

# 核桃青皮提取物和十二烷基硫酸钠对冷轧钢在 $H_3PO_4$ 溶液中的缓蚀协同效应

徐昕<sup>a</sup>, 李向红<sup>a</sup>, 邓书端<sup>b</sup>

(西南林业大学 a.化学工程学院 b.材料科学与工程学院, 昆明 650224)

**摘要:** **目的** 研究核桃青皮提取物 (WGHE) 和阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 混合复配后, 对冷轧钢 (CRS) 在  $H_3PO_4$  中的缓蚀协同效应, 揭示缓蚀协同性能影响规律, 并探究缓蚀协同机理。**方法** 采用回流提取法从农林废弃物核桃青皮中提取制备出 WGHE。利用失重法、电化学法、紫外光谱 (UV)、扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 研究 WGHE 和 SDS 的复配缓蚀协同性能、电化学作用机理、紫外吸收曲线以及钢表面的微观形貌。**结果** 高浓度的 WGHE 对冷轧钢在 1.0 mol/L  $H_3PO_4$  中具有较好的缓蚀作用, 但低浓度时的缓蚀效果较差。单独 SDS 使用时, 最大缓蚀率不超过 60%; 将 WGHE 与 SDS 复配后, 缓蚀性能可进一步提升, 尤其在 WGHE 用量为 10~40 mg/L 时, 复配协同作用显著。缓蚀率随着缓蚀剂浓度的增加而升高, 但随着温度的上升有所降低, WGHE、SDS 复配前后在钢的表面吸附均符合 Langmuir 吸附等温式。动电位极化曲线表明, WGHE、SDS 为阴极抑制型缓蚀剂, 但 WGHE/SDS 为混合抑制性缓蚀剂。Nyquist 图在高频区呈单一弥散容抗弧, 而在低频区出现小段感抗弧, WGHE 与 SDS 复配后电荷转移电阻显著增大。协同体系中 WGHE 和 SDS 会发生相互作用。SEM 和 AFM 所呈现的微观形貌更加清晰地表明 WGHE/SDS 具有良好的缓蚀协同性能。**结论** WGHE 和 SDS 对冷轧钢在 1.0 mol/L  $H_3PO_4$  中具有明显的缓蚀协同效应, 复配后缓蚀性能进一步提升, 同时有效抑制了钢的阴极和阳极腐蚀反应。

**关键词:** 缓蚀剂; 缓蚀协同效应; 核桃青皮; 十二烷基硫酸钠; 冷轧钢; 磷酸

**中图分类号:** TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)12-0281-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.12.034

## Synergistic Inhibition Effect of Walnut Green Husk Extract and Sodium Dodecyl Sulfate on Cold Rolled Steel in $H_3PO_4$ Solution

XU Xin<sup>a</sup>, LI Xiang-hong<sup>a</sup>, DENG Shu-duan<sup>b</sup>

(a. School of Chemical Engineering, b. School of Materials Science and Engineering,  
Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the synergistic inhibition effect of walnut green husk extract (WGHE) and sodium

收稿日期: 2019-03-26; 修订日期: 2019-10-24

Received: 2019-03-26; Revised: 2019-10-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51761036); 云南省农业基础研究联合专项重点项目 (2017FG001(-004)); 云南省中青年学术和技术带头人培养项目 (2015HB049, 2017HB030)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51761036), Joint Key Project of Agricultural Fundamental Research in Yunnan Province (2017FG001(-004)), Training Programs of Young and Middle Aged Academic and Technological Leaders in Yunnan Province (2015HB049, 2017HB030)

作者简介: 徐昕 (1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为缓蚀剂。

Biography: XU Xin (1994—), Female, Master, Research focus: corrosion inhibitor.

通讯作者: 李向红 (1981—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为缓蚀剂。邮箱: xianghong-li@163.com

Corresponding author: LI Xiang-hong (1981—), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion inhibitor. E-mail: xianghong-li@163.com

dodecyl sulfate (SDS) of anionic surfactant on the corrosion of cold rolled steel (CRS) in  $H_3PO_4$  solution, so as to reveal the synergistic inhibitive action rule and discuss the synergistic inhibitive mechanism. WGHE was extracted and prepared by reflux extraction method from the agricultural waste of walnut green husk. The synergistic inhibitive action of WGHE and SDS, electrochemical mechanism, ultra-violet (UV) absorption curve and micro-graphs of steel surface were studied by weight loss, electrochemical technique, ultra-violet spectrum (UV), scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM). WGHE exhibited better inhibitive performance at higher concentration for CRS in 1.0 mol/L  $H_3PO_4$  solution, but poor inhibition at lower concentration. The maximum inhibition efficiency of individual SDS was below 60%. Incorporation of WGHE with SDS could further improve the inhibitive performance, and there was a strong synergistic inhibition effect for the WGHE concentration range of 10~40 mg/L. Inhibition efficiency increased with the increase of additive inhibitor dosage, while decreased with increase of temperature. The adsorption of WGHE, SDS or WGHE/SDS on CRS surface followed Langmuir adsorption isotherm. Potentiodynamic curves indicated that both WGHE and SDS could be arranged as the cathodic inhibitors, while the mixture of WGHE/SDS acted as a mixed-type inhibitor. Nyquist spectra showed a depressed capacitive loop at high frequencies, while a small inductive section at low frequencies. The charge transfer resistance value increased prominently after the mixture of WGHE/SDS was added. An interaction occurred between WGHE and SDS in synergetic system. SEM and AFM microphotographs clearly showed that there was a true synergism between WGHE and SDS. There is a strong synergistic inhibition effect of WGHE and SDS on the corrosion of CRS in 1.0 mol/L  $H_3PO_4$  solution, and the inhibitive action of the mixture of WGHE and SDS drastically strengthens, which retards both cathodic and anodic corrosive reactions simultaneously.

