

## 热镀锌钢材在稀盐酸中的缓蚀和量子化学研究

鞠 虹<sup>1,2</sup>, 李 焰<sup>1</sup>

- (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 100039)

**摘 要:** 通过量子化学计算、质量损失测试、电化学测试和扫描电镜等研究烟酸、吡啶和小檗碱等杂环化合物对热镀锌钢材在盐酸介质中的缓蚀作用。量子化学计算结果表明, 3 种化合物均具有多个吸附活性中心, 且其前线轨道与镀层表面锌原子的前线轨道能够相互作用, 因而使得杂环化合物分子可通过在镀层钢材表面形成吸附膜而阻止热镀锌钢材在盐酸介质中的溶解。质量损失和电化学测试结果表明: 3 种化合物在盐酸介质中对热镀锌钢材均具有良好的缓蚀作用, 最高缓蚀效率可达 99% 以上; 其中小檗碱的缓蚀效果最好, 在浓度为  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 时缓蚀效率就已达到 80% 以上; 3 种化合物均通过单分子层化学吸附方式吸附在镀层表面, 从而起到保护作用, 是热镀锌钢材酸洗过程的环境友好型缓蚀剂。

**关键词:** 热镀锌钢材; 缓蚀剂; 量子化学计算; 电化学测试

中图分类号: TG 174.42

文献标识码: A

## Corrosion inhibition and quantum chemistry studies of hot dip galvanized steels in diluted HCl solutions

JU Hong<sup>1,2</sup>, LI Yan<sup>1</sup>

- (1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;  
2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** The inhibition effect of nicotinic acid, acridine and berberine on the hot dip galvanized steel in HCl solution was investigated by quantum chemistry calculation, mass loss test, electrochemical measurement, and scanning electron microscopy. Quantum chemistry calculation results show that these heterocyclic compounds have planar structure with a number of active centers, and their frontier orbitals can interact with those of Zn atom on the surface of coatings. Thus they might form an adsorption barrier film on the coating surface to decrease the corrosion rate of zinc. Mass loss test and electrochemical measurement results indicate that these compounds can perform good inhibition for the zinc coating in HCl solution, and the highest inhibition efficiency is up to 99%. Among them, berberine shows the best performance with inhibition efficiency up to 80% when at a relatively low concentration of  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L. These compounds can be adsorbed on the coating surface by chemical adsorption with single molecular layer to protect it. Therefore, nicotinic acid, acridine, and berberine are effective and environmental friendly corrosion inhibitors for galvanized steel in HCl solutions.

**Key words:** galvanized steel; inhibitor; quantum chemistry calculation; electrochemical measurement

热镀锌钢材具有良好的防蚀、变形性能和均匀光滑的外观, 已被广泛应用于建筑、汽车、家电和城市基础设施建设等各个领域<sup>[1]</sup>。在彩瓦厂和钢结构厂的

涂装前处理生产线上, 经常会使用酸液清洗热镀锌钢板表面的氧化膜和锈斑, 以提高镀层表面与有机涂料之间的结合力。然而, 如果不能在清洗液中添加合适

的缓蚀剂,将很难控制镀层的溶解速度和酸液的消耗量。因此,研究和开发热浸镀锌钢材的缓蚀和清洗剂具有较重要的实际意义。

国家标准关于金属及合金腐蚀产物的清除方法中,没有对热浸镀锌钢材腐蚀产物的化学和电解清除做出规定。不过有报道<sup>[2]</sup>称:可用高浓度的铬酸溶液去除热浸镀锌板表面的腐蚀产物。由于铬酸对人体和环境有剧烈的毒害作用,因此找到一种有效且环境友好的镀层腐蚀产物去除方法具有十分重要的价值。

热镀锌镀层的腐蚀产物主要有氧化物、氢氧化物、碱式碳酸盐、碱式氯化物等<sup>[1,3]</sup>。可采用合适浓度的盐酸溶液将腐蚀产物溶解,同时选择有缓蚀作用的物质添加到酸洗液中,在去除氧化膜和腐蚀产物的同时,保护镀层和钢材基体不受腐蚀。因此,本文作者研究了热镀锌钢材在稀盐酸中的缓蚀行为,并通过量子化学计算、质量损失测试、电化学测试和扫描电镜等筛选出3种有效的环境友好型缓蚀剂。

## 1 实验

### 1.1 量子化学计算

3种杂环化合物的分子构型由GaussView 3.0绘制完成,量子化学计算软件为Gaussian03,采用密度泛函B3LYP方法在6-311G基函数<sup>[4-5]</sup>下进行优化计算,得到最优化空间构型及相关量子化学参数。

### 1.2 试剂

烟酸从惠兴生化试剂有限公司购买,纯度为99%;吡啶从Sigma-Aldrich公司购买,纯度为98%;小檗碱由某制药有限公司提供,纯度为大于99%;盐酸为分析纯的浓盐酸(37%)。

