

黄连提取物在 1 mol/L HCl 中对 Q235 的缓蚀作用

李焰¹, 赵澎^{1,2}, 侯保荣¹

1. 中国科学院海洋研究所, 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100083

摘要:从黄连中提取出的固体物质,可做一种优良的自然绿色缓蚀剂.本文用失重和电化学测试等方法研究了黄连提取物在 1 mol/L HCl 中对 Q235 的缓蚀作用.结果表明,黄连提取物在 1 mol/L HCl 中对 Q235 有高达 98% 的缓蚀作用,其在碳钢表面的吸附符合 Langmuir 等温式,能同时抑制碳钢腐蚀的阴、阳极过程,碳钢的阻抗值随黄连提取物浓度增加而变大,扫描电镜分析结果也表明该提取物对碳钢表面有很好的保护作用.

关键词:黄连提取物;天然绿色缓蚀剂;碳钢;电化学测试;扫描电子显微镜(SEM)

中图分类号:TG174.42 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2006)01-0001-04

CORROSION INHIBITION OF MILD STEEL BY GOLDTHREAD EXTRACTIVE IN 1mol/L HCl SOLUTIONS

LI Yan¹, ZHAO Peng^{1,2}, HOU Bao-rong¹

1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071;

2. Graduated School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039

ABSTRACT: Solid goldthread extractive was investigated as an excellent natural green inhibitor. The results of weight-loss and electrochemical tests showed that its inhibition efficiency for mild steel in 1 mol/L HCl solutions could reach as high as 98%. The adsorption of the inhibitor molecules on the mild steel surface obeys Langmuir isotherm. The potentiodynamic curves indicated that this inhibitor suppressed both anodic and cathodic processes of the corrosion reaction. EIS spectrum for mild steel in HCl solutions with inhibitor showed that the polarization resistance increased with the increase of the inhibitor concentration. The SEM analysis also proved the better protection provided by this goldthread extractive.

KEY WORDS: goldthread extractive; natural green inhibitor; mild steel; electrochemical test; scanning electron microscopy(SEM)

缓蚀剂广泛应用于金属酸洗、酸的输送和存储、防止大气及工业介质腐蚀等各个方面^[1].其中酸洗缓蚀剂主要用于酸洗时防止金属和酸液的过度消耗,用量巨大.随着缓蚀剂的广泛应用,很多环境问题也随之出现,如无机的铬酸盐、亚硝酸盐有毒^[2],有些有机磷缓蚀剂^[3]的排放会造成环境的富营养化.因此,寻找新的、环境友好的绿色缓蚀剂就非常迫切,其中从自然来源如植物中提取有缓蚀作用的物质的研究受到广泛关注.Khamis等^[4]尝试从胡荽,水芹,百里香,黑孜然等香草植物中提取有缓蚀作用的成分,并进行了测试,其中百里香的提取物被证明在硫酸中对钢有很好的缓蚀作用,起主要作用的是其所含的百里酚.在国内也有从竹叶^[5]、茶叶^[6]等植物中提取天然缓蚀成分的报道.但这些缓蚀剂大多

是提取的混合物有作用,若一经分离效果就大减,而且这些提取物的缓蚀成分多呈液体,不容易量化.

黄连是一种中国草药中广泛使用的植物,其提取物主要含有小檗碱,表小檗碱,黄连碱,药根碱^[7]等物质,这些生物碱大都含有杂环结构,有成为缓蚀剂的可能性,而且其提取工艺成熟,简单,提取物为固体,能测出主要成分,容易量化和处理.因此,本文通过失重试验,电化学测试方法研究了黄连的固体提取物在 1 mol/L 盐酸中对碳钢的缓蚀作用,并使用扫描电子显微镜进行了表面腐蚀形貌的观察.

1 实验方法

1.1 黄连素提取物的制备

取 50 g 黄连,磨碎;加入乙醇 400 ml,回流半小时,冷却静置 1 h,过滤,滤饼重复上述操作 3 次;合并 3 次所得滤液,减压蒸发至剩余体积为 60 ml;加入 60 ml 1% 乙酸溶液,加热,滤去杂质,加入 37% HCl 使之沉淀完全,过滤,滤饼以无水乙醇洗,真空干燥,得固体 4.5g.取少量提取物,溶于乙

收稿日期:2004-07-07 初稿;2004-10-15 修改稿

作者简介:李焰(1972-),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事腐蚀与防护研究

Tel:0532-82898832 E-mail:yanlee@ms.qdio.ac.cn

醇,利用文献^[7]方法测得主要成分为:90%小檗碱,0.3%表小檗碱,1.3%黄连碱,1.1%药根碱.