**KEY WORDS:** corrosion inhibitor; synergistic inhibition effect; walnut green husk; sodium dodecyl sulfate; cold rolled steel; phosphoric acid

缓蚀剂具有操作简便、用量少、见效快等优点,故已成为减缓金属腐蚀的重要方法之一,尤其是在酸溶液中<sup>[1]</sup>。近年来,随着绿色发展理念的不断深入,大量传统有毒有害的缓蚀剂逐渐被新型无毒、无污染的缓蚀剂所取代。植物缓蚀剂由于其成本低、无污染以及提取过程简便而受到国内外学者广泛关注,已成为当今缓蚀剂研究领域的热点之一<sup>[2]</sup>。表面活性剂分子结构中同时具有亲水极性基团与疏水非极性基团,作为缓蚀剂时,其亲水基团吸附在金属表面,而非极性基团则在溶液中形成斥水屏障,从而阻隔酸溶液与金属表面的接触,形成保护膜,达到减缓金属腐蚀的效果<sup>[3]</sup>。

通常情况下,单一缓蚀剂的缓蚀效果不够理想,实践中可以利用缓蚀协同效应对缓蚀剂进行复配,在发挥各组分优势的同时,也互补相互之间的局限,故缓蚀协同效应一直是缓蚀剂研究领域的重点<sup>[4]</sup>。有机缓蚀剂与表面活性剂之间的协同复配引起了国内外学术界的广泛关注,羟丙基壳聚糖与表面活性剂 Tw-20、十二烷基苯磺酸钠进行协同复配后,其缓蚀率进一步提升了约 30%<sup>[5]</sup>。六次甲基四胺与十二烷基苯磺酸钠(SDBS)复配后对钢在  $H_2SO_4$  溶液中存在显著的缓蚀协同效应,其机理可能是由于六次甲基四胺的质子化产物与 DBS<sup>-</sup>之间发生了静电引力作用,使吸附膜层更加致密<sup>[6]</sup>。咪唑啉季铵盐与十二烷基磺酸钠在  $CO_2$  存在的环境下,对钢存在缓蚀协同作用,最高缓蚀率可达到 90%<sup>[7]</sup>。此外,两种表面活性剂吐温-80 和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)在 HCl 溶液中复配后,对钢亦存在明显的缓蚀协同效应,最佳

浓度配比下,缓蚀率可超过 90%<sup>[8]</sup>。然而,植物缓蚀剂与表面活性剂缓蚀协同的研究较为罕见。

核桃是一种生命力强、易于种植的经济林,我国的核桃种植面积和年产量均居世界第一位<sup>[9]</sup>。核桃青皮作为采摘完核桃之后的废弃物,浪费十分严重,且污染环境。为此,本课题组独辟蹊径,将核桃青皮提取物作为金属缓蚀剂,不仅开拓了核桃青皮废弃物利用的新途径,而且兼具环境效益和经济效益。最近,有研究者报道,核桃青皮提取物(WGHE)对冷轧钢在 0.5 mol/L HCl 溶液中具有良好的缓蚀作用,且在钢表面的吸附服从 Langmuir 吸附等温式<sup>[10]</sup>。在此基础上,本文进一步深入研究了 WGHE 与阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)对冷轧钢在  $H_3PO_4$  溶液中的缓蚀协同效应,揭示了复配浓度、温度对协同性能的影响规律,讨论了 WGHE/SDS 复配前后在钢表面的吸附行为及电化学作用机理,表征了钢表面的微观形貌,并分析和探究了缓蚀协同作用机理。

## 1 实验

### 1.1 材料与试剂

冷轧钢(攀枝花钢铁厂)的元素组成(质量分数)为: C 0.07%, S 0.01%, P 0.03%, Si 0.01%, Mn 0.28%。 $H_3PO_4$  (85%)、乙醇、石油醚均为分析纯。从采摘下的成熟核桃上剥离核桃青皮,在通风阴凉处晾晒充分干燥后粉碎,过 40 目(350  $\mu m$ )筛,将准备好的核桃青皮粉末在 60  $^{\circ}C$  下烘干备用。

## 1.2 WGHE 的提取制备

称取一定量的核桃青皮粉末样品于 250 mL 三口烧瓶中, 加入 200 mL 的 40% (体积分数) 乙醇水溶液, 在室温静置 2 h, 然后在水浴锅中恒温 75 °C 回流提取 2 h。将回流好的液体真空抽滤, 加入石油醚静置 24 h 后萃取, 直至上层液体无色为止。将下层液体旋蒸浓缩之后, 放入真空干燥箱于 60 °C 烘干, 得到干燥的固体 WGHE (产率约为 14%)。

## 1.3 失重法测试

将 2.5 cm×2.0 cm×0.06 cm 冷轧钢片用系列耐水砂纸进行逐级打磨, 丙酮脱脂, 并置于真空干燥器中备用。用电子天平 ( $\pm 0.1$  mg) 称取冷轧钢片初始质量后, 悬于玻璃钩上全浸于一定温度的 200 mL 测试液中, 恒温 6 h 后取出钢片, 清洗、吹干、精确称量, 得出钢片腐蚀浸泡前后的质量差, 然后计算腐蚀速率 ( $v$ ) 和缓蚀剂缓蚀率 ( $\eta_w$ )<sup>[11]</sup>。

## 1.4 电化学测试

采用传统的三电极系统进行测试。将用聚酰胺树脂和环氧树脂按一定比例混合, 灌封冷轧钢, 作为工作电极, 辅助电极为铂电极, 饱和甘汞电极为参比电极。在 PARSTAT 2273 电化学工作站进行电化学测试, 测试之前将工作电极在开路电位状态浸泡 2 h, 以使体系充分稳定。动电位极化曲线扫描区间为 -250~250 mV, 扫描速率为 0.5 mV/s, 电化学阻抗谱 (EIS) 测试频率范围为 0.01 Hz~100 kHz, 交流激励幅值为 10 mV。根据腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ ) 和电荷转移电阻 ( $R_t$ ), 分别计算极化曲线法所得的缓蚀率 ( $\eta_p$ ) 和 EIS 所得的缓蚀率 ( $\eta_R$ )<sup>[11]</sup>。

## 1.5 UV、SEM 和 AFM 测试

紫外光谱 (UV) 的测试仪器为 UV-2410PC 紫外光谱仪 (日本, Shimadzu 公司), 以蒸馏水为参比溶液, 在 190~800 nm 范围内对盛放在 1.0 cm×1.0 cm×5.0 cm 石英吸收池的测试液进行扫描。冷轧钢片试样分别使用 Quanta650 扫描电子显微镜和 SPA-400 SPM Unit 原子力显微镜进行 SEM 和 AFM 的表面形貌测试。