### 1.3 试样准备

实验所用样品为市售热镀锌钢板,钢材基体为低碳钢;钢板厚2.0 mm,镀层厚10~12 μm。质量损失实验所用试样的尺寸为5.2 cm×5.2 cm,经脱脂、清洗、干燥和称量后,用环氧树脂密封切边,使钢板两侧暴露的工作面均为5.0 cm×5.0 cm。电化学测试所用试样的尺寸为1.5 cm×1.5 cm,经脱脂、清洗、干燥和环氧封装后,工作电极的暴露面积为1.0 cm×1.0 cm,经超声波清洗、干燥后备用。

### 1.4 开路电位测试

使用高阻万用表监测热镀锌钢板在不同浓度盐酸

溶液中的腐蚀电位(OCP)随时间的变化。工作电极为热镀锌钢板,饱和甘汞电极为参比电极。盐酸溶液浓度分别为0.10、0.20、0.50、1.00、1.50和2.00 mol/L。

### 1.5 质量损失实验

质量损失实验参照国家标准GB10124—88执行。盐酸溶液的浓度以及浸泡时间根据OCP测试确定;杂环化合物的使用浓度范围为 $1.0\times 10^{-5}$ ~ $1.0\times 10^{-2}$  mol/L。实验完毕后取出试样,经流水冲洗、无水乙醇脱水、环氧镶嵌去除、丙酮清洗、吹干后称量。缓蚀效率 $E$ 可根据 $E=(m_0-m_i)/m_0\times 100\%$ 计算,其中 $m_i$ 为加入缓蚀剂后的质量损失; $m_0$ 为空白底液中的质量损失。

### 1.6 电化学测试

电化学测试采用EG&G Parstat 2273电化学测试系统在室温下进行。实验采用三电极体系,热镀锌钢板为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为对电极。当开路电位稳定后进行阻抗测试,扰动电位为10 mV,频率范围95 kHz~0.050 Hz。缓蚀效率( $E$ )的计算公式为

$$E=(R_{p,i}-R_{p,0})/R_{p,i}\times 100\%$$

式中 $R_{p,i}$ 为加入缓蚀剂后的极化电阻; $R_{p,0}$ 为空白底液中的极化电阻。

### 1.7 扫描电镜分析

以KYKY-2800B扫描电镜观察热镀锌钢板试样分别浸入空白底液和含 $1.0\times 10^{-3}$  mol/L缓蚀剂的酸液中0.5 h后的表面形貌,加速电压为25 kV。

## 2 实验结果

### 2.1 利用量子化学计算方法筛选缓蚀剂

#### 2.1.1 目标化合物的分子结构

烟酸是维生素B<sub>5</sub>的主要成分,其分子结构如图1(a)所示,其分子结构中含有苯杂环以及羧基等官能团,由于电子的共轭作用而形成 $\pi$ 键;吡啶是广谱抗生素的主要成分,其分子结构如图1(b)所示,分子结构中含有萘杂环,由于电子的共轭作用而形成大 $\pi$ 键;小檗碱又称黄连素,是从黄檗、黄连、三颗针等植物中提取出来的生物碱,其分子结构如图1(c)所示,分子结构中具有两个稠并的异喹啉环。这3种杂环化合物均易溶于水,也具备与金属表面相互作用的条件;

而且无毒无害, 价格便宜, 提取工艺成熟、简单, 符合环境友好型缓蚀剂发展的需求。

图 2 所示为这 3 种化合物经计算得到的优化结构。由图可知: 烟酸和吡啶分子具有平面结构; 小檗碱分子也几乎成平面结构。由于有机分子以与金属表面成  $0^\circ$  二面角的方式吸附在其表面时将达到最大的吸附面积和具有较低的活化能, 而这 3 种缓蚀剂分子很可能

以平面方式吸附在镀层表面以阻止其腐蚀。

### 2.1.2 目标化合物的 Mulliken 电荷布居数分布

3 种杂环化合物的 Mulliken 电荷布居数分布见图 3。由图可知, 3 种缓蚀剂分子中的负电荷均主要集中在氧原子或氮原子上, 使得这些位置有可能形成吸附的活性中心。烟酸的一个主要官能团——羧基, 具有吸电子能力, 能够吸引苯环上的电子, 氧原子应带有

