸洗缓蚀剂的研究[D]. 太原: 中北大学, 2017.
XU Xia. Sunflower Head Extract as Corrosion Inhibitor for the Acid Pickling of Steel[D]. Taiyuan: North University of China, 2017.
- [49] 肖云. 栎树叶、莢子、籽提取物在 5%H₂SO₄ 中对 A3 碳钢的缓蚀性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
XIAO Yun. Study on Corrosion Inhibition of A3 Carbon Steel in 5%H₂SO₄ by Lonicerae, Pod and Seed Extract[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.