模拟酸性海洋大气环境中锌缓蚀剂的研究

徐婷，张阔，杜敏

（中国海洋大学 a.海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室，
b.化学化工学院，山东 青岛，266100）

摘 要：目的 针对锌在海洋大气环境中的腐蚀状况，筛选有效的缓蚀复配体系，进一步研究多聚磷酸钠和硫脲的缓蚀剂复配体系在模拟酸性海洋大气环境中对锌的腐蚀影响，探讨复配体系对锌的缓蚀机理。**方法** 利用失重法评价复配体系在不同温度、不同浓度下的缓蚀性能，并利用强极化曲线法、电化学阻抗法和 X 射线光电子能谱法（XPS）探讨其缓蚀机理。**结果** 在 40 ℃时，pH=4、0.3 mol/L 的 NaCl 溶液中，质量比 1∶4 的多聚磷酸钠和硫脲复配缓蚀剂能够有效抑制锌和热镀锌的腐蚀，缓蚀率分别达到 92.19%和 91.39%。该复配缓蚀剂对锌在气相环境中的腐蚀同样具有良好的抑制作用。电化学测试结果表明，在 25、40、60 ℃时，缓蚀率随浓度的升高而增加；在 80 ℃时，缓蚀率随浓度的增大而减弱。通过表面成分分析发现，添加复配缓蚀剂后，在锌表面出现了 N、S、P 三种新元素。**结论** 多聚磷酸钠和硫脲的复配体系是混合抑制型缓蚀剂。复配缓蚀剂中的多聚磷酸钠能够在锌表面形成保护性薄膜。硫脲属于小分子有机物，容易吸附在锌的表面，所以它能填充膜的间隙，并与锌紧密地结合在一起。多聚磷酸钠和硫脲共同作用可以使锌表面形成更致密、更稳定的膜，从而增强对锌的保护作用。

关键词：酸性海洋大气环境；多聚磷酸钠；硫脲；锌；协同效应

中图分类号：TG174.42 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2020)11-0033-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.004

Corrosion Inhibitor for Zinc in Simulated Acidic Marine Atmosphere

XU Ting, ZHANG Kuo, DU Min

(a.Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education,
b.School of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

ABSTRACT: The work aims to select effective corrosion inhibitor compound system for the corrosion status of zinc in marine atmosphere to further study the effect of sodium phosphate polymer and thiourea compound corrosion inhibitor on zinc in simulated marine atmosphere and explore the corrosion inhibition mechanism of compound system for zinc. The corrosion

收稿日期：2020-10-12；**修订日期：**2020-10-21

Received：2020-10-12；**Revised：**2020-10-21

基金项目：国家自然科学基金（52071302）

Fund：Supported by the National Natural Science Foundation of China (52071302)

作者简介：徐婷（1997—），女，硕士研究生，主要研究方向为海洋防腐与防污技术。

Biography：XU Ting (1997—), Female, Master degree candidate, Research focus：marine antisepsis and antifouling technology.

通讯作者：杜敏（1969—），女，博士，教授，主要研究方向为海洋腐蚀与防护技术。邮箱：ssdm99@ouc.edu.cn.

Corresponding author：DU Min (1969—), Female, Doctor, Professor, Research focus：Marine corrosion and protection technology. E-mail: ssdm99@ouc.edu.cn.

引文格式：徐婷，张阔，杜敏. 模拟酸性海洋大气环境中锌缓蚀剂的研究[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 33-40.

XU Ting, ZHANG Kuo, DU Min. Corrosion inhibitor for zinc in simulated acidic marine atmosphere[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 33-40.

（第二十一届全国缓蚀剂学术讨论及应用技术经验交流会优秀论文推荐）

inhibition performance of the compound system at different temperature and concentrations was evaluated by weight loss method. Besides, the strong polarization curve method, electrochemical impedance method and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to explore the corrosion inhibition mechanism. At 40 ℃, in 0.3 mol/L NaCl solution with pH=4, the sodium polyphosphate and thiourea compound corrosion inhibitor with a mass ratio of 1∶4 could effectively inhibit the corrosion of zinc and hot-dip galvanizing, and the corrosion inhibition rates respectively reached 92.19% and 91.39%. The compound inhibitor also had a good inhibition effect on the corrosion of zinc in gas phase environment. The electrochemical test showed that the inhibition rate increased with the increasing concentration at 25, 40 and 60 ℃. While at 80, the inhibition rate decreased as the concentration increased. Through the analysis on surface component, three elements of N, S and P appeared on the surface after the compound inhibitor was added. This compound system of sodium phosphate polymer and thiourea is a mixed inhibition type corrosion inhibitor. Sodium polyphosphate is able to form a protective film on the surface of zinc; and thiourea is a small-molecule organic substance that is easily adsorbed on the surface of zinc, so it can fill the gaps and bind tightly with zinc. The joint action of sodium polyphosphate and thiourea can make the zinc surface form a denser and more stable film, thereby enhancing the protection of zinc.

KEY WORDS: acidic marine atmospheric environment; sodium polyphosphate; thiourea; zinc; synergism

金属锌广泛应用于金属防护工艺，常被用作热喷涂、热浸镀材料，来提高钢的防护性和耐蚀性。但锌处于大气环境中易受到腐蚀，其本质是电化学腐蚀[1]。

2014 年我国因腐蚀造成的损失约 2.1278 万亿人民币[2]。在金属腐蚀中，大气腐蚀是最普遍的一种。有报道称，大气腐蚀导致的经济损失约占各种腐蚀损失的 1/2。影响金属大气腐蚀的环境因素有温度、湿度以及大气污染物（SO_2、Cl^-、CO_2、NO_x）[3-4]等。其中，海洋大气环境因为含有大量的 Cl^-，腐蚀比其他环境条件下更严重[5]。处于大气环境中的锌表面会很快形成一层水膜[6]，当大气环境中的可溶性盐和腐蚀性气体进入薄膜后，发生电化学反应，加速电化学腐蚀。因此有必要研究锌的腐蚀防护方法。

