

长春花提取物对 Q235 碳钢在酸性溶液中的缓蚀作用

李永娟, 黄进强, 年芳*

(甘肃农业大学 理学院, 兰州 730070)

摘要: **目的** 开发一种绿色缓蚀剂, 并研究它对碳钢在酸性溶液中的缓蚀作用及机理。**方法** 用体积分数为 70% 的乙醇水溶液回流获得长春花提取物 (CR-E), 通过失重实验、电化学综合实验、火焰原子吸收分光光度法 (FAAS)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等分析 CR-E 对 Q235 碳钢在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的缓蚀性能和机理。**结果** CR-E 对 Q235 碳钢在 H_2SO_4 溶液中的腐蚀具有良好的缓蚀效果, 缓蚀效率随着 CR-E 浓度的增加而增大, 在 CR-E 的质量浓度为 1 000 mg/L 时, 缓蚀效率达到 89.84%。添加 CR-E 后可迅速抑制腐蚀, 并持续发挥缓蚀作用, 在浸泡 48 h 后 Q235 碳钢的缓蚀效率仍可达 89.99%; 电化学综合实验结果表明, CR-E 是一种有效的混合抑制型缓蚀剂, 腐蚀反应的电荷转移电阻随着 CR-E 浓度的增加而增大, 腐蚀电流密度则随之减小; 通过 FAAS 证实阳极铁的溶解被抑制, 通过 FTIR 证实 CR-E 分子可以有效吸附在 Q235 碳钢表面, 通过 SEM 证实 Q235 碳钢表面受到了 CR-E 的有效防护。缓蚀机理是 CR-E 缓蚀剂分子在 Q235 碳钢表面的吸附减缓了铁在腐蚀溶液中的溶解, 腐蚀过程受到显著抑制, 该吸附以物理吸附为主, 且遵循 Langmuir 吸附等温模式。**结论** 在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中, CR-E 对 Q235 碳钢的缓蚀作用显著, 可作为一种候选绿色缓蚀剂在工业领域推广应用。

关键词: 缓蚀剂; 碳钢; 长春花; 吸附; 硫酸; 电化学; SEM

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)11-0300-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.11.024

Corrosion Inhibition of *Catharanthus Roseus* Extract on Q235 Carbon Steel in Acidic Solution

LI Yong-juan, HUANG Jin-qiang, NIAN Fang*

(College of Science, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

ABSTRACT: The work aims to develop a new green corrosion inhibitor and find its corrosion inhibition effect on Q235 carbon steel in acidic solution. *Catharanthus roseus* extract (CR-E) was obtained by reflux extraction with 70% ethanol aqueous solution. The corrosion inhibition performance and mechanism of CR-E on Q235 carbon steel in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution were assessed by classical weight loss experiment, electrochemical comprehensive experiment, flame atomic absorption spectrometry

收稿日期: 2022-08-28; 修订日期: 2023-03-01

Received: 2022-08-28; Revised: 2023-03-01

基金项目: 甘肃省高等学校创新能力提升项目 (2019A-055)

Fund: Innovation Ability Improvement Project of Colleges and Universities in Gansu Province of China (2019A-055)

引文格式: 李永娟, 黄进强, 年芳. 长春花提取物对 Q235 碳钢在酸性溶液中的缓蚀作用[J]. 表面技术, 2023, 52(11): 300-308.

LI Yong-juan, HUANG Jin-qiang, NIAN Fang. Corrosion Inhibition of *Catharanthus Roseus* Extract on Q235 Carbon Steel in Acidic Solution[J]. Surface Technology, 2023, 52(11): 300-308.

*通信作者 (Corresponding author)

(FAAS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscope (SEM). The weight loss experiment showed that CR-E had a good corrosion inhibition effect on Q235 carbon steel in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution. The corrosion inhibition efficiency increased with CR-E concentration to attain 89.84% at 1 000 mg/L at 298 K. After CR-E was added, it could quickly retard corrosion and continue to exert a corrosion inhibition effect. The corrosion rate of Q235 carbon steel containing CR-E was 21.56% of that in the blank one after 3 h exposure and 8.57% after 24 h exposure. The corrosion inhibition efficiency could still reach 89.99% after soaking for 48 h in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution. Adsorption of CR-E on the surface of Q235 carbon steel followed Langmuir adsorption isotherm and was spontaneous. The strong physisorption and weak chemisorption were involved according to the standard Gibbs adsorption free energy ($\Delta G_{\text{ads}}^0 = -25.81 \text{ kJ/mol}$). According to the findings of the polarization curves, the CR-E performed as an effective mixed-type inhibitor. The parallel cathodic branch revealed that the mechanism of the hydrogen evolution was not affected by the addition of CR-E in H_2SO_4 solution. The inhibition efficiency calculated by the corrosion current density and polarization resistance increased and went up to 95.54% and 94.22% at 500 mg/L CR-E concentration respectively. A single capacitive loop and only one time constant were observed from electrochemical impedance spectroscopy (EIS), which indicated that the mechanism of the charge transfer process of metal dissolution was unchanged by the presence of CR-E. The enhanced charge transfer resistance of corrosion reaction with increasing CR-E concentration was revealed, and the inhibition efficiency was 89.52% at 500 mg/L CR-E concentration by the EIS parameters from the equivalent circuit analysis. The concentration of Fe was only 7.24% of that in the blank solution by the FAAS analysis, which confirmed that the dissolution of anode iron was inhibited. The similar adsorption peaks of FTIR spectra of CR-E and the CR-E adsorbed layer on Q235 carbon steel surface confirmed that CR-E molecules with N and O groups could be effectively adsorbed on the surface of Q235 carbon steel. SEM microscopy analysis of Q235 carbon steel samples reveals that the degradation rate of carbon steel is significantly lowered and CR-E provides effective protection. The inhibition mechanism of CR-E is mainly attributed to the adsorption of protonated CR-E molecules by electrostatic attraction or coordinate bonds blocking the active site of the corrosion. CR-E has significant corrosion inhibition properties by the adsorption of functional groups on carbon steel in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution, and can be used as a green corrosion inhibitor candidate in the industry.

