

# 植物提取物复配缓蚀剂对镁合金协同缓蚀机理研究

祁美涛 刘华强 张罗刚 安奕帆 龚芯钰

重庆科技大学冶金与动力工程学院，401331

**摘要：**近年来，利用天然产物开发绿色高效的镁合金缓蚀剂已成为研究热点。其中，来源于重庆奉节脐橙皮的提取物因富含黄酮类化合物，被证实能够通过沉淀膜型机理在合金表面形成保护层，从而有效减缓腐蚀过程。同时，海藻酸钠作为一种天然阴离子型高分子表面活性剂，凭借其羧基和羟基结构，可在合金表面构建致密的高分子膜层，并与沉淀膜形成协同作用。现有研究表明，海藻酸钠不仅能够提升脐橙皮提取物在膜形成过程中的沉积效率，还可增强膜层的力学稳定性与耐久性，从而显著提高复配缓蚀体系的整体性能。深入探讨脐橙皮提取物活性成分及其含量分布，结合海藻酸钠在复配体系中的协同作用机制，有助于揭示沉淀膜型缓蚀机理的强化路径，并为低成本、高效、绿色镁合金缓蚀剂的设计与应用提供理论依据。

**关键词：**绿色缓蚀剂；橘皮提取物；海藻酸钠；复配协同。

## 1. 引言

在“十四五”时期，生态优先与绿色发展成为我国经济社会高质量发展的重要导向。镁合金因其轻质、高强及可回收等优势，被誉为“二十一世纪的绿色工程材料”，但其活泼的化学性质和疏松多孔的腐蚀产物严重制约了实际应用。缓蚀剂凭借低成本、操作简便和高效性，逐渐成为改善镁合金耐蚀性能的重要研究方向之一<sup>[1]</sup>。相比合成缓蚀剂，植物提取物来源广泛、易于获取，且具有可再生、生物可降解等优势，近年来逐渐受到关注。

近年来，植物提取物作为镁合金缓蚀剂的研究也逐渐增多。Wu<sup>[2]</sup>等则报道，核桃青皮提取物对镁合金在氯化钠溶液中的腐蚀具有显著抑制作用，且随浸泡时间延长缓蚀效果增强。其中，以脐橙皮农林废弃物为原料制备缓蚀剂，不仅具有资源化利用价值，也为开发绿色沉淀膜型缓蚀剂提供了新思路。

阴离子表面活性剂因其独特的分子结构，在镁合金缓蚀领域展现出良好应用前景。研究表明，十二烷基苯磺酸钠(SDBS)可在镁合金表面形成致密保护膜，显著减缓腐蚀过程。Chen等<sup>[3]</sup>通过原位拉曼光谱提出了DBS-与Cl<sup>-</sup>的竞争吸附模型，以解释其抑制机理。以现有的研究来看，阴离子表面活性剂通过竞争吸附、成膜及络合作用协同降低镁合金的腐蚀速率，其缓蚀性能与表面吸附一脱附动态平衡密切相关。

研究表明<sup>[4]</sup>，单一缓蚀剂往往难以在复杂腐蚀环境中发挥理想效果，而复配缓蚀剂则能够通过组分间的协同作用实现优势互补。不同类型缓蚀剂的协同添加不仅有助于促进产物膜的均匀性和致密性，还能增强膜层的稳定性和保护性能，从而显著提高镁合金的耐蚀性。复配体系通常能够同时作用于阳极和阴极反应，形成稳定的复合保护膜，使缓蚀效率优于单一缓蚀剂。

## 2. 机理与讨论

### 2.1 镁合金腐蚀机理

在现有研究中，AZ31被广泛作为典型的变形镁合金进行腐蚀行为分析。XRD结果表明，AZ31合金的基体主要由α-Mg固溶体构成，同时伴随少量第二相以及富Al、富Zn析出相的存在。这些相在合金内部呈不均匀分布，易与基体产生显著的电化学电位差，从而诱发微电偶腐蚀。在腐蚀过程中，其主要特征表现为阳极Mg的优先溶解，而阴极反应则以水的还原伴随氢气析出为主，对应的反应过程通常可用以下化学方程式加以描述。

已有研究表明<sup>[5]</sup>，在腐蚀初期，镁合金表面通常会生成一层Mg(OH)<sub>2</sub>腐蚀产物膜，如图1所示。然而，该膜在早期阶段多呈疏松多孔结构，稳定性较差，极易在含Cl<sup>-</sup>等活性离子的环境中遭到破坏，从而加剧局部腐蚀。此外，由于合金中第二相的存在及其分布