# 2 结果与讨论

## 2.1 失重法 WGHE、SDS、WGHE/SDS 的缓蚀性能

图 1 为 20~50 °C 时, WGHE、SDS、WGHE/SDS 对冷轧钢在 1 mol/L  $H_3PO_4$  溶液中的缓蚀率 ( $\eta_w$ ) 随缓蚀剂质量浓度 ( $c$ ) 的变化曲线。由图 1a 中可以看出, WGHE 的  $\eta_w$  随着缓蚀剂浓度的增大而上升, 当缓蚀剂用量低于 40 mg/L 时, 各温度的缓蚀性能较差。20~50 °C 时, 100 mg/L WGHE 的缓蚀率分别为

78.6%、84.9%、85.0% 和 79.6%, 表明 WGHE 具有较好的缓蚀作用。随着温度的升高, 缓蚀性能在 20~40 °C 区间内变化幅度较小, 但温度上升至 50 °C 时, 缓蚀效果急剧减弱。这可能是由于温度升高后, 冷轧钢表面的腐蚀程度急速加剧, 因而缓蚀剂分子难以在钢表面形成有效的缓蚀吸附膜层。从图 1b 中可以看出, 阴离子表面活性剂 SDS 的  $\eta_w$  也是随用量的增加而不断上升, 20~50 °C 时, 100 mg/L SDS 的缓蚀率分别为 53.2%、48.0%、25.7% 和 25.0%, 表明 SDS 的缓蚀效果较差。此外, 20 °C 和 30 °C、40 °C 和 50 °C 两组温度的缓蚀率相差不明显。为了进一步提升缓蚀性能, 固定 SDS 的缓蚀剂用量为 100 mg/L, 改变

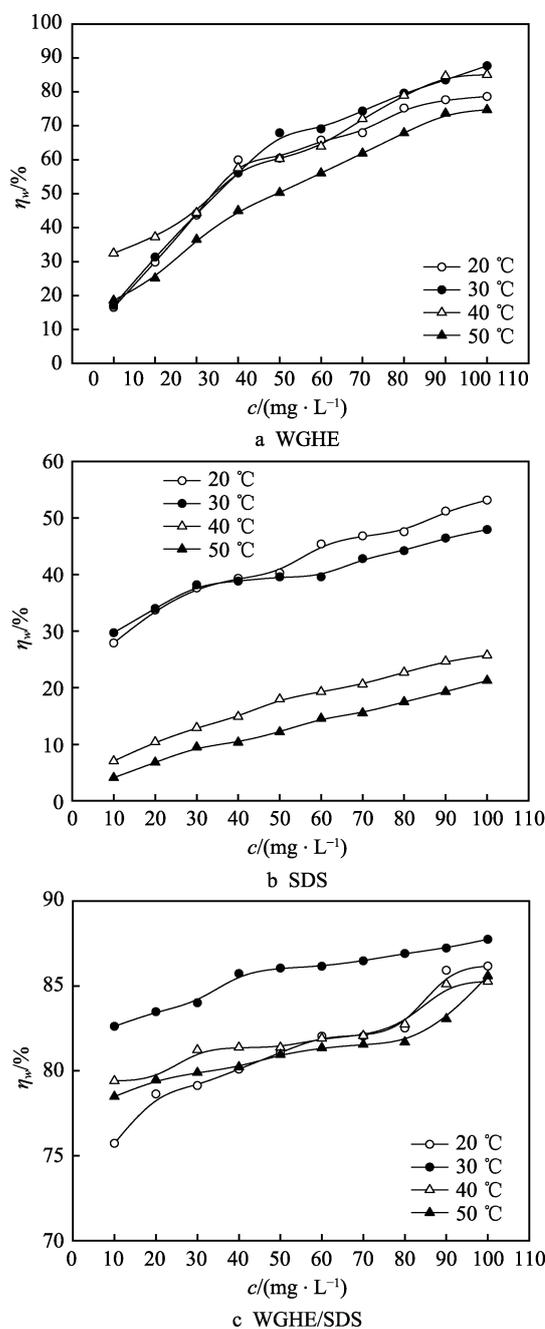


图 1 缓蚀率 ( $\eta_w$ ) 与缓蚀剂质量浓度 ( $c$ ) 的关系  
Fig.1 Relationships between inhibition efficiency ( $\eta_w$ ) and inhibitor concentration ( $c$ )

WGHE 的浓度, 将 WGHE 和 SDS 进行复配, 结果见图 1c。对比图 1a—c 不难看出, WGHE 和 SDS 混合使用后, 缓蚀率进一步提升, 特别是在 WGHE 用量低于 40 mg/L 时, 提升幅度较大。当 100 mg/L WGHE 和 100 mg/L SDS 混合使用后, 20~50 °C 时的缓蚀率分别为 86.2%、87.8%、85.3% 和 85.6%, 表明两者复配后对冷轧钢在磷酸中具有良好的缓蚀效果, 相互之间存在缓蚀协同效应。

### 2.2 WGHE/SDS 的缓蚀协同效应系数

为了深入探究植物缓蚀剂 WGHE 和阴离子表面活性剂 SDS 之间的缓蚀协同效应, 特引入缓蚀协同效应系数 ( $s$ )<sup>[6]</sup>, 如式 (1) 所示:

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

式中,  $\eta_A$ 、 $\eta_B$  分别为协同复配体系中 A 和 B 单独使用时的缓蚀率, 而  $\eta_{AB}$  为 A 和 B 协同复配后的缓蚀率。如果  $s > 1$  则表明两者之间存在缓蚀协同效应,  $s = 1$  表明两者之间不存在相互作用, 而  $s < 1$  表明两者之间产生了负协同作用 (拮抗效应)<sup>[6]</sup>。

图 2 为 20~50 °C 时, WGHE 和 SDS 复配后的缓蚀协同效应系数 ( $s$ ) 与 WGHE 浓度 ( $c$ ) 的关系。从图中可以看出, 协同效应系数绝大部分均大于 1, 表明 WGHE 和 SDS 之间存在缓蚀协同作用。各温度下的  $s$  随 WGHE 用量的增加而减小, 表明两者之间的缓蚀协同效应程度随着 WGHE 用量的增加反而减弱, 尤其是当缓蚀剂 WGHE 用量为 80~100 mg/L 范围时, 协同作用急剧变弱。此外, 图 2 亦表明随着温度的上升,  $s$  呈现出增大的趋势, 故 WGHE 和 SDS 之间的缓蚀协同效应程度随着温度的上升会不断增强。

