

在模拟酸性海洋大气环境中锌缓蚀剂的研制

张阔, 杜敏, 张静

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

摘要: 目的 寻找有效抑制锌大气腐蚀的缓蚀剂配方。方法 采用静态失重法、极化曲线法和交流阻抗法, 研究模拟酸性海洋大气环境中, 多聚磷酸钠单独使用以及分别与香草醛、碘化钾、硫脲复配使用时对锌腐蚀的缓蚀作用。结果 多聚磷酸钠单独使用时对腐蚀介质中的锌具有较好的缓蚀作用, 多聚磷酸钠与香草醛、碘化钾、硫脲之间有良好的协同缓蚀效应, 最佳质量配比分别为 3 : 1, 1 : 2, 1 : 4。多聚磷酸钠以及多聚磷酸钠复配缓蚀剂属于混合抑制型缓蚀剂; 它们能够在锌表面形成一层保护膜, 从而抑制锌的腐蚀。结论 寻找到的缓蚀剂配方能够有效抑制锌的大气腐蚀。

关键词: 静态失重法; 极化曲线法; 交流阻抗法; 多聚磷酸钠; 锌; 协同效应

DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2016.05.023

中图分类号: TJ089; TQ430

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2016)05-0140-07

The Development of Corrosion Inhibitor for Zinc in Simulated Acidic Marine Atmosphere

ZHANG Kuo, DU Min, ZHANG Jing

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

ABSTRACT: Objective To inhibit the corrosion of zinc in atmosphere environment by looking for corrosion inhibitor formulations. **Methods** The inhibition behaviors of sodium polyphosphate and its mixtures with vanillin, potassium iodide and thiourea individually on zinc corrosion in simulated acidic marine atmosphere were investigated by means of static weight-loss test, polarization curve method and AC impedance spectroscopy. **Results** The result of static weight-loss test indicated that sodium polyphosphate and its mixtures all protected zinc from corrosion in simulated acidic marine atmosphere. The best quality ratios of sodium polyphosphate with vanillin, potassium iodide and thiourea individually were 3 : 1, 1 : 2 and 1 : 4. Moreover, according to the result of the electrochemical test, it was found that sodium polyphosphate and its mixtures were mixed-type inhibitors and inhibited both of the cathodic reaction and the anode reaction. Sodium polyphosphate and its mixtures were able to form a layer of protective film on the surface of zinc, so as to inhibit the corrosion of zinc. **Conclusion** The corrosion inhibitor formulations can inhibit atmospheric corrosion of zinc effectively.

收稿日期: 2016-05-23; 修订日期: 2016-06-08

Received: 2016-05-23; Revised: 2016-06-08

基金项目: 山东省青年基金项目 (ZR2013EMQ015)

Fund: Youth Foundation of Shan Dong (ZR2013EMQ015)

作者简介: 张阔 (1989—), 男, 山西人, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Biography: ZHANG Kuo(1989—), Male, from Shanxi, Master, Research focus: marine corrosion and protection

通讯作者: 杜敏 (1969—), 女, 河南人, 博士, 教授, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护技术。

Corresponding author: DU Min(1969—), Female, from Henan, Doctor, Professor, Research focus: marine corrosion and protection technology.

KEY WORDS: static weight-loss test; polarization curve method; AC impedance spectroscopy; sodium polyphosphate; zinc; synergism

金属锌具有外观漂亮, 导热、导电性能好, 氧化腐蚀产物无毒, 不污染环境等特点。在世界金属用量中, 锌居第四位, 其中 45% 用于钢铁表面镀层, 显著提高了钢的耐蚀性。大气环境中的 NO_x , SO_2 , Cl^- 等^[1]使得金属材料面临严重的腐蚀^[2-3], 大大缩短了金属材料的使用寿命, 而镀锌可以解决上述问题, 但是镀锌在抑制金属腐蚀的同时, 自身却要面临严重的腐蚀。