缓蚀剂是抑制金属发生腐蚀的有效防护手段。由于金属所在腐蚀环境复杂且多变，单一缓蚀剂往往不能满足缓蚀需求，所以必须要对缓蚀剂进行复配。通过缓蚀剂间的协同效应，使缓蚀剂性能得到提高和改善。针对锌在酸性介质中的腐蚀，常通过复配获得锌的优良缓蚀剂。在盐酸介质中，将季铵盐、碘化钾和丙炔醇进行复配，能够有效抑制锌的腐蚀[7]。王佳等[8]通过将喹啉、季铵盐、吖啶化合物进行复配得到锌的优良缓蚀剂，该复合缓蚀剂在盐酸介质中缓蚀率高，是一种阴极型缓蚀剂。另外有研究表明，NO_2、NO_3、Na_2MoO_4 和 MnO_4^-[9-12]对于热镀锌在混凝土环境中的腐蚀能够起到抑制作用。

目前，针对碳钢在含有 NaCl、CO_2 等物质的酸性腐蚀介质环境的缓蚀剂已有诸多研究。赵景茂等[13]将硫脲与二氢噻唑衍生物、表面活性剂复配，结果表明，该复配缓蚀剂可以有效抑制碳钢在 3%NaCl 的饱和 CO_2 溶液中的腐蚀。刘福国等[14]研究得出，由硫酸锌、葡萄糖酸钙、多聚磷酸钠复合而成的复配缓蚀剂对 G105 钢在 31%NaCl 溶液中的缓蚀率达到了 80%以上。陈国浩[15]研究发现，在 CO_2 饱和盐水腐蚀体系中，咪唑啉衍生物（OIMQ）、硫脲（TU）两者之间具有良好的缓蚀协同效应。咪唑啉衍生物是抑制阳极为主的混合型缓蚀剂，硫脲是混合型缓蚀剂。目前针对抑制锌在海洋大气环境下腐蚀的缓蚀剂研究报道较少。由于锌与碳钢一样，表面呈负电性，因此可以借鉴碳钢在 NaCl、CO_2 等介质中的缓蚀剂。

本文首先筛选锌在该环境中的有效缓蚀剂，并得到了最佳配比的复配缓蚀剂体系。然后研究了该复配缓蚀剂体系的气相缓蚀性能，并在溶液环境中通过电化学测试、表面成分分析等手段，分析模拟酸性海洋大气环境中复配缓蚀剂的缓蚀类型及机理。

1 实验

1.1 实验试剂

实验材料为纯锌片（99.9%）和热镀锌片，基体为 Q235 钢。工艺流程为：镀前检查→除油→水洗→酸洗→水洗→浸助镀剂→烘干预热→热镀锌→整理→冷却→干燥→检验。其中助镀剂为锌铵助镀剂，每 1000 mL 助镀剂含 120 g $ZnCl_2$ 和 140 g NH_4Cl，浸助镀剂时间为 10 min。介质选择 pH=4 的 0.3 mol/L NaCl 溶液模拟酸性海洋大气环境[16-17]。

1.2 静态失重法

失重实验所用材料为纯锌片（99.9%）和热镀锌片，试样规格为 50 mm×25 mm×0.2 mm。将预处理后的挂片分别悬挂于不同浓度、不同温度下含有复配缓蚀剂的溶液或封闭气相腐蚀环境中。试验周期 72 h，实验结束后，用 15%（质量分数）的氨水溶液浸泡试样和空白校正试样以去除表面腐蚀产物。5 min 后，用蒸馏水冲去试样表面残液，擦干后，在无水乙醇中浸泡 5 min，干燥后准确称量，计算其腐蚀速率和缓蚀率[18]。计算公式为：

$$v=\frac{8.76\times10^4\times(m_0-m_1-m_2)}{S\times t\times\rho}$$

式中：v 表示试样平均腐蚀速率，mm/a；m_0 表示实验前的试样质量，g；m_1 表示实验后的试样质量，g；m_2 表示清除腐蚀产物时空白试样的校正质量损失，g；S 代表试样表面积，m^2；t 表示实验周期，h；ρ 表示纯锌的密度，g/cm^3。

缓蚀率计算公式为：

$$\eta=\frac{v_0-v}{v_0}\times100\%$$

式中：v_0 表示空白溶液中试样的平均腐蚀速率，mm/a；v 表示添加缓蚀剂时试样的平均腐蚀速率，mm/a。

1.3　电化学测试

采用德国产 IM6e 电化学工作站和三电极体系进行极化曲线和电化学阻抗谱测试。参比电极选用饱和甘汞电极（SCE），辅助电极选用铂片电极，工作电极为锌片试样，规格为 10 mm×10 mm×0.2 mm。工作电极实验前用铜导线连接后，用环氧树脂进行密封，保留一个 1.0 cm^2 的表面，砂纸打磨光滑后，分别用蒸馏水和无水乙醇进行冲洗，干燥后备用。

极化曲线测试扫描范围为–200~200 mV（相对于自腐蚀电位），扫描速率为 2 mV/s，从阴极向阳极方向扫描。交流阻抗法的微扰幅值为 10 mV，从频率 100 kHz 向 0.01 Hz 扫描。

1.4　表面分析方法

采用美国 Thermo Fisher 公司生产的 ESCALAB 250Xi 能谱仪对试样进行 X 射线光电子能谱法（XPS）测试。试样规格为 10 mm×10 mm×0.2 mm。预处理后，放入空白溶液和含有缓蚀剂的溶液中浸泡 72 h，取出后蒸馏水清洗，自然风干。