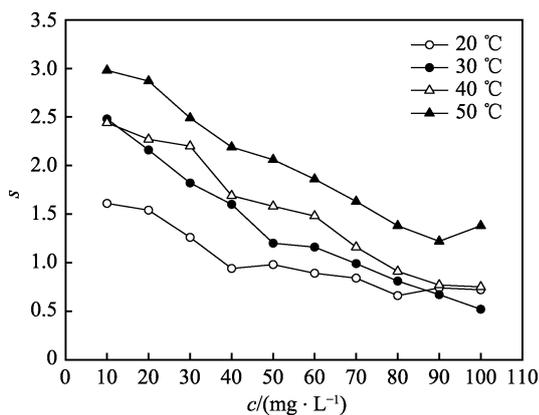


图 2 缓蚀协同效应系数 ( $s$ ) 和 WGHE 质量浓度 ( $c$ ) 的关系

Fig.2 Relationship between inhibition synergism parameter ( $s$ ) and the concentration of WGHE ( $c$ )

### 2.3 WGHE、SDS、WGHE/SDS 在钢表面的吸附等温式

采用吸附等温方程式进行拟合, 发现 WGHE、

SDS、WGHE/SDS 在钢表面的吸附都符合 Langmuir 吸附等温式 (式 2)<sup>[12]</sup>:

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + c \quad (2)$$

式中,  $c$  为缓蚀剂 WGHE、SDS、WGHE/SDS 的质量浓度 (mg/L);  $K$  为吸附平衡常数 (L/mg);  $\theta$  表示表面覆盖度, 其值近似和缓蚀率相等。

以各条件下的  $c/\theta$  对  $c$  进行线性回归处理, 相应的直线参数列于表 1 中, 并作 30 °C 时 WGEH、SDS 及 WGHE/SDS 的拟合直线, 见图 3。

表 1  $c/\theta$ - $c$  线性回归参数  
Tab.1 Linear regression parameters of  $c/\theta$ - $c$

Inhibitor	$t/^\circ\text{C}$	$r$	Slope	$K/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$
WGHE	20	0.9786	0.76	0.021 12
WGHE	30	0.9880	0.64	0.020 50
WGHE	40	0.9724	0.86	0.028 56
WGHE	50	0.9778	0.77	0.017 44
SDS	20	0.9994	1.68	0.034 73
SDS	30	0.9938	1.96	0.045 57
SDS	40	0.9819	2.59	0.069 29
SDS	50	0.9989	2.51	0.039 55
WGHE+100 mg/L SDS	20	0.9991	1.15	0.3015
WGHE+100 mg/L SDS	30	0.9999	1.13	0.7648
WGHE+100 mg/L SDS	40	0.9995	1.17	0.4598
WGHE+100 mg/L SDS	50	0.9993	1.18	0.4388

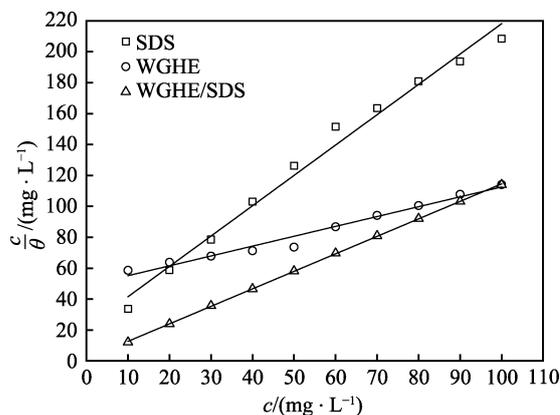


图 3 30 °C 时 1.0 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中的  $c/\theta$ - $c$  直线  
Fig.3 Straight lines of  $c/\theta$ - $c$  in 1.0 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at 30 °C

从表 1 和图 3 中可以看出, 拟合直线的线性相关系数 ( $r$ ) 接近于 1, 说明 WGHE 与 SDS 复配前后在冷轧钢表面的吸附符合 Langmuir 吸附等温式。值得注意的是, 各条件下的  $c/\theta$ - $c$  直线的斜率偏离 1, 故在钢表面的相互作用力不能忽略<sup>[12]</sup>。同一温度下,  $K$  值大小顺序为:  $K(\text{WGHE/SDS}) > K(\text{WGHE}) > K(\text{SDS})$ , 说明 WGHE/SDS 复配后的吸附性能明显强于复配前任一缓蚀剂。

### 2.4 电化学动电位极化曲线

图 4 为 20 °C 时, 1.0 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中未添加缓蚀剂和分别添加了 WGHE、SDS、WGHE/SDS 后冷轧钢的动电位极化曲线。由图 4 可以看出, 加入单独的 100 mg/L WGHE 或 100 mg/L SDS 后, 阴极腐蚀反应受到显著抑制, 而对阳极反应的抑制作用较为微弱, 为阴极抑制型缓蚀剂。WGHE 与 SDS 复配后的混合物对阴阳两极的极化作用均明显增强, 表明 WGHE/SDS 为混合抑制型缓蚀剂。

表 2 列出了腐蚀电位 ( $E_{corr}$ )、腐蚀电流密度 ( $J_{corr}$ )、阴极 Tafel 斜率 ( $b_c$ )、阳极 Tafel 斜率 ( $b_a$ ) 的动电位极化曲线参数及缓蚀率 ( $\eta_p$ )。从表 2 中可以看出, 添加 WGHE、SDS、WGHE/SDS 后,  $E_{corr}$  稍有负移,  $J_{corr}$  明显减小。值得注意的是, 将 WGHE 和 SDS 混合使用后的  $J_{corr}$  比单独添加 WGHE 或 SDS