近年来, Zn 及 Zn 涂层在污染环境中的腐蚀已引起了国内外学者的重视。刘雨薇等^[4]研究了模拟酸雨大气环境中 Cl^- 浓度对镀锌钢腐蚀行为的影响; Odnevall 等^[5-9]研究发现锌在海洋大气、工业大气、城市大气三种环境中的初期腐蚀产物分别为 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 刘栓等^[10]研究了 pH 和 Cl^- 含量对镀锌钢在模拟锈层溶液中腐蚀行为的影响; Thomas S 等^[11]研究了不同 pH 对锌在 0.1 mol/L NaCl 溶液中腐蚀行为的影响; Azmat 等^[12]研究了酸性海洋环境下 Zn 的腐蚀行为; 钟西舟等^[13]研究了镀锌钢在模拟海洋大气环境下的腐蚀行为。目前, 研究者只关注了镀锌层在大气中的腐蚀行为, 而对其保护方面报道甚少。文中利用实验室内模拟锌在酸性海洋大气环境中的腐蚀过程, 通过失重法筛选出了对其缓蚀效果良好的缓蚀剂, 并通过复配确定了其最佳配比, 进一步使用电化学方法初步探讨了其缓蚀类型和缓蚀机理。

1 实验

1.1 材料

实验材料为纯锌片 (99.9%), 模拟酸性海洋大气环境为 pH=4, 0.3 mol/L NaCl 溶液^[14-15], 溶液由分析纯化学试剂和蒸馏水配制而成, 其 pH 值通过稀 HCl 进行调节。

1.2 失重法

失重实验所用材料为纯锌片, 锌片的尺寸为 50 mm×25 mm×0.2 mm, 锌片一端具有圆孔, 用于悬挂。实验采取静态全浸悬挂法, 记录试样编号,

用电子天平 FA2004N (精度为 0.1 mg) 称量各个试样的质量, 称量 3 次取其平均值。用游标卡尺测量并记录其长、宽、高和内径。将处理好的试样全浸于酸性海洋大气模拟液中, 实验周期为 72 h。挂片结束后, 将试样和空白校正试样同时浸入质量分数为 15% 的氨水溶液中 5 min, 去除表面腐蚀产物后, 立即用蒸馏水冲去表面残液, 擦干后在无水乙醇中清洗 5 min, 干燥后准确称量, 计算缓蚀率。缓蚀率计算公式为:

$$\eta = \frac{(v_0 - v)}{v_0} \times 100\% \quad (1)$$

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 电化学测试方法

选用德国产 IM6e 电化学工作站进行电化学实验, 极化曲线测试采用三电极体系进行, 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 10 mm×10 mm×0.2 mm 的锌片试样。工作电极实验前需用环氧树脂进行密封, 然后用不同目数的砂纸打磨至表面光滑如镜, 分别用蒸馏水和无水乙醇冲洗, 干燥备用。测试前, 预先将实验介质放在水浴锅中恒温, 待工作电极浸入 40 min 左右, 电极电位稳定后即可进行电化学测试。

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, 频率从 100 kHz 向 0.01 Hz 扫描。电化学参数: 阳极塔菲尔斜率 (b_a)、阴极塔菲尔斜率 (b_c) 和腐蚀电流密度 (i_{corr}) 由软件拟合得到; 阴极反应作用系数 (f_c)、阳极反应作用系数 (f_a)、极化曲线法和交流阻抗法的缓蚀率计算公式为:

$$f_a = \frac{i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \exp\left[\frac{(E_{\text{corr}}^0 - E_{\text{corr}})}{\beta_a}\right] \quad (2)$$

$$f_c = \frac{i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \exp\left[\frac{(E_{\text{corr}} - E_{\text{corr}}^0)}{\beta_c}\right] \quad (3)$$

极化曲线法:

$$\eta = (i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}) / i_{\text{corr}}^0 \times 100\% \quad (4)$$

交流阻抗法:

$$\eta = (R_{ct} - R_{ct}^0) / R_{ct} \times 100\% \quad (5)$$

式中: E_{corr}^0 表示未添加缓蚀剂时腐蚀电位; E_{corr} 表示添加缓蚀剂时腐蚀电位; i_{corr}^0 表示未添加缓蚀剂时电极腐蚀电流密度; i_{corr} 表示添加缓蚀剂时电极腐蚀电流密度; R_{ct}^0 表示空白溶液中的电荷转移电阻; R_{ct} 表示添加缓蚀剂后相应的电荷转移电阻。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀剂配方的筛选