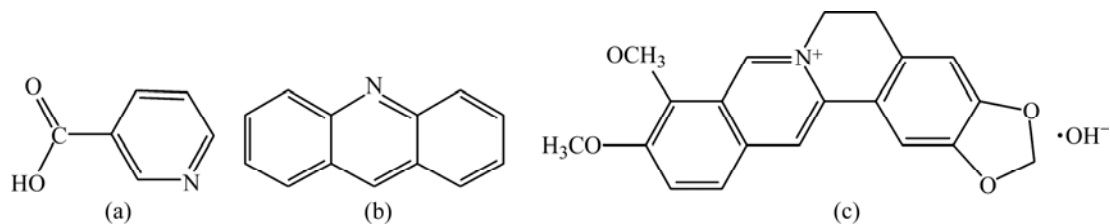


图 1 3 种杂环化合物的分子结构

Fig.1 Molecular structures of target heterocyclic: (a) Nicotinic acid; (b) Acridine; (c) Berberine

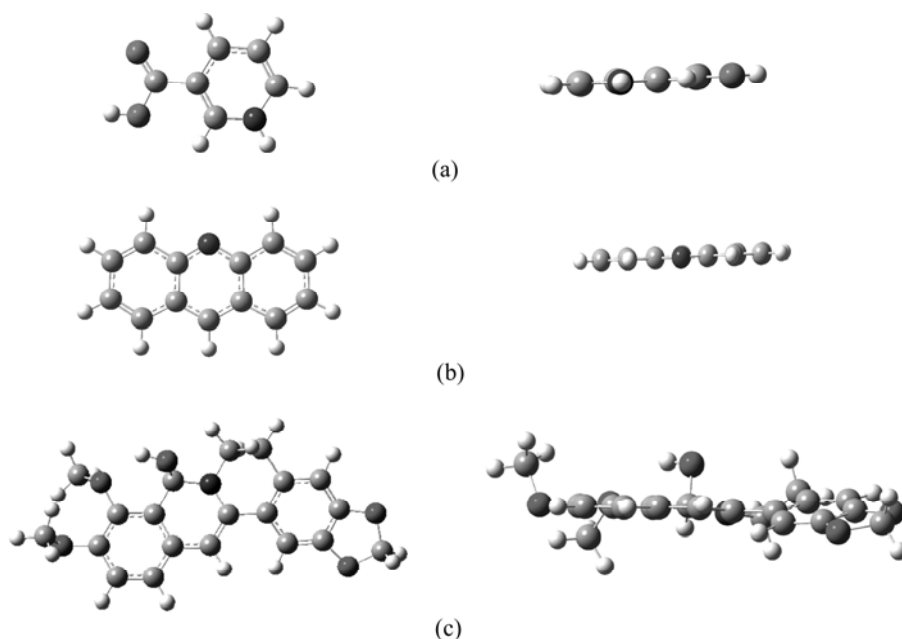


图 2 3 种杂环化合物的优化结构

Fig.2 Optimism geometries of three heterocyclic molecules (Left: top view; Right: front view): (a) Nicotinic acid; (b) Acridine; (c) Berberine

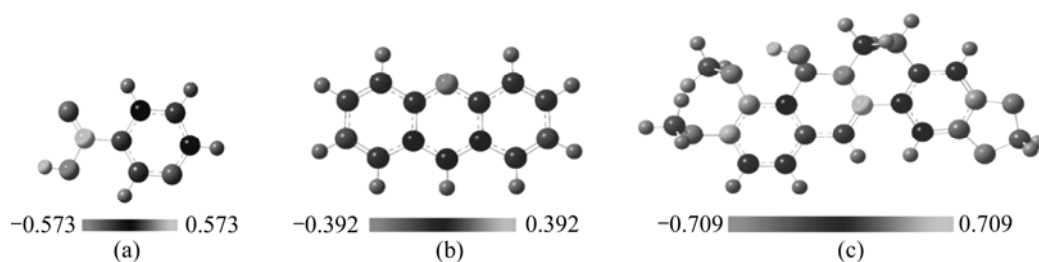


图 3 3 种杂环化合物的 Mulliken 电荷布居数分布

Fig.3 Mulliken charge population of nicotinic acid (a), acridine (b) and berberine (c)

较多负电荷, 由于共轭效应, 氮原子以及氮原子间位上的碳原子带有较多的负电荷; 吡啶的氮杂原子上带有最多的负电荷, 由于整个萘环内存在共轭  $\pi$  电子, 萘环周围也有部分电荷分布; 而在小檗碱中, 负电荷主要集中在氧原子和氮原子上。

### 2.1.3 目标化合物的前线轨道分布

前线轨道理论对预测缓蚀剂分子吸附中心与金属表面原子相互作用起到重要作用<sup>[6-7]</sup>, 因此本文作者计算了烟酸、吡啶和小檗碱的最高占据轨道 HOMO 以及最低空轨道 LUMO 的分布, 结果如图 4 所示。由图可知, 3 种杂环化合物的前线轨道主要集中在杂环周围, 均具有多吸附中心, 亦即能在镀层表面形成较强的吸附。