KEY WORDS: corrosion inhibitor; carbon steel; *Catharanthus roseus*; adsorption; sulfuric acid; electrochemistry; SEM

金属腐蚀是一种自发的, 会对工业、建筑、交通、桥梁等造成破坏的自然现象, 全球每年因腐蚀造成的经济损失约为 2.5 万亿美元, 约占全球 GDP 的 3.4%, 已成为全世界腐蚀学科和工程领域科学家们亟须解决的重要问题。据统计, 通过实施适当的防腐蚀措施, 可将防腐蚀成本降低 15%~35%, 其中使用缓蚀剂是比较经济和易于实施的方法之一^[1-3]。过去几十年, 绿色化学理念逐渐深入人心, 植物提取物以其环保、无毒、来源广泛、成本低廉等优点, 成为替代传统有毒合成缓蚀剂的理想候选材料^[4-6]。文献调查结果表明, 植物的根、茎、叶、花、果、皮、壳等不同提取物分子中通常含有杂原子或 π 电子, 它们以不同方式吸附在金属表面, 对金属和合金产生有效且可持续的腐蚀抑制作用^[7-14]。心叶青牛胆提取物作为混合型抑制剂, 在 500 mg/L 的添加条件下对低碳钢在 H_2SO_4 介质中的腐蚀抑制效率为 87.18%^[7]。可乐果提取物对低碳钢在 HCl 介质中的腐蚀抑制效率为 86%, 该研究还通过傅里叶变换红外光谱法 (FTIR) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等证实, 提取物在金属表面的吸附是抑制腐蚀的主要原因^[9]。空心莲子草提取物是以阴极抑制为主的混合型缓蚀剂, 它对冷轧钢在不同温度 H_2SO_4 溶液中的腐蚀均可达到 80% 以上的抑制效率^[12]。这些

研究获得的良好缓蚀效果激发了人们对植物型缓蚀剂的兴趣, 开发和研究更多高效的环境友好型缓蚀剂, 对促进自然资源的综合利用, 以及人与自然的可持续发展具有潜在的社会效益。

长春花 (*Catharanthus roseus*) 又名日日新或四时花, 是夹竹桃科长春花属植物, 原产于非洲东部, 在我国西南、中南、华东等多地均有栽培, 其全草入药, 具有解毒抗癌、清热平肝的作用。已有多项研究证明, 长春花中富含多种生物碱及其衍生物, 同时也含有黄酮类和新酚类等有机化合物, 包括长春碱、长春新碱、糖苷、奎宁酸等^[15-17]。这些化合物的极性官能团含有 O、N 杂原子或 π 电子, 它们被认为是抑制金属腐蚀的关键所在。目前, 关于长春花在金属腐蚀领域的应用尚未见报道。Q235 碳钢是一种应用广泛的普通碳素结构钢, 但它在不同的应用环境中均易遭受腐蚀^[18]。这里以长春花全草为研究对象, 通过回流提取法制备用于 H_2SO_4 溶液中 Q235 碳钢的缓蚀剂, 并通过失重法对其缓蚀性能进行评价, 通过电化学测试、火焰原子吸收分光光度法 (FAAS)、FTIR 和 SEM 对缓蚀效果和缓蚀机理进行分析和验证, 为长春花提取物作为绿色缓蚀剂的开发和应用奠定基础。

1 实验

1.1 仪器、材料与试剂

主要仪器：CHI660E 电化学工作站（上海辰华仪器有限公司）、FTIR-650 傅里叶变换红外光谱仪（天津港东科技发展有限公司）、JSM-5600LV 扫描电子显微镜（日本电子株式会社 JEOL）、WYS2000 火焰原子吸收分光光度计（安徽皖仪科技股份有限公司）。

主要材料：Q235 碳钢，化学成分（均用质量分数表示）为 S（0.03%）、P（0.045%）、Si（0.11%）、C（0.13%）、Ni（0.31%）、Mn（0.50%），余量为 Fe；长春花，购于黄河中药材市场。

主要试剂：无水乙醇、H₂SO₄ 溶液（质量分数 98%）、丙酮，均为分析纯；实验用水为超纯水。

1.2 方法

1.2.1 长春花缓蚀剂样品的制备

将长春花清洗干燥粉碎后过 60 目筛网，然后将长春花粉末与乙醇水溶液（体积分数为 70%）以 1：20 的料液比装入圆底烧瓶，在 70 °C 下恒温回流 4 h，抽滤，并将滤液旋蒸浓缩。将浓缩液冷冻干燥后，得到棕黄色的长春花提取物（固体，CR-E），得率为 15.63%。提取物在实验浓度范围内易溶于 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中，溶液澄清，且无不溶杂质。

1.2.2 失重测试

将 3.0 cm×2.0 cm×0.2 cm 的 Q235 碳钢试样用 180~2000 目砂纸逐级打磨，再用超纯水、无水乙醇、丙酮超声清洗，用冷风吹干试样，放入真空干燥器内备用。将处理过的钢片试样放在电子天平（误差为±0.1 mg）上称量后，用细绳悬挂，并让它全浸于含有一定浓度 CR-E（0~1 000 mg/L）的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中，恒温（298 K）浸泡 6 h 后取出钢片。然后用硬质橡皮擦除去锈层，并用超纯水冲洗，再依次用无水乙醇、丙酮超声清洗，最后冷风吹干，精确称量。不同缓蚀剂添加浓度或不同浸泡时间均悬挂 3 组（每组 3 片）钢片进行平行实验。根据式（1）和（2）计算腐蚀速率（ v ）和缓蚀效率（ η_w ）。

$$v = \frac{m}{St} \quad (1)$$

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

式中： m 为碳钢试样的损失质量，mg； S 为碳钢试样的总表面积，cm²； t 为浸泡时间，h； v_0 、 v 分别为未添加和添加 CR-E 缓蚀剂时，碳钢在 H₂SO₄ 溶液中的腐蚀速率，mg/(cm²·h)。

1.2.3 电化学测试

电化学实验采用三电极体系，其中 Q235 碳钢圆柱为工作电极（封装于环氧树脂中，有效工作面积为

0.196 cm²），参比电极和辅助电极分别为饱和甘汞电极（CHI150）和铂丝电极（CHI115）。工作电极的预处理参照 1.2.2 节的方法。在测试时，将 3 个电极浸入装有 50.0 mL 待测液的电解池中 20 min，待开路电位（ E_{OCP} ）稳定后进行测试。动电位扫描极化测试电位区间为 $E_{\text{OCP}} \pm 250$ mV，扫描速率为 0.5 mV/s，电化学阻抗谱测试的频率为 100 kHz~10 mHz，交流激励幅值为 10 mV。通过腐蚀电流密度（ J ）、极化电阻（ R_p ）和电荷转移电阻（ R_{ct} ）得到的缓蚀效率 η_{PJ} 、 η_{PR} 、 η_{ER} ，分别通过式（3）~（5）进行计算。

$$\eta_{\text{PJ}} = \frac{J_{(0)} - J}{J_{(0)}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\eta_{\text{PR}} = \frac{R_p - R_{p(0)}}{R_p} \times 100\% \quad (4)$$

$$\eta_{\text{ER}} = \frac{R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}(0)}}{R_{\text{ct}}} \times 100\% \quad (5)$$