实验研究了 40 °C 下, 介质为 pH=4, 0.3 mol/L NaCl 溶液中, 香草醛 (C₈H₈O₃)、碘化钾 (KI)、硫脲 (TU)、多聚磷酸钠 (SPP) 等 4 种缓蚀剂的缓蚀性能, 结果见表 1。

表 1 40 °C 不同缓蚀剂在 pH=4, 0.3 mol/L NaCl 介质中的缓蚀率

Table 1 The inhibition efficiency of different corrosion inhibitors in 0.3 mol/L NaCl solution pH=4 at 40 °C

Inhibitor	C/(mg·L ⁻¹)	η/%
C ₈ H ₈ O ₃	100	5.51
KI	100	16.10
TU	100	28.89
SPP	100	73.44

由表 1 可以看出, 上述缓蚀剂中, 多聚磷酸钠缓蚀效果最好, 可以达到 73.44%, 硫脲、碘化钾均有一定的缓蚀效果, 因此考虑将多聚磷酸钠作为主剂, 与硫脲、碘化钾进行复配查看其缓蚀效果。另外据文献报道, 醛类与多聚磷酸钠复配后对锌的缓蚀效果也较好^[16], 因此也将香草醛作为助剂与多聚磷酸钠进行复配, 复配结果见表 2。

表 2 40 °C 不同复配缓蚀剂在 pH=4, 0.3 mol/L NaCl 介质中的缓蚀率

Table 2 The inhibition efficiency of different corrosion inhibitors in 0.3 mol/L NaCl solution pH=4 at 40 °C

Inhibitor	C/(mg·L ⁻¹)	Quality ratio	η/%
SPP : C ₈ H ₈ O ₃	100	1 : 1	82.28
SPP : KI	100	1 : 1	82.37
SPP : TU	100	1 : 1	85.66

由表 2 可以看出, 多聚磷酸钠与香草醛、碘化

钾、硫脲按质量比 1 : 1 复配后, 均有良好的缓蚀效果, 缓蚀率可达到 80% 以上。因此决定将多聚磷酸钠分别与三种助剂按不同质量配比进行复配查看其效果, 实验温度为 40 °C, 总质量浓度为 100 mg·L⁻¹, 复配结果如图 1 所示。

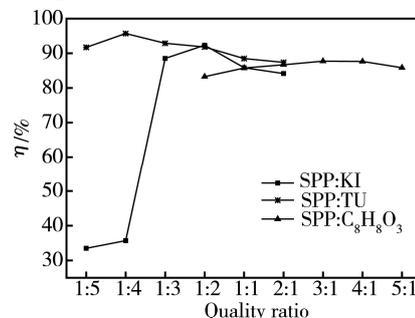


图 1 多聚磷酸钠与三种助剂复配缓蚀率随质量比不同的变化情况

Fig.1 The variation of the inhibition efficiency of sodium polyphosphate and three assistants with their different quality ratios

由图 1 可以看出, 多聚磷酸钠与碘化钾复配缓蚀剂, 随多聚磷酸钠含量的增多, 其缓蚀率呈现先缓慢增大, 然后陡然增大, 再继续增大达到最高后, 继而缓慢降低的趋势。在碘化钾过多, 多聚磷酸钠与碘化钾质量比为 1 : 5 和 1 : 4 时, 缓蚀率较低, 仅为 35% 左右; 在质量比为 1 : 2 时, 缓蚀率最高, 达到 92.31%; 在质量比 1 : 3 至 2 : 1 范围内, 缓蚀率为 84.15%~92.31%。多聚磷酸钠与硫脲复配缓蚀剂, 其缓蚀率随多聚磷酸钠含量的增多, 先缓慢升高至最大, 然后缓慢下降, 在质量比为 1 : 4 时缓蚀率达到最高, 为 95.70%; 在质量比 1 : 5 至 1 : 2 范围内, 复配缓蚀率均在 90% 以上, 因此应用时在此范围内选择均可。多聚磷酸钠与香草醛复配缓蚀剂, 随多聚磷酸钠含量增多, 其缓蚀率先缓慢升高然后下降, 在质量比为 3 : 1 时, 缓蚀率最高, 为 87.73%, 但是缓蚀率最高与最低差值仅为 3%, 说明香草醛含量变化对其复配缓蚀率影响不大。三者相比, 多聚磷酸钠与硫脲、香草醛复配时, 复配缓蚀率变化趋势相似, 无论升高还是降低都较为平稳, 不存在大幅度变化情况。另外, 在上述质量配比条件下, 多聚磷酸钠与硫脲复配效果最好, 复配缓蚀率总是高于其他两种复配的缓蚀率。