一般来说, 吸附型缓蚀剂吸附在金属表面时, 都应考虑物理吸附和化学吸附。物理吸附过程发生的条件是金属表面存在的电荷与溶液中的电荷相互吸引, 而化学吸附发生的条件是缓蚀剂分子与金属表面之间电子的共享和电荷的转移<sup>[8]</sup>。由于盐酸溶液中的氯离子有一定的水合作用, 它可以在金属表面形成“特性吸附”, 使金属表面带一定的负电荷<sup>[9]</sup>。质子化的缓蚀剂可以通过与金属表面带负电的氯离子相互作用而吸附在金属表面, 同时, 有机分子中富集负电荷的活性中心位置有可能通过向金属表面提供电子的方式同金属表面发生相互作用, 从而进一步牢固吸附在金属表面。

因此, 在缓蚀过程中可能同时存在物理吸附和化学吸附两种过程。

根据上述结果可知, 烟酸、吡啶和小檗碱分子具有多活性吸附中心, 可能以平面方式形成一层良好的吸附膜从而阻止酸液对镀层材料的腐蚀。本文作者随将利用质量损失、电化学测试以及表面微观形貌分析等方法, 验证这 3 种杂环化合物在盐酸介质中对热镀锌钢材的缓蚀作用。

## 2.2 热镀锌试样的 OCP 监测

为确定质量损失和电化学测试的实验条件, 本实验首先监测热镀锌钢材在不同浓度盐酸溶液中的开路电位—时间曲线, 结果如图 5 所示。图中曲线可分为 3 个区域: 第一个区域主要是镀层表面锌的溶解, 开路电位保持在  $-1.0$  V(vs SCE); 接着电位产生突跃, 铁与锌同时溶解; 随后, 电位稳定在  $-0.6 \sim -0.7$  V(vs SCE), 此区域主要是铁基体的溶解。根据 OCP 测试结果可确定质量损失实验中的最佳盐酸浓度为  $0.10$  mol/L, 控制时间为  $0.5$  h。

## 2.3 质量损失测试

室温下将热镀锌钢材试样浸入到含不同浓度杂环化合物的  $0.10$  mol/L 盐酸中  $0.5$  h 后, 其缓蚀效率数据列于表 1。由表 1 可以看出, 3 种杂环化合物对热镀锌

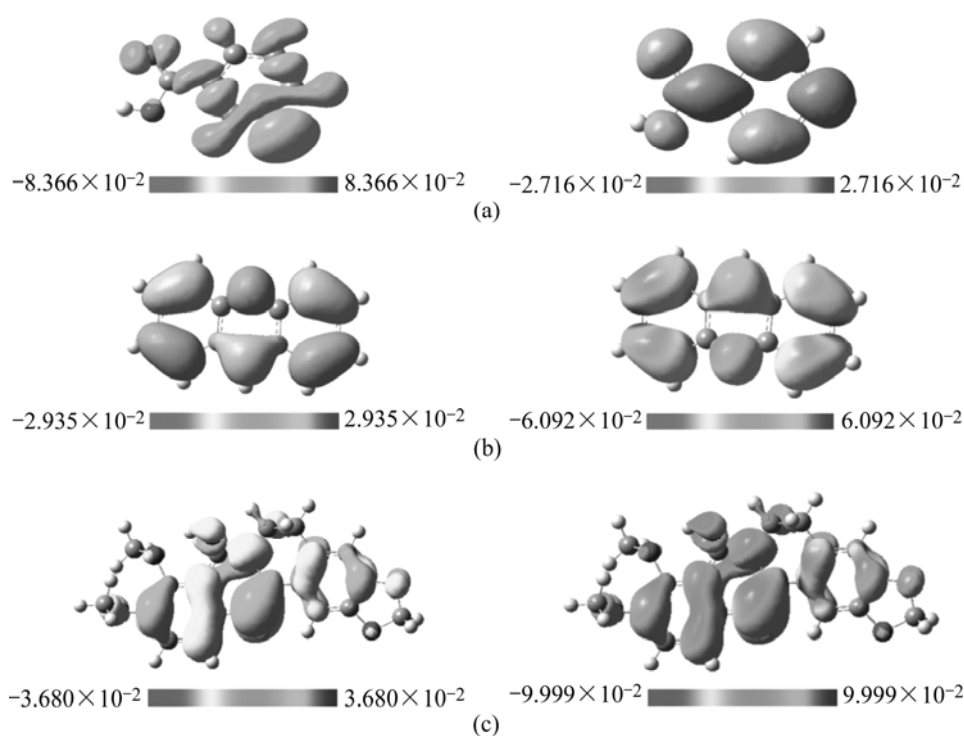


图 4 3 种杂环化合物的分子轨道分布

Fig.4 Population of molecular orbital (Left, HOMO; right, LUMO): (a) Nicotinic acid; (b) Acridine; (c) Berberine