式中： $J_{(0)}/J$ 、 $R_{p(0)}/R_p$ 、 $R_{\text{ct}(0)}/R_{\text{ct}}$ 分别表示未添加和添加 CR-E 缓蚀剂时，碳钢在 H₂SO₄ 溶液中的腐蚀电流密度（mA/cm²）、极化电阻（ Ω ）和电荷转移电阻（ Ω ）。

1.2.4 FAAS、FTIR、SEM 分析

将按照 1.2.2 节方法处理后的碳钢钢片试样放入未添加和添加缓蚀剂（ $C_{\text{CR-E}}=0.3$ mg/L）的 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中恒温（298 K）浸泡 6 h，将浸泡后的腐蚀液用 FAAS 测定 Fe 含量。将浸泡过的钢片用蒸馏水快速冲洗，并用冷风吹干后，用 SEM 表征其表面形貌。将在添加 CR-E 缓蚀剂的溶液中浸泡过的钢片表面形成的吸附膜用玻璃片小心刮下，经充分干燥后，与 KBr 进行压片处理，然后进行 FTIR 检测，测试范围为 500~4 000 cm⁻¹。

2 结果与分析

2.1 失重测试

Q235 碳钢在添加不同浓度 CR-E 缓蚀剂的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中浸泡 6 h 后的腐蚀速率和缓蚀效率如图 1a 所示。随着 CR-E 缓蚀剂浓度的增加，腐蚀速率迅速下降。当缓蚀剂的质量浓度超过 300 mg/L 后，腐蚀速率的变化趋于缓慢。在低浓度时，其缓蚀效率呈快速上升趋势，在高浓度时曲线渐趋平缓。当 CR-E 的质量浓度为 500 mg/L 时，缓蚀效率为 86.25%。当 CR-E 的质量浓度为 1 000 mg/L 时，缓蚀效率为 89.84%，增幅仅为 4%。结果表明，随着 CR-E 浓度的增加，在 Q235 碳钢表面的吸附基本趋于饱和，缓蚀性能渐趋稳定。

浸泡时间是评估缓蚀剂缓蚀性能是否稳定的重要参数。Q235 碳钢在未添加和添加 CR-E 缓蚀剂（ $C_{\text{CR-E}}=300$ mg/L）的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中浸泡不

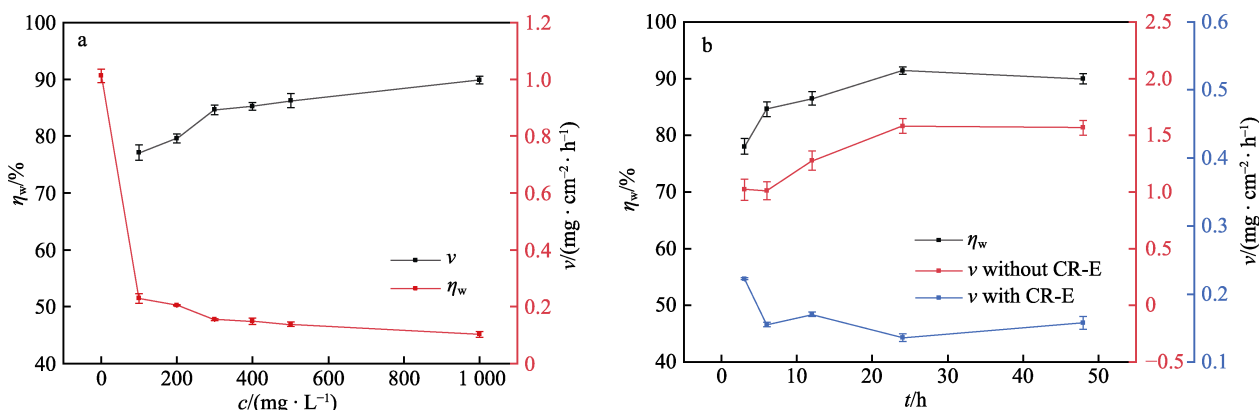


图 1 Q235 碳钢在添加不同浓度 CR-E (a) 和浸泡不同时间 (b) 的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的腐蚀速率和缓蚀效率
Fig.1 Corrosion rate and inhibition efficiency of Q235 carbon steel in 0.5 mol/L H_2SO_4 solutions with different concentrations of CR-E (a) and immersion time (b)

同时的腐蚀速率和缓蚀效率如图 1b 所示。Q235 碳钢的腐蚀速率在空白溶液中比添加 CR-E 缓蚀剂后高得多。随着时间的延长, Q235 碳钢的腐蚀速率不断增大, 在 48 h 时略有下降。添加 CR-E 缓蚀剂后, 腐蚀速率降低为空白时的 8.57%~21.56%。在 3~24 h 期间, 缓蚀效率逐渐增加, 表明 CR-E 缓蚀剂能持续不断地发挥作用, 且浸泡时间越久则效果越明显。在 48 h 时, 缓蚀效率稍微降至 89.99%, 这可能是因为随着时间的延长, 钢片表面吸附的缓蚀剂分子出现部分脱落。Furtado 等^[5]综述了多种植物提取物的缓蚀性能对浸泡时间的依赖性, 发现通常在浸泡的最初几个小时里, 由于金属表面覆盖率尚未达到最佳, 因此缓蚀效率较低。随着时间的延长, 更多缓蚀剂分子的吸附使得抑制作用增强, 缓蚀效率趋于稳定。然而, 更长的浸泡时间导致缓蚀剂分子脱附, 尤其是物理吸附更易解吸, 这些结论与文中的结果基本一致。

一般认为, 有机缓蚀剂通过吸附机制起作用^[19]。为了更好地了解 CR-E 缓蚀剂在 Q235 碳钢表面的吸附行为, 采用 Langmuir 吸附等温方程式进行拟合计算, 见式 (6)。

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + c \quad (6)$$

式中: c 为 CR-E 浓度, mg/L ; K_{ads} 为吸附平衡常数 (朗缪尔常数), L/mg ; θ 为缓蚀剂在碳钢表面的覆盖率, 用缓蚀效率代替^[20]。

根据式 (6) 得到 c/θ - c 直线, 如图 2 所示。从图 2 可知, c/θ - c 具有良好的线性关系, 表明 CR-E 在 Q235 碳钢表面的吸附遵循 Langmuir 吸附等温式, 根据截距计算得到 K_{ads} 为 0.034 mg/L 。根据式 (7) 可计算标准吸附吉布斯自由能 (ΔG_{ads}^0)。

$$K_{\text{ads}} = \frac{1}{c_{\text{solvent}}} \text{Exp} \left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT} \right) \quad (7)$$

式中: R 为摩尔气体常数; T 为绝对温度; c_{solvent} 为 H_2O 的质量浓度, 以 $1.0 \times 10^6 \text{ mg/L}$ 进行计算^[21]。