2.2 极化曲线测试结果

为了研究缓蚀剂在腐蚀介质中对锌片的缓蚀机理以及缓蚀剂所属的类型, 40 °C 下对锌片在多聚磷酸钠、三种最佳配比的复配缓蚀剂溶液中进行

了极化曲线测试, 所得极化曲线如图 2 所示。拟合得到的电化学参数见表 3。

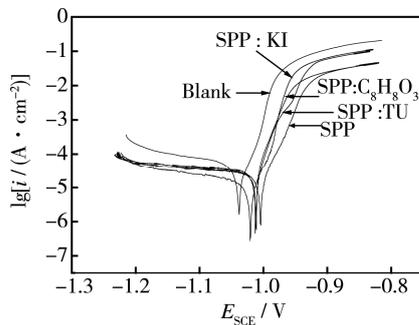


图 2 40 °C 时锌在添加不同缓蚀剂溶液中的极化曲线
Fig.2 Polarization curves of zinc in 0.3 mol/L NaCl solution pH=4 with various concentrations of inhibitors at 40 °C

由图 2 可知, 对于锌的腐蚀, 在空白溶液中阴极反应主要是析氢反应和氧气的还原反应^[17]。从图 2 可以看出, 从 -1.15~-1.2 V 极化电位区间内, 为析氢反应。在极化过程中, 溶液变为碱性, 在 -1.08~-1.15 V 极化电位区间, 为氧气的还原过程,

出现较为明显的电流平台, 说明氧气达到极限扩散, 为腐蚀的速度控制步骤。阳极极化曲线在 -0.98~-1.02 V 为锌的活性溶解区, 在 -0.83~-1.02 V 出现了一个“钝化区”。添加缓蚀剂后, 阴极氧气还原过程出现的电流平台更为明显, 但是腐蚀电流密度却明显下降, 说明缓蚀剂的加入能够在锌表面成膜, 进而有效抑制氧气的扩散速度。添加多聚磷酸钠缓蚀剂的阳极极化曲线, 活性溶解区变化趋势与空白一致, 但是“钝化区”腐蚀电流密度与空白相比有明显下降。三种最佳配比的复配缓蚀剂活性溶解区与空白相比有小的变化, 说明在活性溶解区应该发生了与空白不同的反应, “钝化区”腐蚀电流密度也有明显下降。在极化曲线外推法中, 一般同时使用阳极和阴极曲线推算腐蚀电流密度, 但是当电极行为偏离 Tafel 行为时, 便只使用阳极或者阴极曲线推算。从图 2 可以看出, 由于钝化, 锌的阳极极化曲线偏离 Tafel 行为, 故文中腐蚀电流密度只由阴极极化曲线外推而来^[18-19]。

表 3 40 °C 时锌片在不同缓蚀剂溶液中的极化曲线拟合参数

Table 3 Electrochemical data obtained from the potentiodynamic curves carried out on zinc in 0.3 mol/L NaCl solution pH=4 with various concentrations of inhibitors at 40 °C