2　结果与分析

2.1　复配缓蚀剂对纯锌及热镀锌缓蚀效果的比较

前期研究中，对单一缓蚀剂多聚磷酸钠（SPP）、硫脲（TU）、碘化钾（KI）、香草醛（$C_8H_8O_3$）在 40 ℃下于 pH=4 的 0.3 mol/L NaCl 溶液中进行缓蚀性能评价，结果发现[18]，多聚磷酸钠缓蚀性能最佳，但以上单一缓蚀剂的缓蚀效率均低于 75%，因此通过复配优化缓蚀性能，筛选与多聚磷酸钠具有最佳协同作用的组分。考虑到有机物的吸附作用以及无机盐可在金属表面形成沉淀膜，因此令缓蚀剂总质量浓度为 100 mg/L，将多聚磷酸钠与硫脲、碘化钾、香草醛按不同质量配比进行复配，观察复配体系对纯锌的缓蚀效果。结果表明：质量比 1∶4 的多聚磷酸钠与硫脲复配体系缓蚀率最高，其缓蚀率为 92.19%，远远高于单一组分的缓蚀性能。

为考察该复配体系对纯锌及热镀锌在腐蚀介质中的缓蚀效果是否一致，因此在 40 ℃下，在添加 100 mg/L 的多聚磷酸钠和硫脲复配缓蚀剂的溶液中，对纯锌片和热镀锌片进行了质量损失实验测试，结果见表 1。由表 1 可知，在空白腐蚀介质中，由于热镀锌表面较为粗糙，因此热镀锌相对于纯锌更易于腐蚀。加入缓蚀剂后，二者腐蚀速率均得到了有效控制，并且缓蚀率趋于一致，因此在后续研究中，可用纯锌代替热镀锌。

表 1　40 ℃时 100 mg/L 最佳复配缓蚀剂对纯锌和热镀锌在腐蚀介质中的缓蚀效果

Tab.1 Inhibition effect of the 100 mg/L compound corrosion inhibitor on pure zinc and hot galvanizing in corrosion medium at 40 ℃

Sample with or without compound corrosion inhibitor	$v/(mm\cdot a^{-1})$	η/%
Pure zinc without	0.128	—
Pure zinc with	0.010	92.19
Hot galvanizing without	0.186	—
Hot galvanizing with	0.016	91.39

2.2　复配缓蚀剂的气相缓蚀性能

2.2.1　质量损失实验

为考察复配缓蚀剂在气相环境中的缓蚀效果，将多聚磷酸钠与硫脲复配缓蚀剂质量浓度为 200 mg/L 的溶液涂敷在锌表面，放置于空气中一段时间，然后将其分别以倾斜 45°和水平两种放置方式悬在 40 ℃的封闭腐蚀介质环境中进行质量损失测试，结果见表 2。

表 2　40 ℃时锌涂敷缓蚀剂后两种放置方式的缓蚀效果（72 h）

Tab.2 Inhibition effect of two placement modes of zinc coating corrosion inhibitor in the corrosion medium at 40 ℃ (72 h)

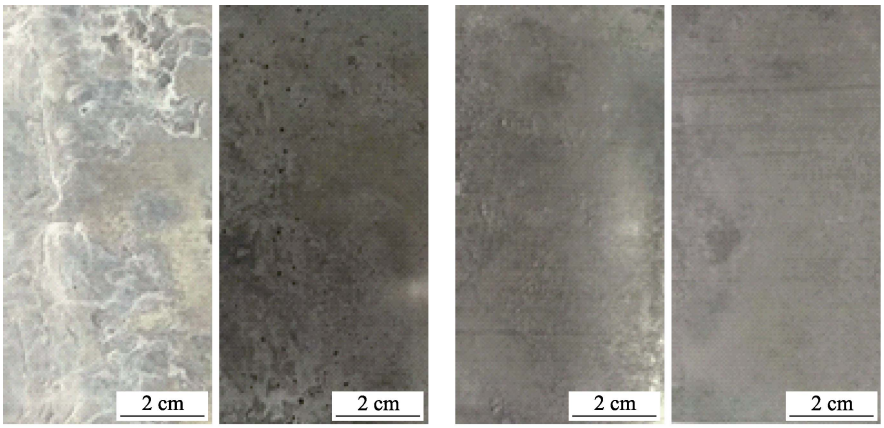
Condition	$v/(mm\cdot a^{-1})$	η/%
Place at a 45 degree tilt without compound corrosion inhibitor	0.210	—
Place at a 45 degree tilt with compound corrosion inhibitor	0.048	77.14
Place horizontally without compound corrosion inhibitor	0.199	—
Place horizontally with compound corrosion inhibitor	0.041	79.39

由表 2 可以看出，倾斜 45°放置时，锌的空白腐蚀速率为 0.210 mm/a；水平放置时，锌的空白腐蚀速率为 0.199 mm/a。在液相环境中，锌空白腐蚀速率为 0.128 mm/a，明显低于气相环境中锌的空白腐蚀速

率。在气相环境中，将锌涂敷复配缓蚀剂后，倾斜45°和水平放置两种方式下锌的腐蚀速率均明显降低，分别为 0.048 mm/a 和 0.041 mm/a，缓蚀率分别为 77.14%和 79.39%。说明在气相环境中该复配缓蚀剂能够抑制锌的腐蚀，对锌有良好的缓蚀效果。