通常认为, $\Delta G_{\text{ads}}^0 > -20 \text{ kJ/mol}$, 为物理吸附;

$\Delta G_{\text{ads}}^0 < -40 \text{ kJ/mol}$, 为化学吸附^[22-23]。这里根据 K_{ads} 计算得到 ΔG_{ads}^0 为 -25.81 kJ/mol , 表明 CR-E 在 Q235 碳钢表面的吸附为自发的, 且同时存在物理吸附和化学吸附, 以物理吸附为主。

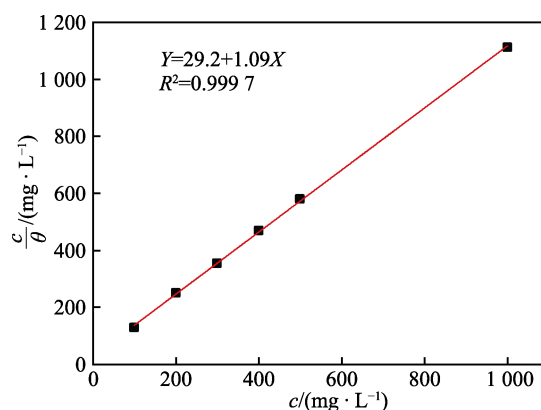


图 2 c/θ - c 关系
Fig.2 Fitting line for c/θ - c

2.2 电化学测试

2.2.1 开路电位-时间曲线

添加不同浓度 CR-E 缓蚀剂时, Q235 碳钢在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的开路电位-时间曲线如图 3 所示。由图 3 可知, 开始时, E_{OCP} 均较负, 随着时间的推移, 基本在 10 min 左右即达到较稳定状态。随着 CR-E 缓蚀剂浓度的增加, 稳定时的 E_{OCP} 渐渐增大。在质量浓度为 500 mg/L 时比空白溶液正移了 30 mV 左右, 表明添加缓蚀剂能够提高自腐蚀电位, 降低 Q235 碳钢的腐蚀程度。

2.2.2 动电位扫描极化曲线

从图 4 可以看出, 与空白溶液相比, 在添加缓蚀剂后阳极分支和阴极分支均向电流密度减小的方向移动。尤其是在高浓度时, 缓蚀剂对 Q235 碳钢腐蚀的阴极析氢反应和阳极铁溶解均有抑制作用。添加缓

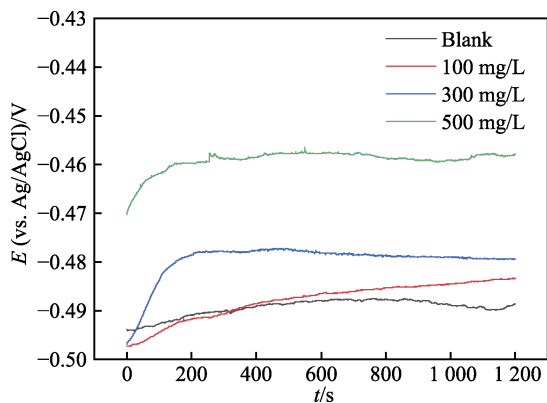


图3 Q235 碳钢在添加不同浓度 CR-E 的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的开路电位-时间曲线
Fig.3 Curves of open circuit potential-time of Q235 carbon steel in 0.5 mol/L H_2SO_4 solutions with different concentrations of CR-E

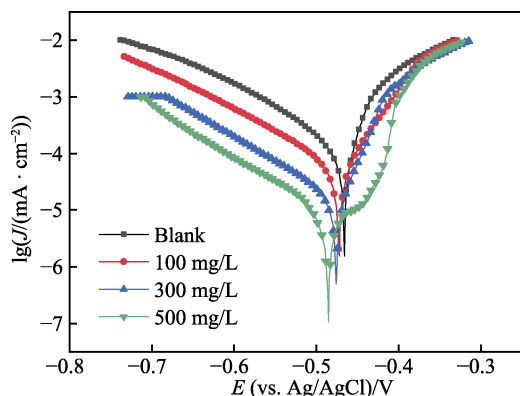


图4 Q235 碳钢在添加不同浓度 CR-E 的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of Q235 carbon steel in 0.5 mol/L H_2SO_4 solutions with different concentrations of CR-E

蚀剂的质量浓度为 0~300 mg/L 时,与 Q235 碳钢腐蚀动力学相关的参数通过 CHI660E 软件拟合 Tafel 曲线获得。当缓蚀剂的质量浓度为 500 mg/L 时,基于浓度效应和钝化反应,极化曲线未出现明显的阳极 Tafel 区,因此其腐蚀电流根据 McCafferty 的方法计算^[24],结果列于表 1。从图 4 和表 1 中可以看出,与空白溶

液相比,添加缓蚀剂后腐蚀电位沿阴极方向移动,且其变化值均小于 85 mV,表明 CR-E 作为混合型抑制剂在 H_2SO_4 溶液中对 Q235 碳钢腐蚀起到了抑制作用^[21],只是缓蚀剂对阴极反应的作用更显著。腐蚀速率预测基于腐蚀电流进行,腐蚀电流越高,腐蚀速率越高。在添加 CR-E 后,腐蚀电流随着 CR-E 浓度的增加呈显著下降趋势,表明腐蚀速率不断降低。另外,腐蚀电流还可能与电极表面腐蚀反应的强度相关,腐蚀电流越小,对应的阴极和阳极反应强度越弱。这一现象也表现在极化电阻中,添加 CR-E 后,由于 CR-E 缓蚀剂分子在碳钢表面活性位点的吸附形成了屏障,使得碳钢电极的极化电阻明显比在空白溶液中高。缓蚀效率 η_{PI} 与 η_{PR} 接近,且趋势相同。即,随着 CR-E 浓度的增加, η 不断增大,在 CR-E 的质量浓度为 500 mg/L 时 η_{PI} 和 η_{PR} 分别达到 95.54%、94.22%,表现出良好的缓蚀性能。

表 1 Q235 碳钢在添加不同浓度 CR-E 的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的极化曲线拟合参数
Tab.1 Polarization curve fitted parameters of Q235 carbon steel in 0.5 mol/L H_2SO_4 solutions with different concentrations of CR-E

$C_{\text{CR-E}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$E(\text{vs. Ag/AgCl})/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_{\text{p}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\eta_{\text{PR}}/\%$	$\eta_{\text{PI}}/\%$
Blank	-0.467	0.213 4	120.6		
100	-0.473	0.065 8	265.6	54.59	69.15
300	-0.476	0.015 7	741.5	83.74	92.62
500	-0.485	0.009 5	2 088.4	94.22	95.54