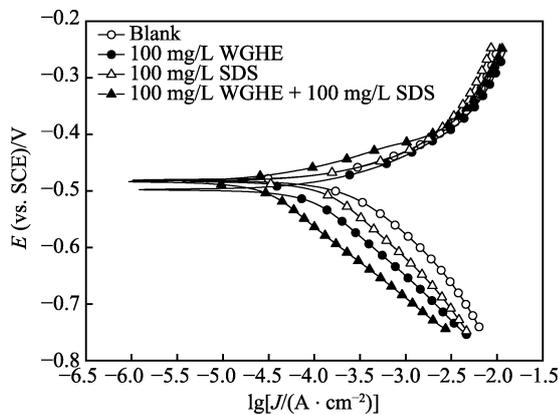


图 4 20 °C 时冷轧钢在 1.0 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液中的极化曲线  
Fig.4 Potentiodynamic polarization curves for CRS in 1.0 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution at 20 °C

表 2 20 °C 时冷轧钢在 1.0 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中的动电位极化参数  
Tab.2 Potentiodynamic polarization parameters for CRS in 1.0 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at 20 °C

Inhibitor	$E_{corr}/$ (vs. SCE)/mV	$J_{corr}/$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$-b_c/$ ( $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )	$b_a/$ ( $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )	$\eta_p/\%$
Blank	-476	236	138	62	—
WGHE	-497	86	148	50	63.6
SDS	-482	135	159	52	42.8
WGHE+ SDS	-486	25	127	45	89.4

表 3 20 °C 时冷轧钢在 1.0 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中的电化学阻抗谱参数

Tab.3 Electrochemical impedance spectroscopy parameters for cold rolled steel in 1.0 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at 20 °C

Inhibitor	$R_s/$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$R_t/$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$Q/$ ( $\mu\Omega^{-1}\cdot\text{s}^a\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$a$	$\chi^2$	$C_{dl}/$ ( $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$\eta_R/\%$
Blank	1.3	56.0	191	0.9139	$1.6\times 10^{-2}$	124	—
SDS	1.5	82.4	169	0.9120	$1.1\times 10^{-2}$	119	32.0
WGHE	2.3	209.5	138	0.8648	$6.1\times 10^{-2}$	71	73.3
WGHE+SDS	1.4	330.9	127	0.7835	$5.8\times 10^{-2}$	55	83.1

时下降明显。WGHE、SDS、WGHE/SDS 对应的  $\eta_p$  分别为 63.6%、42.8%和 89.4%, 表明 WGHE 和 SDS 复配后, 缓蚀性能进一步得到提升, 两者之间存在缓蚀协同效应。

### 2.5 电化学阻抗谱 (EIS) 分析

图 5 为在 1.0 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中未添加缓蚀剂和分别添加了 100 mg/L WGHE、100 mg/L SDS、100 mg/L WGHE+100 mg/L SDS 后冷轧钢的 Nyquist 图谱。由图可以看出, 高频率区 Nyquist 图谱呈现容抗弧, 低频率呈现小段感抗弧。随着缓蚀剂的加入, 容抗弧逐渐变大, 说明其阻抗值显著增加, 呈现出缓蚀作用。值得注意的是, 高频区的容抗弧不是一个完整的半圆, 表明电极表面存在粗糙不均匀引起的频率弥散效应<sup>[13]</sup>。在低频区出现的小段感抗弧可能与酸根离子 ( $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ ) 在电极表面吸脱附所引起的表面不稳定状态有关。

由于低频区的感抗弧不太完整, 故处理数据时主要集中在高频区的容抗弧, 为此采用  $R_s(QR_t)$  的等效电路图对高频区容抗弧的数据进行拟合处理。 $R_s$  为溶液电阻,  $R_t$  为电荷转移电阻,  $Q$  为常相位角元件, 其值与界面双电层电容 ( $C_{dl}$ ) 存在如下关系式<sup>[14]</sup>:

$$C_{dl} = Q_{dl} \times (2\pi f_{max})^{a-1} \quad (3)$$

式中,  $a$  为弥散系数, 其值偏离 1 的程度越大代表频率弥散效应愈大,  $f_{max}$  为 Nyquist 图上虚轴 ( $Z_{im}$ ) 达到最大值时对应的频率。表 3 列出了 EIS 拟合参数

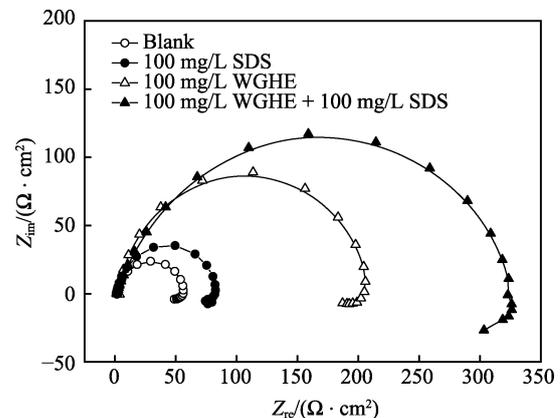


图 5 20 °C 时 1.0 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 介质中冷轧钢的 Nyquist 图  
Fig.5 Nyquist plots for cold rolled steel in 1.0 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at 20 °C

及缓蚀率 ( $\eta_R$ ), 数据拟合卡方值 ( $\chi^2$ ) 的数量级为  $10^{-2}$ , 表明所用等效电路图数据拟合值误差较小。 $R_s$  的数值均小于  $2.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 表明  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液的欧姆降效应基本可以忽略, 电解质溶液的电导较大。在  $1.0 \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$  溶液中添加 WGHE、SDS、WGHE/SDS 后, 电荷转移电阻  $R_t$  显著增大, 且排序为  $\text{WGHE/SDS} > \text{WGHE} > \text{SDS}$ , 相应的  $\eta_R$  分别为 83.1%、73.3% 和 32.0%, 故 EIS 亦证实了 WGHE 与阴离子表面活性剂 SDS 复配后, 缓蚀性能进一步提升, 相互之间存在协同复配增效作用。 $1.0 \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$  溶液中添加了缓蚀剂后,  $C_{dl}$  值明显下降。根据 Helmholtz 双电层模型,  $C_{dl}$  与电解质溶液的介电常数成正比, 而与界面双电层的厚度呈反比, 故缓蚀体系中的  $C_{dl}$  值下降是缓蚀剂吸附到电极表面时挤走了介电常数较大的  $\text{H}_2\text{O}$  分子或使双电层的厚度增大所致<sup>[14]</sup>。