2.2.2　表面形貌观察结果

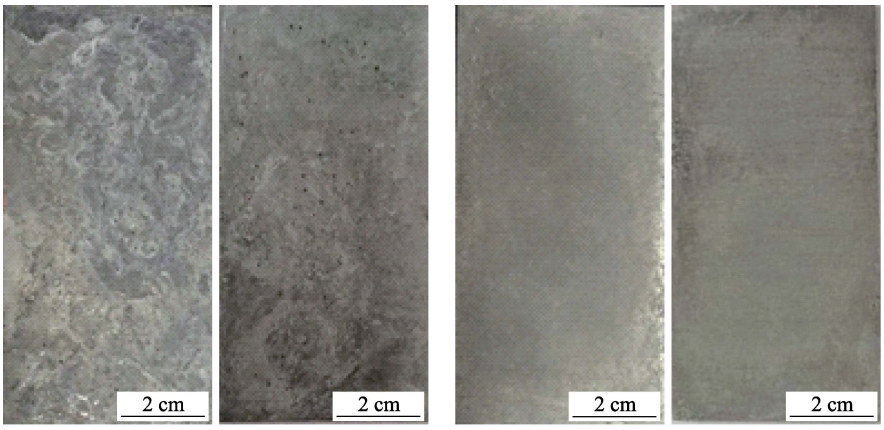
将上述质量损失实验的试片取出，用照相机对涂敷缓蚀剂的锌和空白锌拍照，对照观察两者的腐蚀形貌，结果如图 1 和图 2 所示。



a 空白清洗前后　　b 添加缓蚀剂清洗前后

图 1　40 ℃时倾斜 45°的锌在空白腐蚀介质中和添加缓蚀剂后表面腐蚀形貌图

Fig.1 Corrosion morphology of 45° inclined zinc in the corrosion medium with and without the compound inhibitor at 40 ℃: a) Before and after washing without compound inhibitor; b) Before and after washing with compound inhibitor



a 空白清洗前后　　b 添加缓蚀剂清洗前后

图 2　40 ℃时水平放置的锌在空白腐蚀介质中和添加缓蚀剂后表面腐蚀形貌图

Fig.2 Corrosion morphology of horizontal zinc in the corrosion medium with and without the compound inhibitor at 40 ℃: a) Before and after washing without compound inhibitor; b) Before and after washing with compound inhibitor

由图 1 和图 2 可以看出，当锌以上述两种方式放置，未添加缓蚀剂时，锌表面形成的腐蚀产物较多，且较疏松。清洗后，发现锌颜色变深，且表面有明显的腐蚀发生，说明腐蚀产物对其不能起到有效的保护。对比空白试样可以发现，添加缓蚀剂后，锌表面腐蚀产物少而致密，清洗后发现锌没有变色，且表面较光滑平整，没有发生明显的腐蚀。即添加的复配缓蚀剂能够在锌表面成膜，形成的膜能够很好地保护锌，因而有效抑制锌在腐蚀介质中的腐蚀。

2.3　温度和浓度对复配体系缓蚀性能的影响

为了研究不同温度、不同浓度对最佳复配缓蚀剂缓蚀效果的影响，采用质量损失测试研究了 25、40、60、80 ℃下锌的腐蚀速率和复配缓蚀剂缓蚀率随缓蚀剂浓度的变化情况，实验结果如图 3 所示。

由图 3 可得，空白溶液中，锌的腐蚀速率随温度升高而增大。添加复配缓蚀剂后，能够很好地抑制锌的腐蚀。当温度低于 60 ℃，缓蚀剂质量浓度为 50 mg/L 时，锌腐蚀速率降至 0.03 mm/a 以下，且随缓蚀剂浓度增加继续减小。随缓蚀剂浓度的增加，复配缓蚀剂在锌表面形成的膜越发致密，缓蚀效果不断加强。当缓蚀剂质量浓度达到 100 mg/L 后，锌表面形成的缓蚀剂膜已经足够致密，再增加缓蚀剂浓度，腐蚀速率不再发生大的变化。在 80 ℃，缓蚀剂质量浓度为

50 mg/L 时，锌的腐蚀速率到达最低值。当缓蚀剂浓度进一步增加时，锌的腐蚀速率反而会增大。

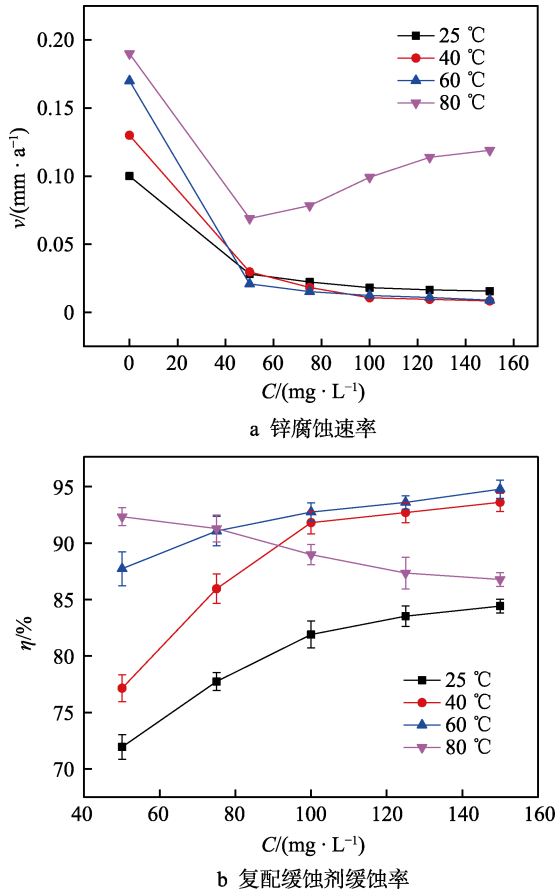


图 3　不同温度下锌腐蚀速率及复配缓蚀剂缓蚀率随缓蚀剂浓度的变化情况

Fig.3 Variation of the corrosion rate of zinc and the inhibition efficiency with the change of concentration of corrosion inhibitor at different temperature: a) Corrosion rate of zinc; b) Inhibition rate of compound inhibitor

在温度低于 60 ℃时，复配缓蚀剂缓蚀率随缓蚀剂浓度升高而增大，但是在 80 ℃时，缓蚀率却随其浓度增大而降低。这是因为在 80 ℃时，锌的表面会迅速生成腐蚀产物，缓蚀剂不能在锌表面形成均匀致密的缓蚀剂膜。另一方面，复配缓蚀剂中的硫脲在高温条件下极易水解和分解[19-20]，造成缓蚀剂失效。