2.2.3 电化学阻抗谱分析

从图 5 可知,阻抗谱的 Nyquist 图均为单一容抗弧, Bode 相图为单一时间常数,表明缓蚀剂的添加并未改变腐蚀机理,腐蚀反应和腐蚀抑制均由电荷转移反应调控。随着缓蚀剂浓度的增大,容抗弧半径逐渐增大,在容抗弧的低频区出现了很小一段感抗弧,这一方面可能与中间产物 $\text{Fe}(\text{SO}_4^-)_{\text{ads}}$ 的吸附有关^[25],另一方面与 CR-E 缓蚀剂分子在 Q235 碳钢表面的吸

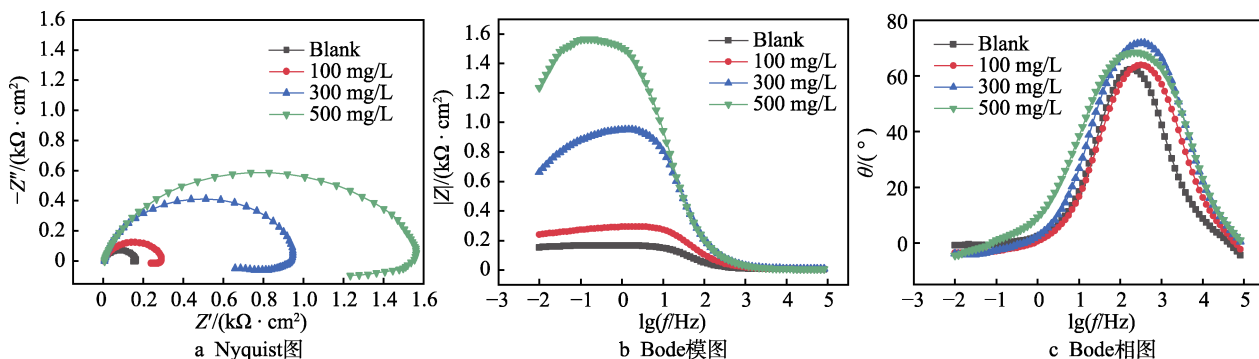


图5 Q235 碳钢在添加不同浓度 CR-E 的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的电化学阻抗谱

Fig.5 EIS of Q235 carbon steel in 0.5 mol/L H_2SO_4 solutions with different concentrations of CR-E: a) Nyquist plots; b) Bode modulus plots; c) Bode phase angle plots

脱附相关。在多叶刺黄柏和椰枣叶提取物对碳钢在酸性溶液的缓蚀作用研究中也观察到类似的感抗现象^[26-27]。从 Bode 图中可以看出, 中低频区阻抗的模值随着缓蚀剂浓度的增加也逐渐增大, 但高频区阻抗模值渐趋一致。在单一时间常数下, 电容回路部分通常表示由电荷转移驱动的腐蚀过程, 电荷转移电阻通常对应容抗弧半圆的直径, 但文中得到的容抗弧并非一个完美的半圆, 这可能由 CR-E 分子和腐蚀分子在碳钢表面的吸-脱附, 以及沉积在碳钢表面的腐蚀产物层不均匀导致的频率弥散效应所致^[26]。

为了模拟 Q235 碳钢在不同浓度 CR-E 溶液中的腐蚀行为, 根据图 6 所示的电路进行等效拟合计算, 拟合计算结果列于表 2。考虑到阻抗谱只有 1 个时间常数, 且感抗部分较小, 在进行等效电路拟合时不考虑感抗部分^[12, 25]。在电路图中, R_s 为溶液电阻; 由于存在频率弥散效应, 用 Q 常相位角元件代替双电层电容 C_{dl} ; R_{ct} 为电荷转移电阻。 Q 与 C_{dl} 的计算关系见式 (8)^[20]。

$$C_{dl} = Q \times (2\pi f_{max})^{n-1} \tag{8}$$

式中: f_{max} 为 Z'' 达到最大值时对应的特征频率, Hz; n 为弥散系数。

由表 2 可见, 随着 CR-E 缓蚀剂浓度的增加, 电荷转移电阻 R_{ct} 从空白时的 158.5 Ω 增至 1 513.0 Ω , 这种变化也可以从 Nyquist 和 Bode 图中直接观察到。 R_{ct} 通常表征由电化学反应所致的金属相与溶液相之间电荷转移的困难程度。当 CR-E 分子吸附在碳钢表面时, 形成了吸附膜, 导致电子迁移阻力增强, 即 R_{ct} 增大。在 CR-E 的浓度较低时, Q 表现出明显的下降趋势, 表明缓蚀剂分子在溶液与金属界面之间的吸附使得碳钢表面更加致密或光滑; n 基本不变。当 CR-E 的质量浓度为 500 mg/L 时, Q 增大和 n 减小意味着高浓度时缓蚀剂分子之间可能存在竞争效应, 它

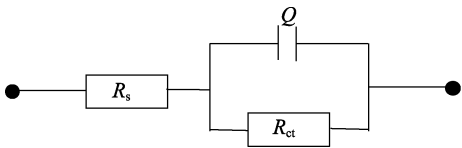


图 6 等效电路
Fig.6 Equivalent circuit

表 2 Q235 碳钢在添加不同浓度 CR-E 的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 EIS 拟合参数
Tab.2 EIS fitted parameters of Q235 carbon steel in 0.5 mol/L H₂SO₄ solutions with different concentrations of CR-E

$C_{CR-E}/$ (mg·L ⁻¹)	$R_s/$ (Ω ·cm ²)	$R_{ct}/$ (Ω ·cm ²)	$Q/$ ($\mu\Omega^{-1}\cdot s^n\cdot cm^{-2}$)	n	$\eta_{ER}/\%$
Blank	5.76	158.5	52.07	0.91	
100	6.13	275.9	26.18	0.90	42.55
300	7.52	894.4	12.39	0.92	82.27
500	7.94	1 513.0	19.69	0.85	89.52

们在碳钢基底的相互排斥导致吸-脱附, 这会增加碳钢表面的不规则性, 导致弥散效应更强^[5, 21]。缓蚀效率 η_{ER} 也表现为随着 CR-E 浓度的增加逐渐增大的趋势, 这与失重测试和极化曲线分析的结果相一致。