### 2.6 UV 吸收曲线分析

图 6 为  $20^\circ\text{C}$  下钢片在含  $100 \text{ mg/L WGHE}$ 、 $100 \text{ mg/L SDS}$ 、 $100 \text{ mg/L WGHE} + 100 \text{ mg/L SDS}$  的  $1.0 \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$  溶液中浸泡 6 h 后的缓蚀溶液的 UV 吸收曲线。由图可以看出, WGHE 的最大吸收峰在  $262 \text{ nm}$ , 峰形较为宽散, 阴离子表面活性剂 SDS 在

$193 \text{ nm}$  出现了峰形较尖的最大吸收峰, 在  $246 \text{ nm}$  处出现了肩峰, WGHE 和 SDS 复配后的缓蚀溶液则只在  $207 \text{ nm}$  处出现了一个尖锐的吸收峰, 而肩峰基本消失。两者复配前后的 UV 吸收曲线发生了改变, 且最大吸收波长位置明显不同, 故协同体系中 WGHE 和 SDS 发生了相互作用。

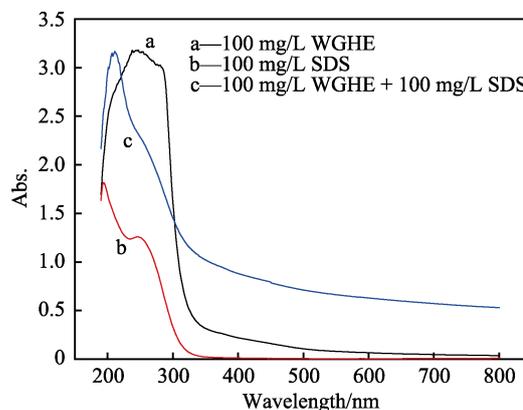


图 6 缓蚀溶液的 UV 吸收曲线  
Fig.6 UV absorption curves for inhibited solutions

### 2.7 钢表面的 SEM 微观形貌分析

图 7 为冷轧钢片表面的 SEM 微观形貌。图 7a 是

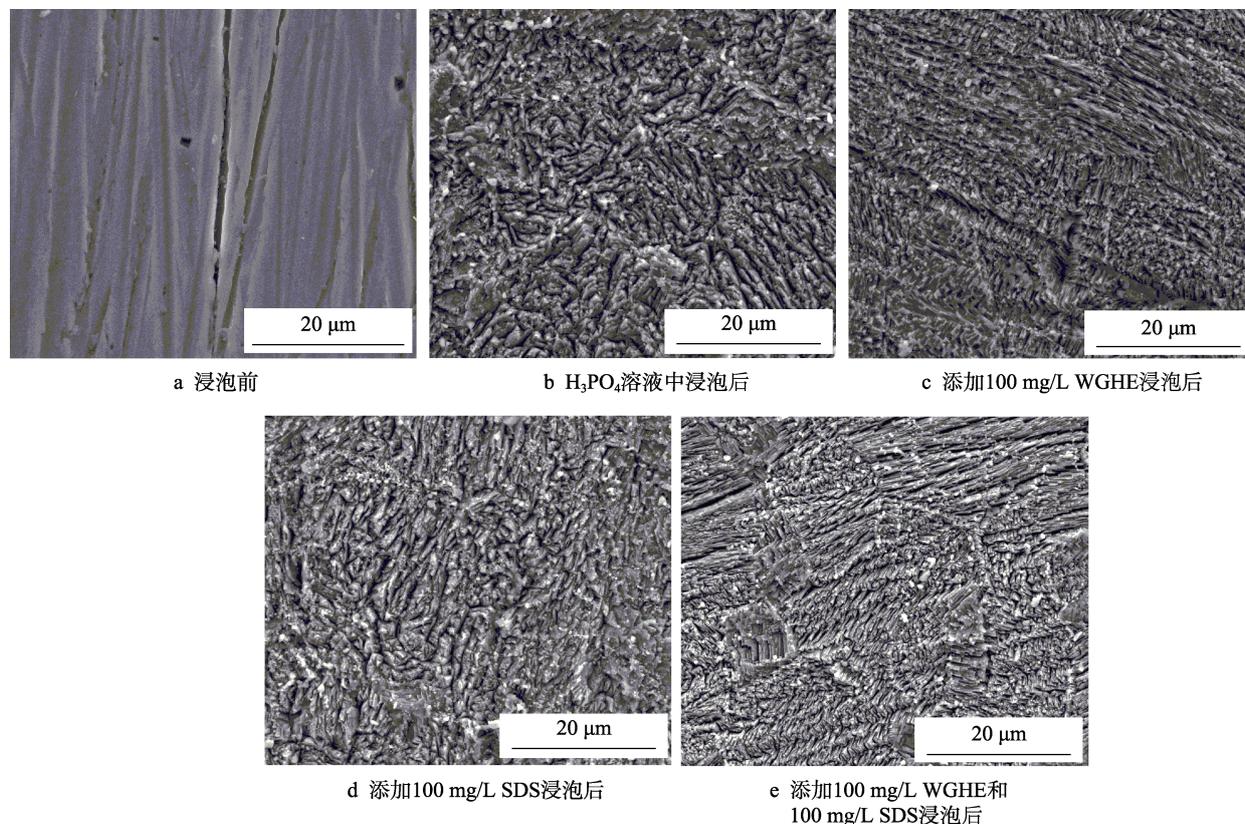


图 7  $20^\circ\text{C}$  下冷轧钢在  $1 \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$  中浸泡 6 h 前后的表面 SEM 微观形貌

Fig.7 SEM micrographs of cold rolled steel surface before and after soaking in  $1 \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$  for 6 hours at  $20^\circ\text{C}$ :  
a) before immersion; b) after immersion in  $1.0 \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$ ; c) after immersion in  $100 \text{ mg/L WGHE}$ ;  
d) after immersion in  $100 \text{ mg/L SDS}$ ; e) after immersion in  $100 \text{ mg/L WGHE} + 100 \text{ mg/L SDS}$