Inhibitor	OCP (vs.SCE)/V	E_{corr} (vs.SCE)/V	$b_c/$ (mV·dec ⁻¹)	$b_a/$ (mV·dec ⁻¹)	$i_{corr}/$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	f_a	f_c	$\eta/\%$
Blank	-1.035	-1.038	389.84	331.40	37.05			
SPP	-1.023	-1.005	424.95	351.37	10.97	0.2926	0.3002	70.39
SPP:C ₈ H ₈ O ₃	-1.018	-1.011	347.66	338.55	7.20	0.1925	0.1962	80.57
SPP:KI	-1.025	-1.021	453.39	354.24	6.05	0.1623	0.1646	83.67
SPP:TU	-1.029	-1.013	411.08	312.09	5.06	0.1355	0.1379	86.34

从表 3 可以看出, 40 °C 下, 与空白相比, 添加缓蚀剂后锌的腐蚀电位有了一定正移, 正移最大的多聚磷酸钠为 33 mV, 三种复配缓蚀剂正移 20 mV 左右。空白溶液的腐蚀电流密度为 37.05 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 添加多聚磷酸钠后, 其腐蚀电流密度降至 10.97 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 多聚磷酸钠与香草醛、碘化钾、硫脲复配的腐蚀电流密度均降到了 6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右, 说明缓蚀剂有效抑制了锌的腐蚀。对比多聚磷酸钠和三种多聚磷酸钠复配缓蚀剂的阳极反应作用系数 f_a 和阴极反应作用系数 f_c 可以看出, 两者都小于 1, 而且阴、阳极作用系数基本相等, 因此可以判定多聚磷酸钠以及多聚磷酸钠复配缓蚀剂属于混合抑制型缓蚀剂^[20]。同时抑制电极反应的阴极反应和阳极反应, 而且抑制程度基本是一样的。极化曲线拟合得到的缓蚀率与质量损失结果一致, 多聚磷

酸钠与硫脲复配效果最好, 与碘化钾复配次之, 与香草醛复配第三。

2.3 交流阻抗测试结果

为了进一步研究缓蚀剂在腐蚀介质中对锌的缓蚀机理, 40 °C 下对锌在含有多聚磷酸钠、三种最佳配比复配缓蚀剂的溶液进行了交流阻抗测试, 所得图谱如图 3 所示, 拟合电化学阻抗谱所用到的等效电路如图 4 所示, 拟合得到的电化学参数见表 4。

图 4a 为锌在空白溶液和多聚磷酸钠与碘化钾复配缓蚀剂溶液中的等效电路; 图 4b 为锌电极在含有多聚磷酸钠、多聚磷酸钠与香草醛复配、多聚磷酸钠与硫脲复配缓蚀剂溶液中的等效电路^[21-25]。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_f