2.3 腐蚀溶液中铁离子的定量检测

碳钢在酸溶液中的腐蚀过程包括阳极 Fe 的溶解反应和阴极析氢反应。根据 Tafel 实验结果, CR-E 的添加降低了阳极铁的溶解速率, 使得阳极反应受到抑制。一般来说, Fe 在酸溶液中溶解为 Fe²⁺, 部分 Fe²⁺ 还可在酸性溶液中通过溶解氧化转化为 Fe³⁺, 因此利用 FAAS 对腐蚀溶液中 Fe 离子浓度进行定量检测可准确量化 CR-E 对 Fe 溶解的影响。这里将 Q235 碳钢在未添加和添加 CR-E 缓蚀剂的 H₂SO₄ 溶液中浸泡 6 h, 取出钢片后对腐蚀溶液进行 FAAS 检测, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 添加 CR-E 缓蚀剂的腐蚀溶液中 Fe 含量与未添加缓蚀剂相比, 下降幅度超过 90%, 而这种 Fe 离子浓度的显著降低可能归因于缓蚀剂分子的吸附抑制了 Fe 的溶解。

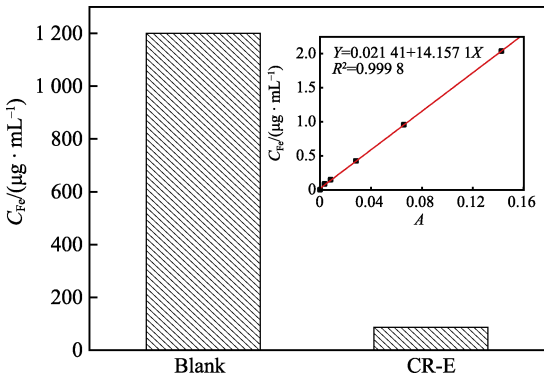


图 7 不同腐蚀溶液中 Fe 的浓度
(插图为 Fe 标准曲线)

Fig.7 Concentration of Fe in different corrosive solutions (insert plot is the standard curve of Fe)

2.4 红外光谱分析

CR-E 缓蚀剂 (a) 和添加 CR-E 的 H₂SO₄ 溶液中 Q235 碳钢表面吸附膜层 (b) 的红外光谱如图 8 所示。从图 8 可见, 2 种红外光谱图的吸收峰位置和峰形均非常相似, 表明 CR-E 分子在钢片表面发生了有效吸附。通过文献调查发现, 黄酮类、新酚类、萜烯、植物甾醇、长链有机酸、吡啶类生物碱是长春花的主要成分^[15-17], 因此推测在 3 405、3 415 cm⁻¹ 处应为一OH 或—NH 伸缩振动吸收峰; 在 2 923、2 917 cm⁻¹ 处应为一CH₂、—CH₃ 伸缩振动的吸收峰; 在 2 358、2 354 cm⁻¹ 处可能为 CO₂ 的吸收峰; 在 1 623 cm⁻¹ 处可能为 N—H 弯曲振动的红外吸收峰; 在 1 374、1 380 cm⁻¹ 处可能为苯环上 O—H 弯曲振动的红外吸收峰; 在 1 047、1 068 cm⁻¹ 处可能为苯环上 C—C 或醇的 C—O 伸缩振动峰。这些特征峰进一步证实 CR-E

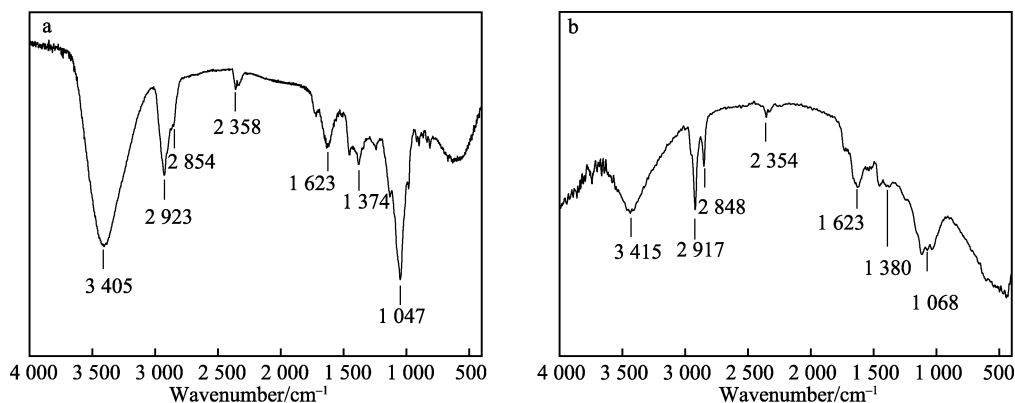


图 8 CR-E (a) 和 Q235 碳钢表面吸附膜层 (b) 的红外光谱
Fig.8 FTIR spectra of CR-E (a) and adsorbed layer formed on the surface of Q235 carbon steel (b)

缓蚀剂中的有效成分在碳钢表面吸附, 形成了保护层, 抑制了 Q235 碳钢在 H_2SO_4 溶液中的腐蚀。

2.5 表面形貌分析

Q235 碳钢表面微观形貌的 SEM 照片如图 9 所示。Q235 碳钢在未添加缓蚀剂的 H_2SO_4 溶液中的表面形貌如图 9a 所示, 钢片表面非常粗糙, 有较深的蚀痕, 表面附着大量疏松的腐蚀产物。在添加 300 mg/L CR-E 缓蚀剂后, Q235 碳钢的表面形貌如图 9b 所示, 可看到碳钢受到一定程度的腐蚀, 但与未添加缓蚀剂时相比, 腐蚀程度轻得多, 且其表面无腐蚀产物堆积, 碳钢表面的打磨痕迹依旧可见。这些结

果从微观角度表明, CR-E 使得 Q235 碳钢在 H_2SO_4 溶液中的腐蚀受到明显抑制。

2.6 CR-E 的缓蚀机理

长春花中主要的化合物包括单萜烃类、含氧化合物、长链烷烃和脂肪衍生物, 其中含氧化合物的比例达到了 30.2%^[15,28]。另外, 与其他植物提取物相比, 长春花富含生物碱。目前, 长春花中已知的生物碱类别超过 100 种, 多为单吡啶和二聚吡啶类生物碱。这些化合物中存在大量的羟基、羰基、芳香环、双键和亚氨基等活性结构, 在 FTIR 分析中也证实了这些基团的存在, 它们可能就是 CR-E 对碳钢在 H_2SO_4 溶液