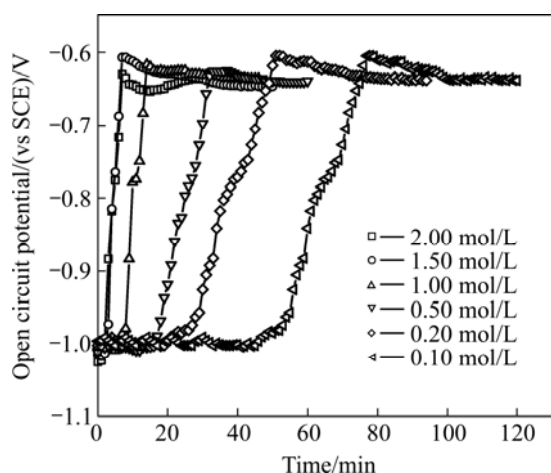


图 5 盐酸溶液中热镀锌镀层的开路电位随时间的变化

**Fig.5** Curves of open circuit potential vs time for hot dip galvanized coating in hydrochloric acid with different concentrations

表 1 热镀锌钢材在含不同浓度杂环化合物的 0.10 mol/L 盐酸中的缓蚀效率

**Table 1** Inhibition efficiency of 0.1 mol/L hydrochloric acid with addition of different contents of inhibitors

$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$E/\%$		
	Nicotinic acid	Acirdine	Berberine
$1.0\times 10^{-5}$	16.44	24.22	56.90
$1.0\times 10^{-4}$	77.86	69.55	80.67
$3.2\times 10^{-4}$	87.46	75.78	93.64
$1.0\times 10^{-3}$	92.47	84.36	97.12
$3.2\times 10^{-3}$	94.64	92.73	99.04
$1.0\times 10^{-2}$	96.74	99.30	99.40

镀层均有良好的缓蚀作用。烟酸浓度达到  $1.0\times 10^{-3}$  mol/L 时, 缓蚀效率即达到 92%; 而吡啶的最高缓蚀效率可达到 99% 以上; 小檗碱在 3 种缓蚀剂中对镀层的缓蚀效果最好, 添加浓度较低( $1.0\times 10^{-4}$  mol/L)时缓蚀效率就已达到 80% 以上。当缓蚀剂浓度高于  $1.0\times 10^{-3}$  mol/L 时, 随缓蚀剂浓度的增加, 缓蚀效率提高的幅度减小; 当缓蚀剂浓度达到  $1.0\times 10^{-2}$  mol/L 时, 各杂环化合物的缓蚀效率达到最高。

在含有  $1.0\times 10^{-3}$  mol/L 杂环化合物的 0.10 mol/L 盐酸中, 温度对缓蚀效率的影响结果如图 6 所示。不难发现, 随着温度的升高 3 种杂环化合物的缓蚀效率降低。这说明 3 种化合物通过吸附在镀层材料表面的方式来起到减缓腐蚀的作用。当温度升高, 杂环化合物分子的脱附加剧, 吸附在镀层材料表面的杂环化