不均匀性，腐蚀过程往往呈现明显的局部化特征，典型形式包括点蚀、沟槽腐蚀及微电偶腐蚀。这些局部腐蚀进一步导致合金表面出现腐蚀坑及不均匀腐蚀面貌。随着腐蚀反应的进行，生成的腐蚀产物膜逐渐转变为较致密且相对稳定的结构，从而对基体产生一定的保护作用。受此影响，镁合金的腐蚀速率通常在初期阶段迅速升高，随后逐渐降低并最终趋于稳定，这主要归因于产物膜阻隔效应的增强，有效减缓了电解质对基体的进一步侵蚀。

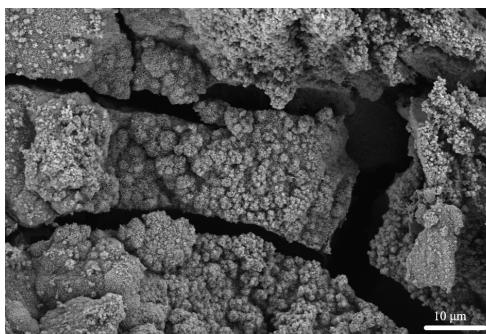


图 1 浸泡 NaCl 溶液中 24 h 后样品表面腐蚀面貌

## 2.2 脐橙皮提取物 (OPE) 的缓蚀机理

橙皮提取物 (OPE) 被认为是一类具有应用潜力的绿色缓蚀剂，相关研究发现<sup>[6]</sup>，其活性成分主要包括新橙皮苷、抗坏血酸以及柚皮苷等。这些成分能够与腐蚀产物发生作用，促进腐蚀膜在合金表面的沉积与整合，从而显著改善膜层的致密性与稳定性。如图 2 的表征结果显示，在相同腐蚀介质中添加 OPE 后，镁合金表面形成的腐蚀产物膜更加均匀且致密，明显优于未添加缓蚀剂的情况。因此，OPE 的缓蚀作用主要归因于其对腐蚀膜结构的优化与强化，从而有效抑制了 AZ31 镁合金的进一步腐蚀。

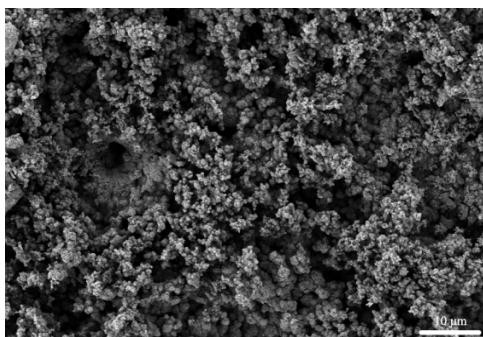


图 2 含 OPE 的样品表面腐蚀面貌。

## 2.3 海藻酸钠 (SA) 缓蚀作用

海藻酸钠 (SA) 是一种来源于褐藻的天然阴离子

多糖，已有研究使用海藻酸钠做缓蚀剂<sup>[7]</sup>。其分子链上富含羧基与羟基等极性官能团，使其具有良好的亲水性和络合能力。在水溶液中，SA 能够与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等多价金属离子发生络合作用，典型表现为“卵盒模型”式的稳定凝胶结构。如图 3 的表征结果显示，SA 不仅能够通过络合作用在溶液中稳定存在，还可在金属表面沉积形成的高分子膜层。这一膜层具有较好的致密性和稳定性，有助于阻隔腐蚀介质与基体的直接接触，从而降低电化学反应发生的可能性。随着膜层逐渐完善，其机械强度和耐久性不断提高，能够为基体提供长期的保护作用，显著减缓镁合金的腐蚀过程。