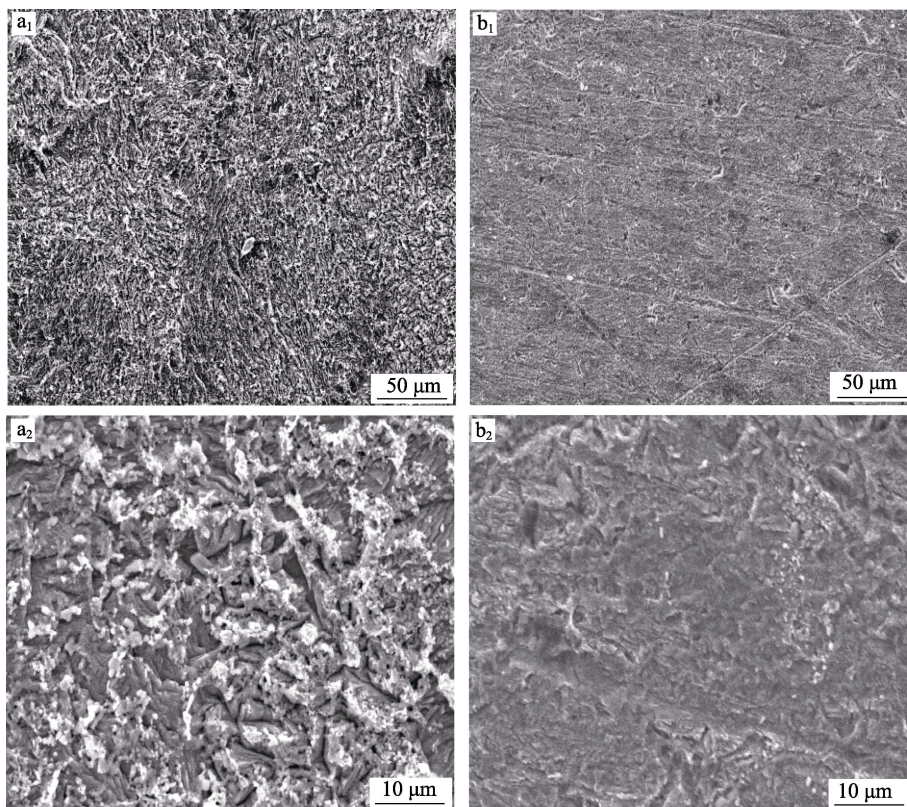


图 9 未添加 (a) 和添加 (b) CR-E 缓蚀剂的 Q235 碳钢表面 SEM 图
Fig.9 SEM micrographs of Q235 carbon steel immersed in H_2SO_4 solutions without (a) and with (b) CR-E

中的腐蚀具有良好抑制作用的主要原因。一方面, 通常认为碳钢在 H_2SO_4 溶液中的腐蚀电位大于零电荷电位, 其表面带正电荷^[29], 在腐蚀过程中碳钢表面首先吸附 SO_4^{2-} , 使其带负电 ($\text{Fe}(\text{SO}_4^{2-})_{\text{ads}}$), 然后质子化的 CR-E 缓蚀剂分子以阳离子形式 (inhH^+) 通过静电引力吸附在碳钢表面。另一方面, CR-E 缓蚀剂的活性结构中存在大量 N、O 杂原子及 π 电子, 可与铁原子空 d 轨道通过给体-受体相互作用, 以配位键吸附在碳钢表面。此外, 一些质子化的抑制剂分子还可与 Fe^{2+} 形成络合物, 并吸附在碳钢表面, 与金属形成复合膜^[30]。这些有机分子通过物理或化学作用协同吸附在碳钢表面, 堵塞了阳极氧化反应的活性位点, 并通过其疏水部分形成了保护膜, 阻挡了腐蚀性物质 (H^+) 的接近及吸附, 从而对腐蚀反应的电荷转移产生了强烈的抑制作用, 达到了缓蚀目的^[31]。

尽管 CR-E 作为 Q235 碳钢在 H_2SO_4 溶液中的缓蚀剂表现出较好的抑制效率, 但提取物中每种化合物的贡献和协同作用机理仍需进一步研究。另外, 将长春花提取物应用于工业或更具侵蚀性的环境, 可考虑通过与其他抑制剂协同作用, 以进一步提高抑制效果。

3 结论

1) CR-E 缓蚀剂对 Q235 碳钢在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的腐蚀具有良好的抑制作用, 其抑制性能随着浓度的增大而增强。随着时间的延长, 缓蚀剂可在 48 h 内持续发挥作用。CR-E 缓蚀剂在碳钢表面的吸附是自发进行的, 且遵循 langmuir 吸附模型, 并以物理吸附为主, 结合一定程度的化学吸附。

2) CR-E 为混合抑制型缓蚀剂, 腐蚀反应的电荷转移电阻随着浓度的增加而增大, 腐蚀电流密度则呈相反趋势。通过 FAAS 证实阳极铁的溶解受到明显抑制。

3) 通过 FTIR 和 SEM 分析证实, CR-E 缓蚀剂在碳钢表面形成了吸附膜层, 使得腐蚀反应受到抑制, 钢片表面的受损程度显著减轻。

参考文献:

- [1] PYUN S I. Strategies of Metal Corrosion Protection[J]. ChemTexts, 2020, 7(1): 2.
- [2] 杜娟, 李芳, 宋海鹏, 等. 金属表面复合防腐膜的制备及机理研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(3): 189-196.
DU Juan, LI Fang, SONG Hai-peng, et al. Research Progress on Preparation and Mechanism of Composite Anticorrosive Film on Metal Surface[J]. Materials Reports, 2022, 36(3): 189-196.
- [3] 郑云香, 王向鹏, 宗丽娜. 天然多糖及衍生物在金属缓蚀剂中的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 221-231.
ZHENG Yun-xiang, WANG Xiang-peng, ZONG Li-na. Advance on Natural Polysaccharides and Its Derivatives in Metal Corrosion Inhibition[J]. Surface Technology, 2021, 50(2): 221-231.
- [4] MO S, LUO H Q, LI N B. Plant Extracts as "Green" Corrosion Inhibitors for Steel in Sulphuric Acid[J]. Chemical Papers, 2016, 70(9): 1131-1143.
- [5] FURTADO L B, NASCIMENTO R. Plant Extracts as Green Corrosion Inhibitors[M]// Sustainable Corrosion Inhibitors II: Synthesis, Design, and Practical Applications. American Chemical Society, 2021: 19-77.
- [6] 梁爽, 宋海燕, 王立军. 碳钢用绿色复配气相缓蚀剂的制备[J]. 包装工程, 2021, 42(17): 132-141.
LIANG Shuang, SONG Hai-yan, WANG Li-jun. Preparation and Research of Green Compound Gas Phase Corrosion Inhibitor for Carbon Steel[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(17): 132-141.
- [7] SAXENA A, PRASAD D, THAKUR K K, et al. PDP, EIS, and Surface Studies of the Low-carbon Steel by the Extract of Tinospora Cordifolia: a Green Approach to the Corrosion Inhibition[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2021, 46(1): 425-436.
- [8] OSTOVARI A, HOSEINIEH S M, PEIKARI M, et al. Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1 M HCl Solution by Henna Extract: a Comparative Study of the Inhibition by Henna and Its Constituents (Lawson, Gallic Acid, α -d-Glucose and Tannic Acid)[J]. Corrosion Science, 2009, 51(9): 1935-1949.
- [9] MOHAMMED A R I, SOLOMON M M, HARUNA K, et al. Evaluation of the Corrosion Inhibition Efficacy of Cola Acuminata Extract for Low Carbon Steel in Simulated Acid Pickling Environment[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27: 34270-34288.
- [10] LIN B, SHAO J, XU Y, et al. Adsorption and Corrosion of Renewable Inhibitor of Pomelo Peel Extract for Mild Steel in Phosphoric Acid Solution[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2021, 14(5): 103114.
- [11] 陈文, 黄德兴, 韦奉. 植物提取物自组装膜在盐酸中对 Q235 钢的缓蚀作用[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(7): 425-430.
CHEN Wen, HUANG De-xing, WEI Feng. Corrosion Inhibition of Self-assembled Plant Extract Film on Q235 Steel in Hydrochloric Acid[J]. Electroplating and Finishing, 2020, 39(7): 425-430.
- [12] 张富, 李向红. 空心莲子草提取物对钢在硫酸溶液中的缓蚀性能[J]. 化学研究与应用, 2021, 33(8): 1472-1479.
ZHANG Fu, LI Xiang-hong. Inhibition Action of Alternanthera Philoxeroides Extract on Steel in Sulfuric Acid Solution[J]. Chemical Research and Application, 2021, 33(8): 1472-1479.
- [13] 李冬伊, 张盼盼, 郭心瑜, 等. 胡萝卜茎叶提取物对碳钢在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的缓蚀作用[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 239-247.
LI Dong-yi, ZHANG Pan-pan, GUO Xin-yu, et al. Corrosion Inhibition Effect of Daucus Carota Stem and Leaf Extracts on Carbon Steel in 0.5 mol/L H_2SO_4