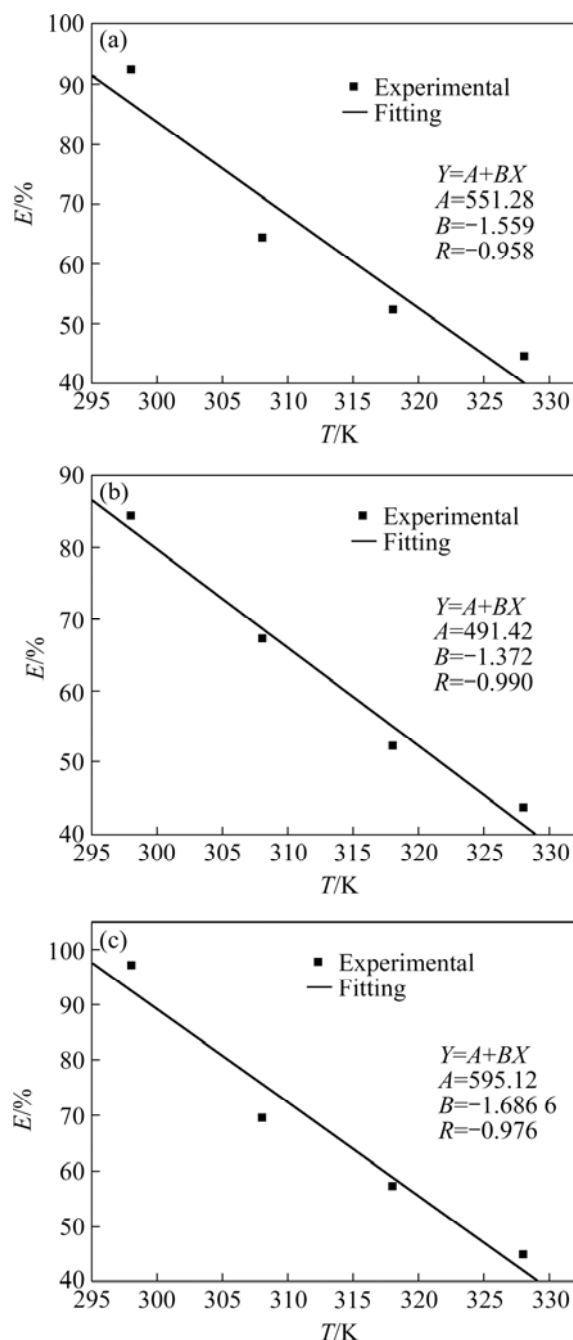


图 6 添加  $1.0\times 10^{-3}$  mol/L 缓蚀剂的 0.10 mol/L 盐酸中温度与缓蚀效率之间的关系

**Fig.6** Relationships between temperature and inhibition efficiency in 0.10 mol/L hydrochloric acid with addition of  $1.0\times 10^{-3}$  mol/L inhibitors: (a) Nicotinic acid; (b) Acridine; (c) Berberine

物分子减少, 缓蚀效率降低。

以上质量损失测试的实验结果表明, 烟酸、吡啶和小檗碱对盐酸介质中热镀锌钢材具有良好的缓蚀效果, 验证了量化计算预测的结果, 随后的电化学测试结果也证实这一点。

## 2.4 交流阻抗和线性极化测试

热镀锌钢材在含不同浓度杂环化合物的盐酸溶液中的电化学阻抗谱如图7所示。镀层的阻抗谱由高频区代表电荷转移过程的一个大容抗弧, 和低频区由覆盖在金属表面的杂环化合物吸、脱附过程造成的小感抗弧构成。由于热镀锌镀层表面基本由锌元素组成, 镀层在酸中的腐蚀可以看作均匀腐蚀, 其等效电路如图8所示。由图7可知, 极化电阻  $R_p$  随着缓蚀剂

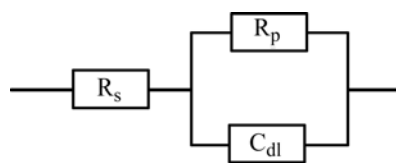


图8 热镀锌钢材在盐酸中腐蚀的等效电路图

Fig.8 Equivalent circuit for galvanized steels in HCl solution

浓度的增加而增大, 而双电层电容  $C_{dl}$  随着缓蚀剂浓度的增加而减小, 说明随着缓蚀剂浓度的升高热镀锌钢材在酸液中的腐蚀受到抑制。

由交流阻抗测试得到的电化学参数以及由此计算的缓蚀效率列于表2。对比表2和表1可发现, 由电化学测试和质量损失测试得到的缓蚀效率数据吻合得很好。随着缓蚀剂浓度的增加, 缓蚀效率逐渐提高, 并且3种杂环化合物在0.10 mol/L盐酸中对热镀锌镀层均具有良好的缓蚀作用。

电化学测试结果表明, 3种杂环化合物对热镀锌钢材有良好的缓蚀作用, 进一步验证量化计算的预测结果。

## 2.5 表面形貌的扫描电镜分析

热镀锌钢材浸入添加缓蚀剂的0.10 mol/L盐酸及空白底液0.5 h后的表面腐蚀形貌如图9所示。可以看出, 镀层表面在底液中发生了较为严重的腐蚀, 而将  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L的烟酸、吡啶或小檗碱添加到相同浓度的盐酸溶液中后, 镀层材料的腐蚀明显减少, 且表面无明显的锈点残留, 实现良好的缓蚀作用和清洗效果, 其中小檗碱对镀层的缓蚀、清洗效果最好。

## 3 讨论

### 3.1 杂环化合物的量子化学构效关系

由前线轨道理论可知: 最高占据轨道(HOMO)的能量越高, 原子核对HOMO轨道上电子的吸引力越弱, 这些电子越容易供出; 最低空轨道(LUMO)的能量越低, 越容易接受外界电子; 而HOMO与LUMO之间的能量差越小, 分子越容易参与成键。因此, 缓蚀剂分子的HOMO能量越高, HOMO与LUMO之间的能量差越小, 缓蚀剂与金属表面的键合越牢固, 缓蚀性能也越好<sup>[10-11]</sup>。迄今已有大量研究表明: 缓蚀效率随着缓蚀剂分子HOMO能量的提高, 以及HOMO与LUMO之间能量差的降低而增加。这说明缓蚀效率与分子轨道能量之间的确存在着定性、甚至半定量关