打磨后未经腐蚀的冷轧钢片试样, 由图可以看出其表面平整, 残留着砂纸打磨留下的痕迹。图 7b 是在  $1 \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$  溶液中腐蚀 6 h 后的钢片, 由图可以看出其表面凹凸不平, 腐蚀较为严重。图 7c—e 分别是钢片在添加了  $100 \text{ mg/L WGHE}$ 、 $100 \text{ mg/L SDS}$ 、 $100 \text{ mg/L WGHE}+100 \text{ mg/L SDS}$  的  $1 \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$  中浸泡 6 h 后的表面微观形貌。与图 7b 相比, 钢片表面的腐蚀程度明显减缓了许多, 说明三种缓蚀剂都具有一定的缓蚀效果。但图 7e 中的钢片表面相比于图 7c、d 更加平整, 腐蚀程度亦最为轻微, 表明 WGHE 和 SDS 复配后, 对冷轧钢表面在  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中的腐蚀抑制作用更为显著。

## 2.8 钢片表面的 AFM 微观形貌分析

图 8 为冷轧钢表面的 AFM 微观形貌。图 8a 是打磨后未浸泡的冷轧钢片表面的 3D-AFM 形貌图, 其表面平整, 但略有起伏。图 8b 是在  $1 \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$  中腐蚀 6 h 后的钢片, 整个表面遭受了较为严重的腐蚀, 粗糙程度较大, 起伏较大。与之相比, 从图 8c—e 可以看出, 冷轧钢片在含有缓蚀剂的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中腐蚀浸泡 6 h 后, 表面腐蚀程度减缓, 此外, 图 8e 的钢片表面相比于图 8c、d 粗糙起伏程度更小。由此可以说明, WGHE/SDS 的缓蚀性最好, 其次是 WGHE, 最后是 SDS, 这与失重法和电化学法得到的数据一致。

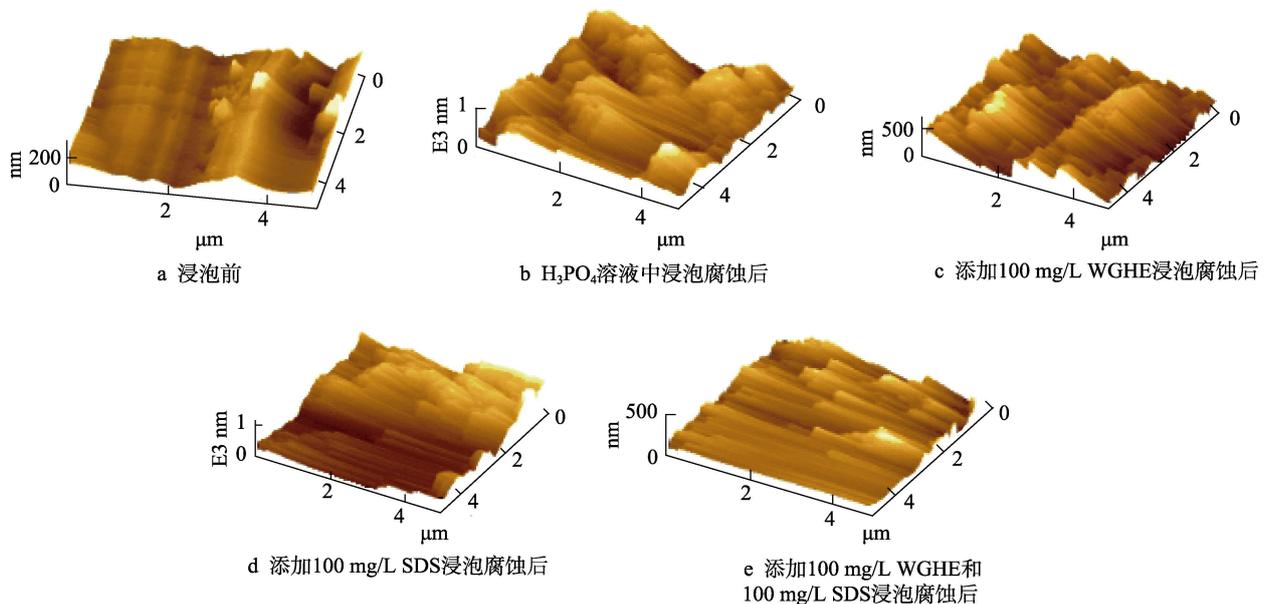


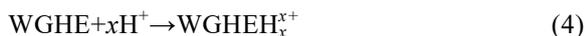
图 8 20 °C 下冷轧钢在  $1 \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$  溶液中浸泡前后的表面 AFM 微观形貌

Fig.8 AFM morphology of cold rolled steel before and after immersion in  $1 \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$  solution at 20 °C:

- a) before immersion; b) after immersion in  $1.0 \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$ ; c) after immersion in  $100 \text{ mg/L WGHE}$ ; d) after immersion in  $100 \text{ mg/L SDS}$ ; e) after immersion in  $100 \text{ mg/L WGHE}+100 \text{ mg/L SDS}$

## 2.9 WGHE 和 SDS 协同缓蚀机理

钢在  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中发生析氢腐蚀, 电极表面带正电, 由于静电引力作用, 会吸附大量的酸根离子 ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ ), 从而带有剩余的负电荷。WGHE 中主要含有萘醌类、黄酮类、多糖类等有机化合物<sup>[15]</sup>, 这些有机化合物含有大量的羟基 ( $-\text{OH}$ ), 在酸溶液中会发生质子化反应 (式(4)):



一方面, 质子化的  $\text{WGHEH}_x^+$  会与吸附在钢表面的酸根离子通过静电引力作用产生物理吸附; 另一方面, WGHE 和  $\text{WGHEH}_x^+$  中的 O 原子会与 Fe 原子形成配位化学吸附。最后, WGHE 也会与溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$  形成配合物, 吸附在钢表面。当 WGHE 吸附在钢表面后, 抑制了腐蚀反应的发生。

当 WGHE 与阴离子表面活性剂 SDS 复配后, 缓

蚀性能进一步提升, 其协同作用机理与两者之间的相互作用有关: 一方面, SDS 可进一步提升 WGHE 中所含有机化合物的稳定性和分散性, 同时 SDS 在水溶液中发生电离作用, 生成  $\text{Na}^+$  和  $\text{SDS}^-$ , 故  $\text{SDS}^-$  的极性头基与质子化的  $\text{WGHEH}_x^+$  发生静电引力作用, 生成相互作用中间体, 然后整个中间体可能会整体吸附覆盖在钢表面; 此外, SDS 会吸附在 WGHE 缓蚀膜层的空缺处, 所以会提高膜层的致密性和耐蚀性, 从而进一步提升缓蚀性能。另一方面, 依据有机小分子化合物对溶液相中的表面活性剂分子的影响作用<sup>[16]</sup>, WGHE 中的有机化合物可能会屏蔽缓蚀协同体系中 SDS 中的极性亲水基之间的静电排斥作用, 且能增强 SDS 中疏水烷基链之间的相互作用, 从而使 SDS 具有更高的表面活性。因此, 两者复配后的相互作用提升了 WGHE 的吸附及 SDS 的表面活性, 从而产生了显著的缓蚀协同作用。