组成；CPE₂由双电层电容 C_d和弥散指数 n_d组成；R_L是电感过程引起的等效电阻；L是电感。

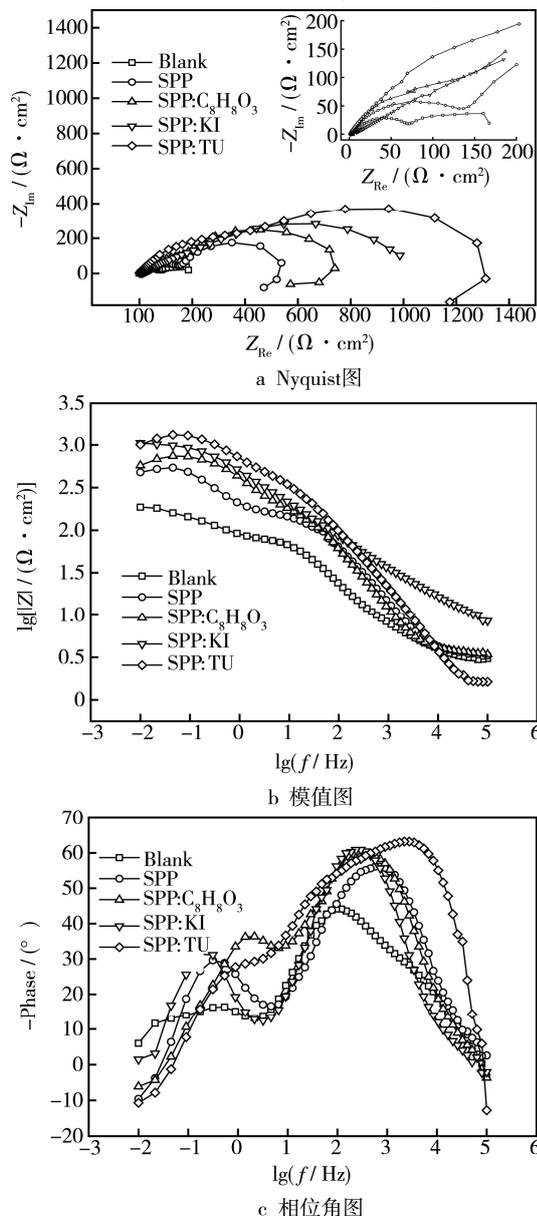


图3 40 °C时锌在不同缓蚀剂溶液中的电化学阻抗图
Fig.3 EIS of zinc in 0.3 mol/L NaCl solution pH=4 with various concentrations of inhibitors at 40 °C

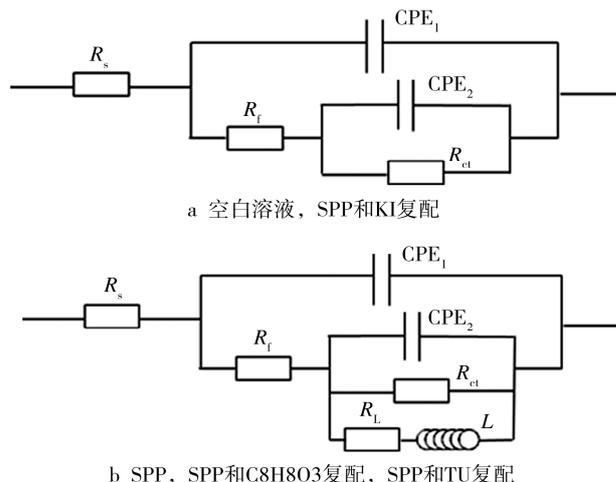


图4 用于拟合电化学阻抗谱的等效电路
Fig.4 Equivalent circuit models of EIS

由图3中的Nyquist图可以看出，空白和添加缓蚀剂的Nyquist图均表现为2个可以分辨的容抗弧，且多聚磷酸钠、多聚磷酸钠与香草醛、多聚磷酸钠与硫脲复配缓蚀剂的低频区均出现了感抗，因为这部分的阻抗虚部小于0，反应了体系中有吸附成分的缓蚀剂存在^[26-28]。由图3中的模值图可以发现，添加缓蚀剂后，高频区的模值无明显变化，说明溶液电阻变化不大，低频区的模值则显著增大，说明电荷转移电阻明显增加。从图3的相位角图可以看出，无论是空白还是添加缓蚀剂，相位角峰分成了明显的2个峰，显示了容易区分的2个时间常数，说明形成了可测量的强韧吸附膜。

从表4可以看出，空白溶液中的R_{ct}仅为99.02 Ω·cm²，添加缓蚀剂后，R_{ct}明显变大，增大幅度最小的多聚磷酸钠达到了458.70 Ω·cm²，效果最好的多聚磷酸钠与硫脲复配缓蚀剂的R_{ct}达到了1056 Ω·cm²。R_{ct}反应了金属在离子化过程中所受到的阻力大小，说明锌的腐蚀速率显著减小，缓蚀剂有效抑制了锌的腐蚀。双电层电容和膜电容的值均发生

表4 40 °C时锌在不同缓蚀剂溶液中的电化学阻抗谱拟合数据

Table 4 Electrochemical parameters fitted from EIS of zinc in 0.3 mol/L NaCl solution pH=4 with various concentrations of inhibitors at 40 °C