2.4　电化学性能测试

为了研究该复配缓蚀剂对锌的缓蚀机理以及所属的缓蚀剂类型，在 40 ℃下，对不同浓度的复配缓蚀剂体系中的试样进行了极化曲线测试，所得极化曲线如图 4 所示。由极化曲线拟合得到的电化学参数见表 3。表 3 中，E_{corr} 表示腐蚀电位；b_c、b_a 分别表示阴、阳极塔菲尔斜率；J_{corr} 表示电极腐蚀电流密度；f_c 和 f_a 分别表示阴、阳极反应作用系数。

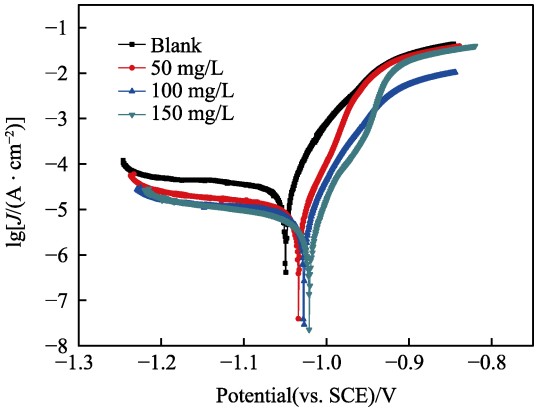


图 4　40 ℃时锌在含有不同浓度复配缓蚀剂溶液中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of zinc in solution with different concentrations of the compound inhibitor at 40 ℃

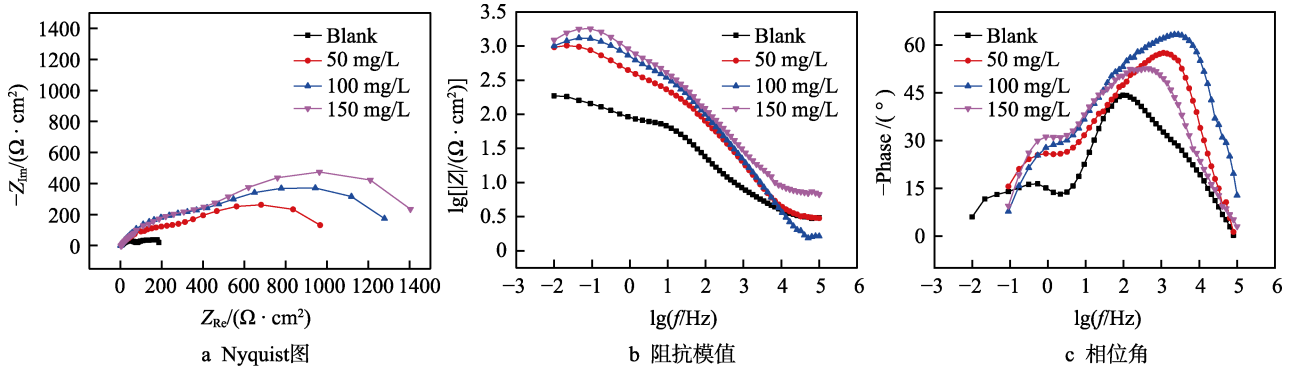
表 3　40 ℃时锌在含有不同浓度复配缓蚀剂溶液中的极化曲线参数

Tab.3 Polarization parameters of zinc in solution with different concentrations of the compound inhibitor at 40 ℃

C/(mg·L^{-1})	E_{corr}(vs. SCE)/V	b_c/(mV·dec^{-1})	b_a/(mV·dec^{-1})	J_{corr}/(μA·cm^{-2})	f_a	f_c	η/%
0	–1.049	505.1	228.8	38.8	—	—	—
50	–1.034	347.2	271.7	7.87	0.2020	0.2039	79.72
100	–1.027	414.9	224.2	6.09	0.1562	0.1584	84.30
150	–1.021	378.8	321.5	5.04	0.1287	0.1313	87.01

由图 4 可知，加入复配缓蚀剂后，自腐蚀电位发生正移，腐蚀电流密度显著下降，说明该缓蚀剂能够在锌表面成膜。由表 3 可得，自腐蚀电流密度随缓蚀剂浓度的增大而减少，说明复配缓蚀剂对锌有良好的缓蚀效果。其中，复配缓蚀剂的阴、阳极反应作用系数 f_c、f_a 都小于 1，而且基本相等，说明该复配缓蚀剂能够同时抑制阴、阳极反应，且抑制效果相近，属于混合抑制型缓蚀剂[21]。

40 ℃时锌在含不同浓度复配缓蚀剂的溶液中的交流阻抗图谱如图 5 所示。采用如图 6 所示的等效电路进行拟合，所得数据见表 4。其中 R_s 是溶液电阻，R_{ct} 是对应电极反应的电荷转移电阻，R_f 为膜电阻，CPE_1 由膜电容 C_f 和弥散指数 n_2 组成，CPE_2 由双电层电容 C_d 和弥散指数 n_1 组成。可明显看出，锌在空白溶液和缓蚀剂溶液中的 Nyquist 图由两个容抗弧组成，说明膜电阻阻值较大，两个时间常数相差较大，



a Nyquist图　　b 阻抗模值　　c 相位角

图 5　40 ℃时锌在含有不同浓度复配缓蚀剂的溶液中的电化学阻抗图

Fig.5 EIS of zinc in solution with different concentrations of the compound inhibitor at 40 ℃: a) Nyquist; b) impedance modulus; c) phase angle