### 3 结论

1) WGHE 在较高浓度时对冷轧钢在 1.0 mol/L  $H_3PO_4$  中具有较好的缓蚀作用, 但低浓度时则缓蚀效果较差。当其与 SDS 复配后, 缓蚀性能进一步提升, 两者之间存在缓蚀协同效应。缓蚀率排序为: WGHE/SDS > WGHE > SDS。缓蚀协同效应系数 ( $s$ ) 随 WGHE 浓度的增加而下降, 但随温度的升高反而上升。

2) WGHE、SDS、WGHE/SDS 在钢表面的吸附符合 Langmuir 吸附等温式, 但在钢表面吸附后的缓蚀剂分子之间存在相互作用力。SDS 与 WGHE 复配后的吸附平衡常数显著增大, 在钢表面发生吸附的强度增加。

3) 单独的 WGHE、SDS 主要抑制了钢的阴极反应, 为阴极抑制型缓蚀剂, 而 WGHE 和 SDS 复配后则同时抑制了阴极和阳极腐蚀反应, 为混合抑制型缓蚀剂。Nyquist 阻抗谱在高频区呈弥散容抗弧, 而在低频区有小段感抗弧, WGHE/SDS 复配后电荷转移电阻显著增加, 而界面双电层电容下降。钢表面的 SEM 和 AFM 微观形貌证实了 WGHE/SDS 协同复配后, 钢表面的腐蚀程度和粗糙度急剧下降。

#### 参考文献:

- [1] 徐亚洲, 刘建国, 李自力. 缓蚀剂在流动条件下的缓蚀性能研究进展[J]. 装备环境工程, 2017, 14(12): 19-23.  
XU Ya-zhou, LIU Jian-guo, LI Zi-li. Research progress on corrosion inhibition of inhibitor in flow conditions[J]. Equipment environmental engineering, 2017, 14(12): 19-23.
- [2] 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.  
LI Xiang-hong, XU Xin, DENG Shu-duan. Research progress and prospects of the inhibition of plant corrosion inhibitors to steel[J]. Cleaning world, 2018, 34(9): 39-48.
- [3] MASROOR S, MOBIN M. Application of surfactants as corrosion inhibitor for different metals and alloys: A review[J]. International journal of scientific & engineering research, 2016, 12(7): 575-584.
- [4] 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.  
ZHANG Man-lu, ZHAO Jing-mao. Research progress of synergistic inhibition effect and mechanism[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2016, 36(1): 1-10.
- [5] 卢浩, 郭英. 羟丙基壳聚糖与表面活性剂的缓蚀协同效应[J]. 表面技术, 2014, 43(6): 69-74.  
LU Hao, GUO Ying. Synergistic inhibition effect of hydroxypropyl chitosan and surfactant for carbon steel[J]. Surface technology, 2014, 43(6): 69-74.
- [6] 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.
- [7] 张晨, 赵景茂.  $CO_2$  饱和盐水溶液中咪唑啉季铵盐与 3 种阴离子表面活性剂之间的缓蚀协同效应[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(6): 496-504.  
ZHANG Chen, ZHAO Jing-mao. Synergistic inhibition effect of imidazoline ammonium salt and three anionic surfactants in  $CO_2$ -saturated brine solution[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2015, 35(6): 496-504.
- [8] 张银辉, 王玮, 常洪莉, 等. 盐酸溶液中 Tween-80 和 CTAB 对 Q235 钢的缓蚀协同作用[J]. 表面技术, 2018, 47(10): 11-21.  
ZHANG Yin-hui, WANG Wei, CHANG Hong-li, et al. Synergistic effect of Tween-80 and CTAB on corrosion inhibition of Q235 steel in HCl solution[J]. Surface technology, 2018, 47(10): 11-21.
- [9] 李淑芳, 习学良, 杨建华, 等. 我国核桃产业标准化现状与进展[J]. 北方园艺, 2016(22): 185-188.  
LI Shu-fang, XI Xue-liang, YANG Jian-hua, et al. Present situation and progress of standardization of walnut industry in China[J]. Northern horticulture, 2016(22): 185-188.
- [10] 李向红, 邓书端, 徐昕. 核桃青皮缓蚀剂的提取制备及缓蚀性能[J]. 精细化工, 2018, 35(11): 1825-1833.  
LI Xiang-hong, DENG Shu-duan, XU Xin. Extraction and preparation of walnut green husk inhibitor and its inhibitive action[J]. Fine chemicals, 2018, 35(11): 1825-1833.
- [11] LI X H, DENG S D, LIN T, et al. Cassava starch-sodium allylsulfonate-acryl amide graft copolymer as an effective inhibitor of aluminum corrosion in HCl solution[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 86: 252-269.
- [12] 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: 1937-1944.
- [13] LEBRINI M, LAGRNEE M, VEZIN H, et al. Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds[J]. Corrosion science, 2007, 49: 2254-2269.
- [14] QU Q, JIANG S A, BAI W, et al. Effect of ethylenediamine tetraacetic acid disodium on the corrosion of cold rolled steel in the presence of benzotriazole in hydrochloric acid[J]. Electrochimica acta, 2007, 52: 6811-6820.
- [15] 杨巧婷, 郭兆宽, 李江瑞, 等. 核桃青皮的主要化学成分研究综述[J]. 广州化工, 2018, 46(6): 12-15.  
YANG Qiao-ting, GUO Zhao-kuan, LI Jiang-rui, et al. Review on main chemical constituents of walnut green husk[J]. Guangzhou chemical industry, 2018, 46(6): 12-15.
- [16] 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.  
LUO Si-qi, WANG Mei-na, ZHAO Wei-wei, et al. Interactions between surfactants and folic acid and the effects of surfactants on the photodegradation of folic acid[J]. Acta physico-chimica acta, 2019, 35(7): 766-774.