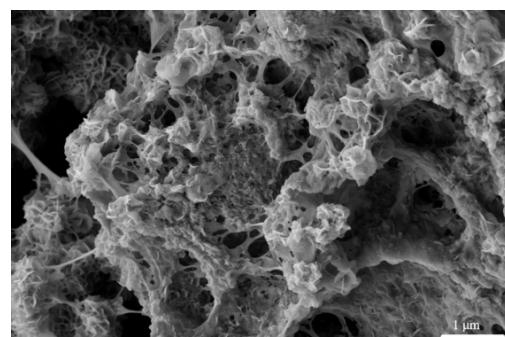


图 3 含 SA 样品的表面腐蚀面貌。

## 2.4 复配缓蚀剂的缓蚀作用

单一缓蚀剂对镁合金的腐蚀抑制作用有限，通过两种及以上的缓蚀剂复配可实现优势互补，进一步提高对镁合金的防护作用。在复配体系中，橙皮提取物 (OPE) 与海藻酸钠 (SA) 表现出显著的协同缓蚀效应。OPE 中的活性成分可与腐蚀产物发生作用，促进其在 AZ31 镁合金表面的沉积与整合，从而提高腐蚀产物膜的致密性与稳定性；与此同时，SA 能够逐渐在合金表面形成均匀的高分子膜层，进一步改善保护层的完整性与连续性。值得注意的是，OPE 与 SA 之间可能通过氢键或络合作用构建分子间协同网络，使得膜层结构更加紧密，整体防护性能显著增强。图 4 表征结果显示，在 OPE 与 SA 复配缓蚀剂作用下，合金表面形成的腐蚀膜不仅致密且均匀，还覆盖有连续的高分子薄膜，从而有效提升了 AZ31 镁合金的耐蚀性能。

DOI:10.27114/d.cnki.ghnau.2021.001185.

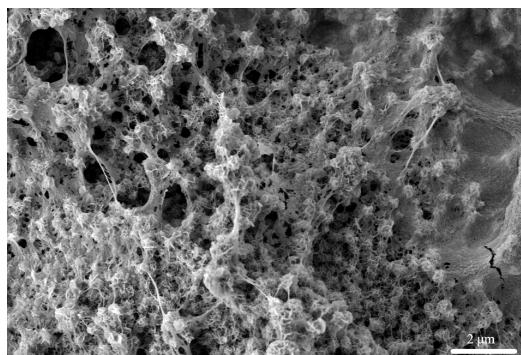


图4含复配缓蚀剂样品的表面腐蚀形貌

### 3. 前景与展望

随着绿色化学和可持续发展的理念深入人心，植物提取物因其来源广泛、可再生性强、环境友好性好，正逐渐成为金属缓蚀剂研究的重要方向。相较于传统缓蚀剂，植物提取物不仅能够提供良好的缓蚀性能，还兼具生态安全性与资源可持续性，因此在镁合金防护中展现出广阔应用前景。近年来，复配缓蚀剂的研究进一步拓展了植物提取物的应用潜力，通过与高分子或表面活性剂的协同作用，可有效提升缓蚀效率和膜层稳定性。

在此背景下，脐橙皮提取物与海藻酸钠的复配为镁合金缓蚀提供了新的思路。脐橙皮提取物中的天然活性分子有助于化膜层的致密性与完整性，海藻酸钠则能形成高分子物理薄膜提供防护，二者协同作用更有利于阻止Cl<sup>-</sup>的入侵从而实现更优异的缓蚀性能。未来研究应注重机理解析与宏观性能的结合，利用分子动力学模拟与原位表征揭示其界面吸附与膜层演化过程，并探索其在复杂腐蚀环境下的长期稳定性与适应性。同时，推动规模化制备和应用验证，将绿色缓蚀剂从实验室研究逐步转向工程化应用，将是该领域的关键发展方向。

### 参考文献

- [1] 杨欣宇, 杨云天, 卢小鹏等. 镁合金缓蚀剂研究进展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(3):6.
  - [2] 吴亚旭. 三种植物提取物对镁合金在盐溶液中缓蚀性能的实验和理论研究 [D]. 河南大学, 2021.
  - [3] CHEN J, HE J, LI L. Spectroscopic insight into the role of SDBS on the interface evolution of Mg in NaCl corrosive medium [J]. Corrosion Science, 2021, 182: 109215.
  - [4] HOU L, DANG N, YANG H, et al. A Combined Inhibiting Effect of Sodium Alginate and Sodium Phosphate on the Corrosion of Magnesium Alloy AZ31 in NaCl Solution [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163(8): C486.
  - [5] Zhang C, Wu L, Liu H, et al. Microstructure and corrosion behavior of Mg–Sc binary alloys in 3.5 wt.% NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2020, 174: 108831.
  - [6] M' hiri N, Veys-Renaux D, Rocca E, et al. Corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium by orange peel extract and its main antioxidant compounds[J]. Corrosion Science, 2016, 102: 55–62.
  - [7] 范付军, 巴志新, 刘昊, 等. 复合缓蚀剂中海藻酸钠对AZ91D镁合金缓蚀作用的影响 [J]. 热加工工艺, 2016, 45(24): 133–137. DOI:10.14158/j.cnki.1001-3814.2016.24.036.
- 基金项目及编号:植物提取物复配缓蚀剂对镁合金协同缓蚀机理研究,项目编号:YKJCX2420222