1.2 试片的准备

试验所用碳钢为 Q235,成分为(mass%):0.17 C,0.26 Si,0.46 Mn,0.0047 P,0.017 S,余量 Fe.失重试样的尺寸加工为 3.0 cm×1.2 cm×1.2 cm,依次以 320#,400#,600# SiC 水砂纸磨光后,超声清洗,干燥 24 h,称重.电化学测试试样尺寸为 1.08 cm×1.08 cm×1.0 cm,以环氧树脂封装,工作面依次以 400#,600#,800#,1000# SiC 水砂纸磨光,超声清洗,吹干备用.

1.3 失重测试

失重试验参照 GB10124-88 执行.分别配制含有黄连提取物浓度为 1.000、0.200、0.100、0.050、0.010 和 0.001 g/L 的 1 mol/L HCl 溶液,并未添加提取物的酸液作为空白对照.试验温度 30℃,碳钢试样在酸液中浸泡 3 h 后取出,以流水冲洗,无水乙醇中脱水,烘干后称重.

1.4 电化学试验

电化学测试使用 Solartron SI1287 恒电位仪和 SI1260 频率响应分析仪.实验采用三电极体系,碳钢为工作电极,钨钛电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极.工作电极在含不同浓度缓蚀剂的盐酸中浸泡 1 h 后,首先测定开路电位,随后进行阻抗测试,扰动电位为 10 mV,频率范围 100 kHz~10 MHz;动电位极化测试采用的扫描速度为 0.166 mV/s,扫描范围为 -250 mV vs OCP~250 mV vs OCP.

1.5 表面腐蚀形貌试验

以 KYKY-2800 型扫描电子显微镜观察试样在含不同浓度缓蚀剂的 1 mol/L HCl 中腐蚀后的表面形貌,加速电压为 25 kV.

2 结果与讨论

2.1 失重试验

图 1 给出了 Q235 在不同缓蚀剂浓度下 1 mol/L HCl 中的失重试验数据.其中缓蚀率 IE% 和表面覆盖率 θ 可根据加入缓蚀剂时的失重 W 和空白时的失重 W_0 由以下公式计算:

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

$$\theta = (W_0 - W) / W_0 \quad (2)$$

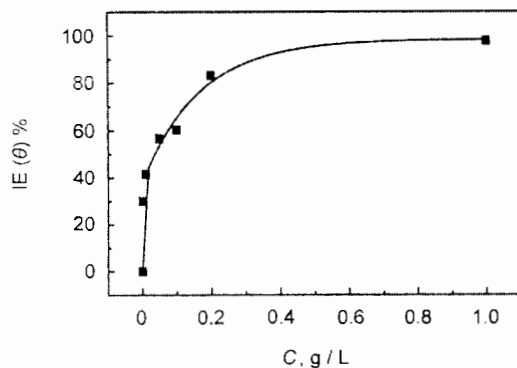


Fig.1 Inhibition efficiency of goldthread extractive for mild steel in 1 mol/L HCl

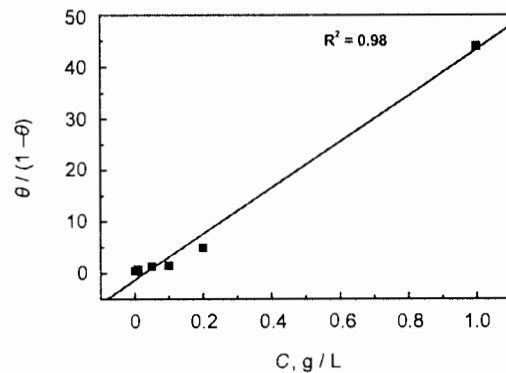


Fig.2 Langmuir adsorption isotherm for goldthread extractive on mild steel in 1 mol/L HCl

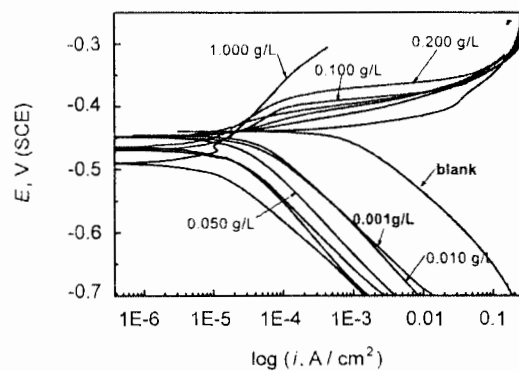


Fig.3 Polarization curves for mild steel in 1 mol/L HCl with inhibitor

由图 1 可看出,黄连提取物是一种高效的缓蚀剂:在浓度为 0.200 g/L 时,缓蚀效率已经在 80% 以上;在浓度为 1.000 g/L 时缓蚀率最高,为 98%.如图 2 所示,表面覆盖率 θ 可按 Langmuir 吸附等温式 $\theta/(1-\theta) = kC$ 进行拟合(其中 C 为提取物浓度 g/L, k 为吸附平衡常数),这表明黄连提取物在碳钢表面的吸附是比较典型的单分子层吸附.