- Solution[J]. Surface Technology, 2020, 49(3): 239-247.
- [14] 张欣, 文家新, 刘云霞, 等. 猪殃殃草提取物在盐酸中对 Q235 钢的缓蚀作用研究[J]. 表面技术, 2018, 47(3): 231-236.
- ZHANG Xin, WEN Jia-xin, LIU Yun-xia, et al. Corrosion Inhibition Effect of Galium Aparine Linn Extracts on Q235 Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. Surface Technology, 2018, 47(3): 231-236.
- [15] LAWAL O A, OGUNWANDE I A, IBIROGBA A E, et al. Chemical Constituents of Essential Oils from *Catharanthus Roseus* (L) G Don Grown in Nigeria[J]. Journal of Essential Oil Bearing Plants, 2015, 18(1): 57-63.
- [16] 杨莹莹, 张广晶, 徐雅娟, 等. 长春花化学成分研究进展[J]. 世界中医药, 2014, 9(7): 955-957.
- YANG Ying-ying, ZHANG Guang-jing, XU Ya-juan, et al. Progress of Research on Chemical and Active Constituents of *Catharanthus Roseus*[J]. World Chinese Medicine, 2014, 9(7): 955-957.
- [17] 吴希芝, 谢海琴, 龙秀红, 等. 长春花化学成分的研究[J]. 中国药理学杂志, 2017, 52(8): 631-636.
- WU Xi-zhi, XIE Hai-qin, LONG Xiu-hong, et al. Chemical Constituents of *Catharanthus Roseus*[J]. Chinese Pharmaceutical Journal, 2017, 52(8): 631-636.
- [18] 王悦, 李慧, 梁精龙, 等. Q235 钢的腐蚀行为及表面防腐研究现状[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(11): 545-548.
- WANG Yue, LI Hui, LIANG Jing-long, et al. Current Status of Research on Corrosion Behavior and Surface Corrosion Protection of Q235 Steel[J]. Electroplating and Finishing, 2019, 38(11): 545-548.
- [19] UMOREN S A, SOLOMON M M, OBOT I B, et al. A Critical Review on the Recent Studies on Plant Biomaterials as Corrosion Inhibitors for Industrial Metals[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 76: 91-115.
- [20] 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.
- 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.
- [21] SRIVASTAVA M, TIWARI P, SRIVASTAVA S K, et al. Low Cost Aqueous Extract of *Pisum Sativum* Peels for Inhibition of Mild Steel Corrosion[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 254: 357-368.
- [22] LI X, DENG S, LIN T, et al. Cassava Starch Ternary Graft Copolymer as a Corrosion Inhibitor for Steel in HCl Solution[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(2): 2196-2207.
- [23] MAHOOD H B, SAYER A H, MEKKY A H, et al. Performance of Synthesized Acetone Based Inhibitor on Low Carbon Steel Corrosion in 1 M HCl Solution[J]. Chemistry Africa, 2020, 3(1): 263-276.
- [24] MCCAFFERTY E. Validation of Corrosion Rates Measured by the Tafel Extrapolation Method[J]. Corrosion Science, 2005, 47(12): 3202-3215.
- [25] RAMESH S V, ADHIKARI A V. N'-[4-(diethylamino) benzylidene]-3-[[8-(trifluoromethyl) quinolin-4-yl] thio] propano hydrazide as an Effective Inhibitor of Mild Steel Corrosion in Acid Media[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 115(2/3): 618-627.
- [26] KARKI N, NEUPANE S, GUPTA D K, et al. Berberine Isolated from *Mahonia Nepalensis* as an Eco-Friendly and Thermally Stable Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acid Medium[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2021, 14(12): 103423.
- [27] UMOREN S A, SOLOMON M M, OBOT I B, et al. Date Palm Leaves Extract as a Green and Sustainable Corrosion Inhibitor for Low Carbon Steel in 15wt.% HCl Solution: the Role of Extraction Solvent on Inhibition Effect[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(30): 40879-40894.
- [28] SYEDA A M, RIAZUNNISA K. Data on GC-MS Analysis, in Vitro Anti-oxidant and Anti-Microbial Activity of the *Catharanthus Roseus* and *Moringa Oleifera* Leaf Extracts [J]. Data in brief, 2020, 29: 105258.
- [29] MORAD M S. Inhibition of Iron Corrosion in Acid Solutions by Cefatrexyl: Behaviour Near and at the Corrosion Potential[J]. Corrosion Science, 2008, 50(2): 436-448.
- [30] BENTISS F, MERNARI B, TRAISNEL M, et al. On the Relationship Between Corrosion Inhibiting Effect and Molecular Structure of 2, 5-bis(*n*-pyridyl)-1, 3, 4-thiadiazole Derivatives in Acidic Media: Ac Impedance and DFT Studies[J]. Corrosion Science, 2011, 53(1): 487-495.
- [31] da SILVA M V L, de BRITTO P E, SPINELLI A. *Syzygium Cumini* Leaf Extract as an Eco-friendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Medium[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2021, 129: 342-349.

责任编辑: 彭颖