Inhibitor	R _s /(Ω·cm ²)	C _d (n _d)/(μF·cm ⁻²)	R _{ct} /(Ω·cm)	C _f (n _f)/(μF·cm ⁻²)	R _f /(Ω·cm ²)	R _L /(Ω·cm ²)	L/(H·cm ⁻²)	η/%
Blank	3.33	16850(0.79)	99.02	533.41(0.66)	93.58			
SPP	3.30	2396.80(0.82)	458.70	81.17(0.79)	147.10	514.30	9465	78.41
SPP:C ₈ H ₈ O ₃	3.42	589.37(0.84)	609.60	73.47(0.81)	160.90	1200	15441	83.76
SPP:KI	5.39	340.11(0.48)	903.20	69.29(0.50)	259.91			89.03
SPP:TU	1.32	312.92(0.76)	1056	60.63(0.78)	308.80	1175	19739	90.62

明显的下降,说明缓蚀剂可以在锌表面成膜,使得腐蚀过程的阳极反应和阴极反应都难于进行,从而起到缓蚀作用。拟合得到的缓蚀率变化趋势与失重法、极化曲线法结果一致。

3 结论

1) 静态失重法结果表明,单组分缓蚀剂中多聚磷酸钠对锌在 pH=4, 0.3 mol/L NaCl 溶液中的腐蚀有较好的缓蚀效果,缓蚀率为 73.44%。多聚磷酸钠与香草醛、碘化钾、硫脲复配有良好的协同缓蚀效应,且其最佳质量配比分别为 3:1, 1:2, 1:4。

2) 极化曲线测试结果表明,多聚磷酸钠以及多聚磷酸钠复配缓蚀剂的加入能明显抑制锌在 pH=4, 0.3 mol/L NaCl 溶液中的腐蚀,对电极反应的阴极反应和阳极反应都有较明显的抑制作用,而且抑制程度基本一样,属于混合抑制型缓蚀剂。

3) 电化学阻抗测试结果表明,多聚磷酸钠以及多聚磷酸钠复配缓蚀剂均能够在锌表面形成一层保护膜,从而抑制锌的腐蚀。

参考文献:

- [1] BHATTI N, STREETS D G, FOELL W K. Acid Rain in Asia[J]. *J Environ Manage*, 1992, 16(4): 541—562.
- [2] EI-MAHDY G A. Advanced Laboratory Study on the Atmospheric Corrosion of Zinc under Thin Electrolyte Layers[J]. *Corrosion*, 2003, 59(6): 505—510.
- [3] COLE I S, GANTHER W D, FURMAN S A, et al. Pitting of Zinc: Observations on Atmospheric Corrosion in Tropical Countries[J]. *Corros Sci*, 2010, 52(3): 848—858.
- [4] 刘雨薇, 王振尧, 吕旺燕, 等. 模拟酸雨大气环境中 Cl⁻ 浓度对镀锌钢腐蚀行为的影响[J]. *装备环境工程*, 2015, 12(4): 22—26.
LIU Yu-wei, WANG Zhen-yao, LYU Wang-yan, et al. Effects of Cl⁻ Concentration on Corrosion Behavior of Hot-dip Galvanized Steel in Simulated Acid Rain Atmospheric Environment[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2015, 12(4): 22—26.
- [5] 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.
- [6] ALMEIDA E. Atmospheric Corrosion of Zinc Part I: Rural and Urban Atmospheres[J]. *British Corrosion Journal*, 2000, 35(4): 284—288.
- [7] ALMEIDA E, MORCILLO M, ROSALES B. Atmospheric Corrosion of Zinc Part 2: Marine Atmospheres[J]. *British Corrosion Journal*, 2000, 35(4): 289—296.
- [8] ODNEVALL I, LEYGRAF C. The Formation of Zn₄Cl₂(OH)₄SO₄ · 5H₂O in an Urban and an Industrial Atmosphere[J]. *Corrosion Science*, 1994, 36(9): 1551—1559.
- [9] ODNEVALL I, LEYGRAF C. Formation of NaZn₄Cl(OH)₆SO₄ · 6H₂O in a Marine Atmosphere[J]. *Corrosion Science*, 1993, 34(8): 1213—1229.
- [10] LIU S, SUN H, SUN L, et al. Effects of pH and Cl⁻ Concentration on Corrosion Behavior of the Galvanized Steel in Simulated Rust Layer Solution[J]. *Corrosion Science*, 2012, 65(12): 520—527.
- [11] THOMAS S, BIRBILIS N, VENKATRAMAN M S, et al. Corrosion of Zinc as a Function of pH[J]. *Circulation Research*, 2000, 87(2): 160—166.
- [12] AZMAT N S, RALSTON K D, MIDDLE B C, et al. Corrosion of Zn under Acidified Marine Droplets[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(4): 1604—1615.
- [13] 钟西舟, 王振尧, 刘艳洁, 等. 镀锌钢在模拟海洋大气环境下的腐蚀行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2015, 35(2): 151—155.
ZHONG Xi-zhou, WANG Zhen-yao, LIU Yan-jie, et al. Corrosion Behavior of Galvanized Steel in Simulated Ocean Atmosphere[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2015, 35(2): 151—155.
- [14] 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.
- [15] QU Q, YAN C, WAN Y, et al. Effects of NaCl and SO₂ on the Initial Atmospheric Corrosion of Zinc[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44(12): 2789—2803.
- [16] 任晓英. 土酸介质中锌缓蚀剂的研制[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2010.
REN Xiao-ying. Studies on the Inhibitor of Zinc in Mud Acid Solution[D]. Dalian: Liaoning Normal University, 2010.
- [17] 郑利云. 锌及碳钢镀锌层在模拟大气环境中失效过程的电化学研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
ZHENG Li-yun. The Electrochemical Research of Zinc and Carbon Steel Galvanized Zinc Layer in Simulated Atmospheric Environment[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.
- [18] 柳松, 钟燕, 蒋荣英, 等. 苯并三氮唑和磷酸钠对锌的协同缓蚀[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2011, 39(1): 36—41.
LIU Song, ZHONG Yan, JIANG Rong-ying, et al. Synergistic Inhibition of Zinc Corrosion by Benzotriazole in Combination with Sodium Phosphate[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2011, 39(1): 36—41.
- [19] LIU S, ZHONG Y, JIANG R, et al. Corrosion Inhibition