2.2 电化学试验

碳钢试样在含不同浓度缓蚀剂的 1 mol/L HCl 中的极化曲线见图 3,极化参数见表 1.由图 3 可以看出,随着黄连提取物浓度的增加,阴极抑制明显增加,当其浓度超过 0.050 g/L 时,随着浓度的进一步变大,阴极抑制程度变化不明显;在黄连提取物浓度低于 0.010 g/L 时阳极极化率略有增加,而在浓度高于 0.050 g/L 时,则明显出现了阳极抑制,随着其浓度增加,阳极抑制程度明显增大,到最高浓度 1.000 g/L 时,阳极抑制非常强烈,同时阳极脱附电位^[8]正移.因此,黄连提取物在低浓度时能抑制阴极过程,高浓度时能同时抑制阴阳极过程,表现为良好的混合型缓蚀剂.从表 1 可以看出,在刚加入黄连提取物时,碳钢的腐蚀电流减小为空白的 1/10,随着黄连提取物浓度的增加腐蚀电流继续减小,在 1.000 g/L 的浓度下,腐蚀电流最小,为 8.94 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,此时缓蚀效率达到 98% 以上,与失重试验数据相一致.

从图 4 中阻抗测试数据可知, Q235 在含有不同浓度黄

Table 1 Polarization parameters for mild steel in 1 mol/L HCl with and without inhibitor

concentration(C)	E_{corr} , mV	b_c , mV/s	b_a , mV·s	I_{corr} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	C.R./a	IE%
0	-439.6	55.4	19.6	485.6	5.657	0
0.001	-446.0	65.4	34.2	42.3	0.493	91.3
0.010	-448.9	76.2	70.3	33.8	0.394	93.0
0.050	-448.4	90.3	84.1	19.4	0.226	96.0
0.100	-469.1	90.5	80.5	14.4	0.167	97.0
0.200	-464.7	93.9	86.3	9.32	0.109	98.1
1.000	-490.7	90.1	117.8	8.94	0.105	98.2

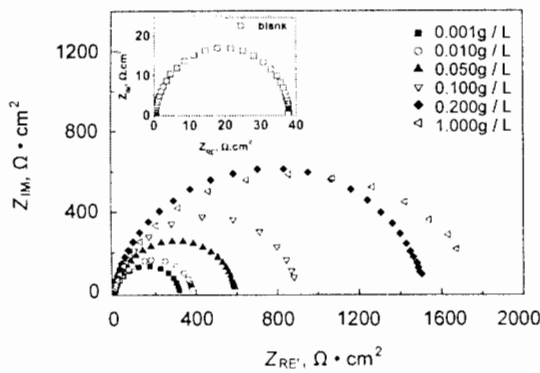


Fig. 4 Nyquist diagram for mild steel in 1 mol/L HCl with inhibitor

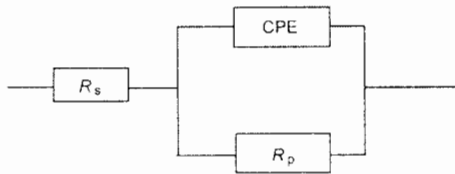


Fig. 5 Equivalent circuit model for the studied system

连提取物的 1 mol/L HCl 中的频谱特征表现为单一时间常数

Table 2 Impedance data of mild steel in 1 mol/L HCl with inhibitor

concentration, mol/L	R_p , Ω	C_{dl} , F	IE%
0	38.16	4.11×10^{-4}	0
0.001	296.1	1.10×10^{-4}	87.9
0.01	400.2	1.01×10^{-5}	90.5
0.05	593.8	9.70×10^{-5}	93.1
0.1	910.4	6.91×10^{-5}	95.8
0.2	1495	3.98×10^{-5}	97.4
1.0	1659	1.16×10^{-4}	98.2

的半圆容抗弧. 随浓度增加, 电极表面的阻抗值逐渐变大, 表明腐蚀速度变慢. 此电化学体系为典型的酸中金属腐蚀体系, 可用图 5 所示等效电路^[9]来表示, 拟合数据见表 2. 表 2 中缓蚀效率 IE% 由以下公式计算得出:

$$IE\% = (R_p - R_{p0}) / R_p \times 100\% \quad (3)$$

其中 R_p 为加入缓蚀剂时的极化电阻, R_{p0} 为空白时的极化电阻. 可以看出, 极化电阻 R_p 随着缓蚀剂浓度的增加而变大, 而 C_{dl} 则减小, 最高缓蚀率也在 98% 以上, 与极化曲线和失重数据相吻合. 在最高浓度 1.000 g/L 时, 容抗弧的下偏角到达 23° , 而 C_{dl} 也变大, 这可能因为浓度高时的浓差极化较大造成的, 有待于进一步探讨.