且在不同的频率出现。添加缓蚀剂后，容抗弧半径明显增大，腐蚀电化学反应受到抑制，且容抗弧半径随浓度增加而逐渐变大。即添加的复配缓蚀剂在锌表面成膜，且随着缓蚀剂浓度增加，膜越发致密稳定。图 5b 中，与空白相比，添加复配缓蚀剂后，高频区模值无明显变化，但低频区模值显著增大。这说明溶液电阻变化较小，电荷转移电阻明显增大，复配缓蚀剂有效抑制了腐蚀反应。由图 5c 可以看出，两个时间常数出现在不同的频率，且相差较大，说明在金属表面形成了可测的腐蚀产物膜和缓蚀剂膜[22]。

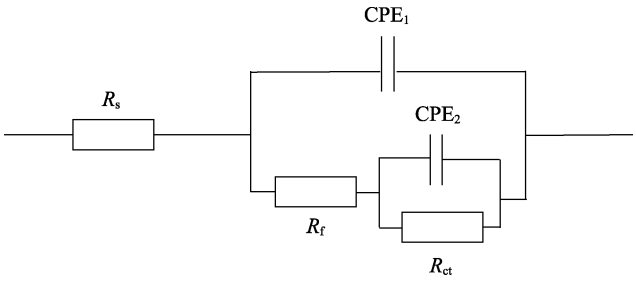


图 6　拟合电化学阻抗谱的等效电路

Fig.6 Equivalent circuits used to fit the EIS data

表 4　40 ℃时锌在含有不同浓度复配缓蚀剂溶液中的交流阻抗参数

Tab.4 Impedance parameters of zinc fitted from EIS in solution with different concentrations of the compound inhibitor at 40 ℃

$C/(mg \cdot L^{-1})$	$R_s/(\Omega \cdot cm^2)$	$C_d(n_1)/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot cm^2)$	$C_f(n_2)/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$R_f/(\Omega \cdot cm^2)$	η/%
0	2.99	438.36(0.85)	158.38	506.46(0.65)	96.59	—
50	2.39	302.03(0.72)	1209.58	129.67(0.69)	173.30	86.91
100	1.32	205.68(0.83)	1359.25	92.85(0.85)	308.80	88.35
150	5.43	145.92(0.86)	1585.56	70.63(0.78)	482.90	90.01

由表 4 可以看出，与空白相比，添加复配缓蚀剂后，溶液电阻并没有发生大的改变。随缓蚀剂浓度的增加，C_f、C_d 显著减小，R_{ct}、R_f 的变化趋势与之相反，表明锌的腐蚀速率降低，有效抑制了锌在腐蚀介质中的腐蚀。复配缓蚀剂缓蚀率随缓蚀剂浓度增加而逐渐升高，与质量损失实验和极化曲线结果一致。

2.5　表面成分分析结果

在 40 ℃时，将锌在空白溶液和添加 150 mg/L 复配缓蚀剂的溶液中浸泡 72 h，取出后在蒸馏水中清洗，自然风干。使用美国 Thermo Fisher 公司生产的 ESCALAB 250Xi 能谱仪进行 XPS 测试，结果如图 7 所示。

由图 7a 可以看出，与空白相比，添加复配缓蚀剂后，锌表面除空白试样中有的 Zn、Na、Cl、C、O 外，新增了 N、S、P 三种元素，其中 N、S 来自于复配缓蚀剂中的硫脲，而 P 来自于复配缓蚀剂中的多聚磷酸钠。图 7b 中，Zn2p 的结合能 1021.8 eV 和 1023.6 eV 处分别为 Zn^0 和 Zn^{2+}的特征峰[23]。图 7c 中，O1s 在 531.2、531.8、532.5 eV 处的特征峰表明 O 分别以 O^{2-}、$P_3O_{10}^{3-}$和 OH^-的形式存在[24-25]。图 7d 中，结合能 134.31 eV 为 P2p 对应的特征峰。Zn、O 和 P 对应的特征峰的结合能表明，它们分别以 ZnO、$Zn(OH)_2$、$Zn_3(P_3O_{10})_2$ 的形式存在。图 7e 中，N1s 对应的特征峰的结合能为 399.13 eV，说明 N 以—NH_2 的形式存在。图 7f 中，S2s 对应的 226.68 eV 的特征峰，表明 S 以 C═S 形式存在。综合 N 和 S 对应特征峰的结合能可知，硫脲加入腐蚀介质中后仍以分子形式存在，吸附在锌表面。

锌在腐蚀介质中，首先失去电子变成 Zn^{2+}，复配缓蚀剂中的 $P_3O_{10}^{3-}$以及溶液中的 OH^-可以与 Zn^{2+}发生作用，在锌表面形成含有 $Zn(OH)_2$、$Zn_3(P_3O_{10})_2$ 的保护性薄膜[26-28]。硫脲分子中的氨基可以与锌表面的 Zn 原子形成 Zn—N 配位键，而 C═S 双键也可以与锌形成 π-d 键，增强分子间的吸附能力。硫脲分子小，能够填补薄膜的间隙，与锌紧紧吸附在一起，使得薄