- of Zinc in Tetra-n-Butylammonium Bromide Aerated Aqueous Solution by Benzotriazole and Na₃PO₄[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(2): 746—759.
- [20] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 2008: 195—203.
CAO Chu-nan. Principles of Electrochemistry of corrosion[M]. The third edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 195—203.
- [21] HAMLAOUI Y, PEDRAZA F, TIFOUTI L. Corrosion Monitoring of Galvanised Coatings Through Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(6): 1558—1566.
- [22] HAMLAOUI Y, TIFOUTI L, PEDRAZA F. Corrosion Behavior of Molybdate-Phosphate-Silicate Coatings on Galvanized Steel[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(10): 2455—2462.
- [23] RAHSEPAR M, BAHROLOLOOM M E. Corrosion Study of Ni/Zn Compositionally Modulated Multilayer Coatings Using Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(11): 2537—2543.
- [24] ROSALBINO F, ANGELINI E, MACCIÒ D, et al. Application of EIS to Assess the Effect of Rare Earths Small Addition on the Corrosion Behaviour of Zn-5% Al (Galvan) Alloy in Neutral Aerated Sodium Chloride Solution [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(4): 1204—1209.
- [25] 任元明. 复配阻垢缓蚀剂的研制及其性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
REN Yuan-ming. Preparation and Evaluation of New Compound Scale Corrosion Inhibitor[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015.
- [26] 李向红. 嘧啶衍生物对冷轧钢在 HCl 和 H₂SO₄ 介质中的缓蚀性能及机理研究[D]. 昆明: 云南大学, 2015.
LI Xiang-hong. Inhibition Effect and Mechanism of Pyrimidine Derivatives on the Corrosion of Cold Rolled Steel in HCl and H₂SO₄ Solutions[D]. Kunming: Yunnan University, 2015.
- [27] 朱凤民. 槐糖脂在饱和 CO₂ 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 CO₂[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [28] 王彬. 油气田用抑制 CO₂ 腐蚀的咪唑啉类缓蚀剂的缓蚀行为研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
WANG Bin. Study on Inhibition Performance of Imidazoline Derivative Inhibitor Against CO₂ Corrosion in Oil and Gas Field[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.