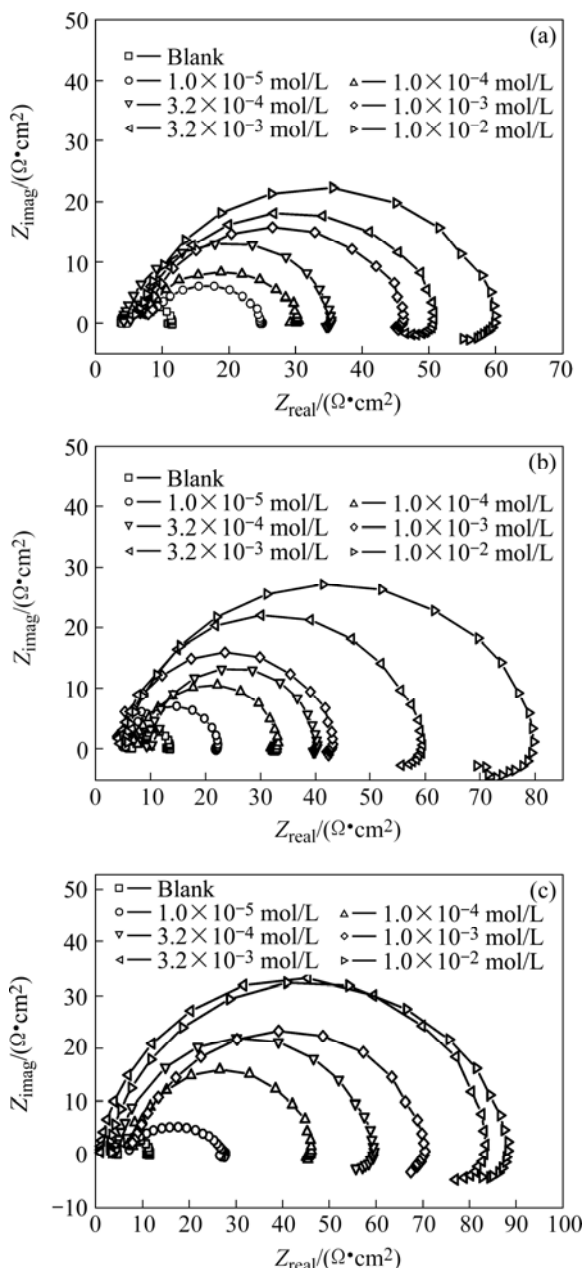


图7 0.10 mol/L盐酸中缓蚀剂浓度对热镀锌钢板阻抗谱的影响

Fig.7 Effects of inhibitors concentration on impedance response of galvanized steels in 0.10 mol/L hydrochloric acid: (a) Nicotinic acid; (b) Acridine; (c) Berberine

表 2 热镀锌钢材在添加缓蚀剂的 0.10 mol/L 盐酸及空白底液中腐蚀的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters for galvanized steels in free and inhibited 0.10 mol/L HCl solution

Inhibitor	$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\phi_{\text{corr}}(\text{vs SCE})/\text{mV}$	$R_p/\Omega$	$C_{\text{dl}}(\text{EIS})/\text{F}$	$E/\%$
Nicotinic acid	Blank	1 010	7.09	$3.62 \times 10^{-5}$	—
	$1.0 \times 10^{-6}$	1 010	14.3	$1.77 \times 10^{-5}$	59.0
	$1.0 \times 10^{-4}$	1 005	22.2	$1.30 \times 10^{-5}$	68.1
	$3.2 \times 10^{-4}$	993	29.2	$1.18 \times 10^{-5}$	75.7
	$1.0 \times 10^{-3}$	992	37.8	$9.93 \times 10^{-6}$	81.2
	$3.2 \times 10^{-3}$	991	43.2	$9.58 \times 10^{-6}$	83.6
	$1.0 \times 10^{-2}$	987	55.6	$8.10 \times 10^{-6}$	87.3
Acridine	Blank	1 005	7.10	$3.62 \times 10^{-5}$	—
	$1.0 \times 10^{-5}$	1 001	16.8	$2.01 \times 10^{-5}$	49.5
	$1.0 \times 10^{-4}$	999	26.3	$1.20 \times 10^{-5}$	68.9
	$3.2 \times 10^{-4}$	998	37.8	$1.14 \times 10^{-5}$	81.2
	$1.0 \times 10^{-3}$	999	43.3	$1.06 \times 10^{-5}$	83.6
	$3.2 \times 10^{-3}$	995	55.8	$8.11 \times 10^{-6}$	87.3
	$1.0 \times 10^{-2}$	988	73.8	$4.80 \times 10^{-6}$	90.4
Berberine	Blank	1 010	7.10	$3.62 \times 10^{-5}$	—
	$1.0 \times 10^{-5}$	1 010	17.1	$1.24 \times 10^{-5}$	58.4
	$1.0 \times 10^{-5}$	999	39.2	$1.04 \times 10^{-5}$	81.7
	$3.2 \times 10^{-5}$	995	55.3	$8.10 \times 10^{-6}$	87.2
	$1.0 \times 10^{-3}$	992	67.7	$5.22 \times 10^{-6}$	89.5
	$3.2 \times 10^{-3}$	991	80.6	$4.66 \times 10^{-6}$	91.2
	$1.0 \times 10^{-2}$	991	86.6	$3.95 \times 10^{-6}$	91.8