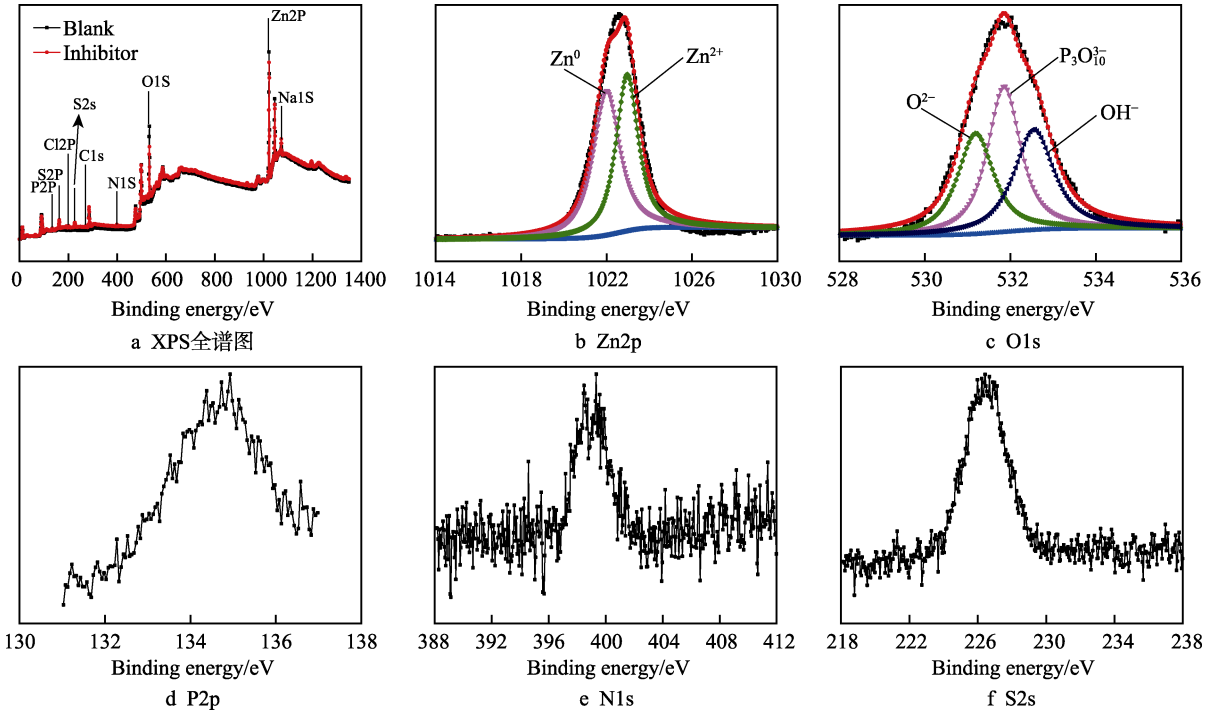


图 7　锌在含复配缓蚀剂的腐蚀介质中腐蚀 72 h 后的 XPS 谱图

Fig.7 XPS spectra of zinc in the corrosion medium with compound corrosion inhibitor after 72 h: a) XPS full spectrum

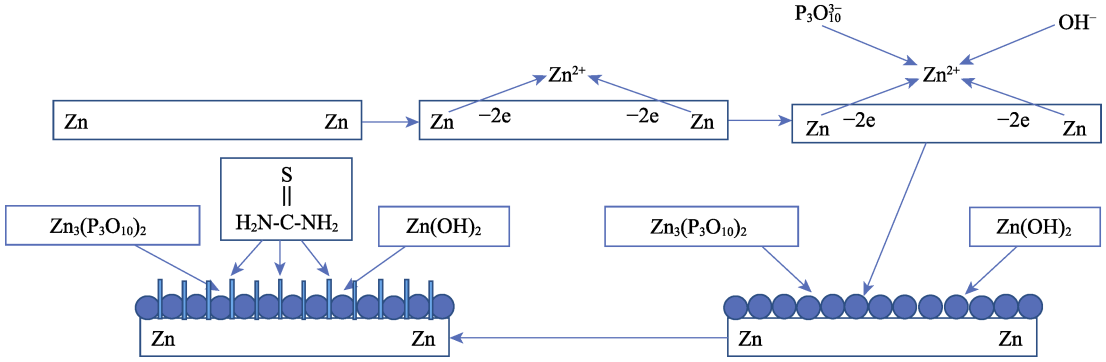


图 8　复配缓蚀剂缓蚀机理

Fig.8 Inhibition mechanism of compound corrosion inhibitor

膜更加致密稳定，从而增强对锌的保护作用。

3　结论

1）在 pH=4 的 0.3 mol/L NaCl 溶液中，质量比 1∶4 的多聚磷酸钠和硫脲复配后，对纯锌和热镀锌有良好的缓蚀效果。

2）静态失重法结果表明，该复配体系在气相环境中能够降低锌的腐蚀速率，有效抑制锌的腐蚀。

3）在 25~60 ℃，锌的腐蚀速率随缓蚀剂浓度的升高而降低，缓蚀率随浓度的升高而增大。在 80 ℃时，缓蚀剂质量浓度为 50 mg/L 时的缓蚀效果最好，缓蚀率随浓度的升高而降低。

4）锌的空白腐蚀速率随温度升高而增大。在 25~60 ℃时，复配缓蚀剂体系的缓蚀率随温度升高而增大。

5）该复配缓蚀剂属于混合抑制型缓蚀剂。多聚磷酸钠在锌的表面沉淀成膜，同时硫脲紧紧吸附在锌的表面，填补薄膜间的空隙，使膜更加致密稳定，增强对锌的保护作用。

参考文献：

[1] 施彦彦, 张昭, 张鉴清, 等. 锌及其合金的大气腐蚀研究现状[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005(6): 373-379.
SHI Yan-yan, ZHANG Zhao, ZHANG Jian-qing, et al. Review of atmospheric corrosion of zinc and zinc alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005(6): 373-379.

[2] HOU B, LI X, MA X, et al. The cost of corrosion in China[J]. Nature, 2017, 1(7579): 29-33.

[3] ODNEVALL I. Atmospheric corrosion of field exposed

zinc: A multianalytical characterisation of corrosion products from initial films to fully developed layers[M]. Stockholm: Royal Institute of Technology, 1994.

[4] ALMEIDA E, MORCILLO M, ROSALES B. Atmospheric corrosion of zinc part 2: Marine atmospheres[J]. British corrosion journal, 2000, 35(4): 289-296.

[5] 高荣杰, 杜敏. 海洋腐蚀与防护技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
GAO Rong-jie, DU Min. Marine corrosion and protection technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.

[6] LEBOZEC N. Atmospheric corrosion of zinc and zinc alloyed coated steel[J]. Encyclopedia of interfacial chemistry, 2018: 55-78.