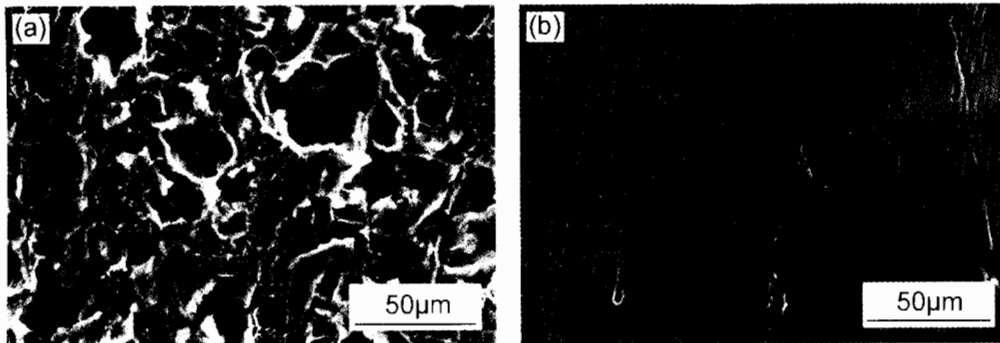


Fig. 6 Scanning electron micrographs of mild steel specimens after immersion in 1 mol/L HCl: (a) without and with (b) inhibitor of 1.000 g/L.

2.3 表面形貌的扫描电子显微镜试验

在空白和含有 1.000 g/L 黄连提取物的 1 mol/L HCl 中浸泡 3h 的试样表面微观腐蚀形貌如图 6 所示. 其中, 图 6a 是 Q235 在 1 mol/L HCl 中的腐蚀形貌, 表现为典型的均匀腐蚀^[10], 腐蚀程度较重. 图 6b 是 Q235 在含 1.000 g/L 黄连提取物的 1 mol/L HCl 中的腐蚀形貌, 与图 6a 相比碳钢表面腐蚀很轻微, 显得比较光滑, 加工时的划痕仍然可见. 结合腐蚀失重和电化学试验数据, 可以推断, 黄连提取物在碳钢表面形成了一层吸附膜^[11], 从而延缓了碳钢在酸中的腐蚀.

作为一种从天然植物中提取出的绿色缓蚀剂, 固体黄连提取物易量化、稳定. 而且, 鉴于黄连具有抑菌能力且无毒、副作用, 用于环保、安全要求较高的工业循环水系统的缓蚀抑菌防附着剂, 可以预见它具有良好的应用前景.

3 结论

黄连的固体提取物可以作为一种优良的吸附型天然绿色缓蚀剂, 它在 1 mol/L HCl 中对碳钢有高达 98% 的缓蚀率. 失重数据表明其吸附符合 Langmuir 等温式; 电化学测试结果表明其缓蚀机理为阴阳极同时抑制, 碳钢的阻抗值随黄连提取物浓度增加而变大.

参考文献:

- [1] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京: 化工出版社, 2002. 1.
[2] J Sinko. Challenges of chromate inhibitor pigments replace-

ment in organic coatings[J]. Progress in Organic Coating, 2001, 42(34):267.

- [3] S E Manahan. Environmental Chemistry[M]. 6th ed., Lewis: Boca Raton, 1996. 2.
[4] Khamis E, AlAndis N. Herbs as new type of green inhibitors for acidic corrosion of steel [J]. Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik, 2002, 33(9):550.
[5] 张健, 雷海辉. 提取竹叶中有效成分制备缓蚀剂的研究[J]. 电镀与精饰, 1995, 17(2):4.
[6] 刘峥, 熊根良. 植物型缓蚀剂的研制及应用[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(2):146.
[7] 方析平, 王天志. 国产黄连 5 种生物碱的含量测定[J]. 中国中药杂志, 1989, 14(2):33.
[8] 王佳, 曹楚南. 缓蚀剂阳极脱附现象的研究: 缓蚀剂阳极脱附现象[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(4):241.
[9] K F Khaled. The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 mol/L HCl solutions[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(17):2493.
[10] A Lopez, W H Schreiner, S R de Sanchez, et al. The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers - An XPS and SEM characterization[J]. Applied Surface Science, 2003, 207(1-4):69.
[11] M H Wahdan, A A Hermas, M S Morad. Corrosion inhibition of carbon - steels by propargyltriphenylphosphonium bromide in H₂SO₄ solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 76:111.