[7] 钟云, 焦庆祝, 苏永庆. 盐酸介质中锌缓蚀剂的研制和评价[J]. 电镀与环保, 2005(6): 33-35.
ZHONG Yun, JIAO Qing-zhu, SU Yong-qing. Development and evaluation of zinc corrosion inhibitor in hydrochloric acid[J]. Electroplating & pollution control, 2005(6): 33-35.

[8] 王佳, 邹爱美, 李杰兰, 等. 盐酸介质中锌缓蚀剂的研制[J]. 表面技术, 2006, 35(2): 35-37.
WANG Jia, ZOU Ai-mei, LI Jie-lan, et al. Study on the inhibitor of zinc in hydrochloric acid solution[J]. Surface technology, 2006, 35(2): 35-37.

[9] BELLEZZE T, TIMOFEEVA D, GIULIANI G, et al. Effect of soluble inhibitors on the corrosion behaviour of galvanized steel in fresh concrete[J]. Cement and concrete research, 2018, 107: 1-10.

[10] WANG Y, KONG G, CHE C, et al. Effect of NO_3^- ion on the corrosion behavior of galvanized coating in alkaline solution[J]. Corrosion, 2018, 74(12): 1421-1430.

[11] WANG Y, KONG G, CHE C, et al. Inhibitive effect of sodium molybdate on the corrosion behavior of galvanized steel in simulated concrete pore solution[J]. Construction and building materials, 2018, 162: 383-392.

[12] WANG Y, KONG G. Corrosion inhibition of galvanized steel by MnO_4^- ion as a soluble inhibitor in simulated fresh concrete environment[J]. Construction and building materials, 2020, 257: 119532.

[13] 赵景茂, 顾明广, 左禹. CO_2 腐蚀的气液双相新型缓蚀剂的开发[J]. 腐蚀与防护, 2006, 26(10): 436-438.
ZHAO Jing-mao, GU Ming-guang, ZUO Yu. Development of a new corrosion inhibitor for controlling CO_2 corrosion in vapor and liquid phases[J]. Corrosion & protection, 2006, 26(10): 436-438.

[14] 刘福国, 杜敏. 复合缓蚀剂在 31%NaCl 溶液中的缓蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2007(10): 523-525.
LIU Fu-guo, DU Min. Inhibition performance of compound inhibitor in 31%NaCl solution[J]. Corrosion & protection, 2007(10): 523-525.

[15] 赵景茂, 陈国浩. 咪唑啉与硫脲在 CO_2 腐蚀体系中的缓蚀协同作用机理[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(3): 226-230.
ZHAO Jing-mao, CHEN Guo-hao. Synergistic inhibition mechanism of imidazoline and thiourea in CO_2 corrosive system[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2013, 33(3): 226-230.

[16] 谈天, 陈彤, 张俊喜, 等. 镀锌钢在模拟不同服役环境中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(4): 307-320.
TAN Tian, CHEN Tong, ZHANG Jun-xi, et al. Corrosion behavior of galvanized steel in different simulated service environments[J]. Corrosion & protection, 2014, 35(4): 307-320.

[17] QU Q, YAN C, WAN Y, et al. Effects of NaCl and SO_2 on the initial atmospheric corrosion of zinc[J]. Corrosion science, 2002, 44(12): 2789-2803.

[18] 张阔, 杜敏, 张静. 在模拟酸性海洋大气环境中锌缓蚀剂的研制[J]. 装备环境工程, 2016, 13(5): 140-146.
ZHANG Kuo, DU Min, ZHANG Jing. The development of corrosion inhibitor for zinc in simulated acidic marine atmosphere[J]. Equipment environmental engineering, 2016, 13(5): 140-146.

[19] WANG S, GAO Q, WANG J. Thermodynamic analysis of decomposition of thiourea and thiourea oxides[J]. The journal of physical chemistry B, 2005, 109(36): 17281-17289.

[20] 王云燕, 柴立元. 硫脲在碱性介质中的电化学行为[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(4): 733-737.
WANG Yun-yan, CHAI Li-yuan. Electrochemical behaviors of thiourea in alkaline medium[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2008, 18(4): 733-737.

[21] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
CAO Chu-nan. Principle of corrosion electrochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.

[22] 朱凤民. 槐糖脂在饱和 CO_2 油田采出水中对 X65 钢的缓蚀行为研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
ZHU Feng-min. Investigation of inhibition behavior of sophorolipids for X65 steel corrosion in oilfield produced water saturated with CO_2[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.

[23] KOSEC T, MERL D K, MILOŠEV I. Impedance and XPS study of benzotriazole films formed on copper, copper-zinc alloys and zinc in chloride solution[J]. Corrosion science, 2008, 50(7): 1987-1997.

[24] FINŠGAR M, FASSBENDER S, HIRTH S, et al. Electrochemical and XPS study of polyethyleneimines of different molecular sizes as corrosion inhibitors for AISI 430 stainless steel in near-neutral chloride media[J]. Materials chemistry and physics, 2009, 116(1): 198-206.

[25] OLIVARES-XOMETL O, LIKHANOVA N V, MARTÍNEZ-PALOU R, et al. Electrochemistry and XPS study of an imidazoline as corrosion inhibitor of mild steel in an acidic environment[J]. Materials and corrosion, 2009, 60(1): 14-21.

[26] ARAMAKI K. Improvement in the self-healing ability of a protective film consisting of hydrated cerium (III) oxide and sodium phosphate layers on zinc[J]. Corrosion science, 2003, 45(2): 451-464.

[27] BASTOS A C, FERREIRA M G S, SIMOES A M. Comparative electrochemical studies of zinc chromate and zinc phosphate as corrosion inhibitors for zinc[J]. Progress in organic coatings, 2005, 52(4): 339-350.

[28] ARAMAKI K. The inhibition effects of chromate-free, anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl[J]. Corrosion science, 2001, 43(3): 591-604.