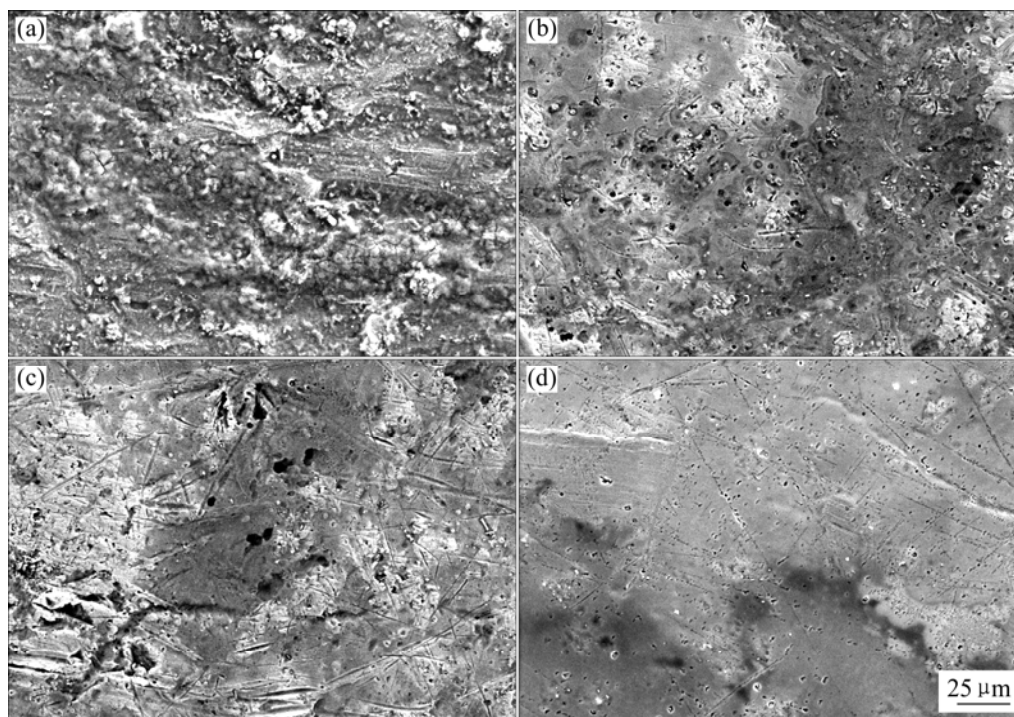
图 9 热镀锌钢板浸入添加  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 缓蚀剂的 0.10 mol/L 盐酸及空白底液 0.5 h 后的表面形貌Fig.9 Surface morphologies of galvanized steels immersed in 0.10 mol/L hydrochloric acid with and without  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L inhibitor for 0.5 h: (a) Blank; (b) Nicotinic acid; (c) Acridine; (d) Berberine

表3 使用 Gaussian03 软件计算的量化参数

Table 3 Quantum parameters obtained by Gaussian03

Heterocyclic compound	$\mu/D$	$E_{\text{HOMO}}/\text{Hartree}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{Hartree}$	$E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}/\text{Hartree}$	Total energy/(a.u.)
Nicotinic acid	3.90	-0.27	-0.08	0.19	436.83
Acirdine	2.14	-0.22	-0.08	0.14	555.55
Berberine	1.44	-0.18	-0.04	0.14	1 204.32

系。3种缓蚀剂的相关量子化学参数列于表3,对比文献[6, 11-13]可发现,这3种缓蚀剂均具有较小的HOMO-LUMO能量差,说明3种杂环化合物极易通过参与金属的成键反应而对金属起到缓蚀作用;因此,质量损失、电化学测试和扫描电镜分析结果均表明,烟酸、吡啶和小檗碱在稀盐酸中对热镀锌钢材具有良好的缓蚀作用。在3种杂环化合物中,小檗碱具有最高的HOMO轨道能量、最小的HOMO-LUMO能量差,且其轨道的总能量数值最大,这说明小檗碱最易与金属成键,且成键最牢固,因此其缓蚀效果最好。

众所周知,将热镀锌钢材浸入盐酸时锌将首先参与反应。因此,缓蚀剂能有效的保护镀层免受酸液的腐蚀的前提条件是它能够很好的抑制锌在酸液中的溶解。本文作者认为,3种杂环化合物的前线轨道可以同锌原子的前线轨道进行相互作用,从而吸附在金属表面起到保护镀层的作用。锌原子的电子层排布为 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ ,其4p空轨道可与杂环化合物的HOMO轨道形成配位键,被电子占满的4s轨道也可与杂环化合物的LUMO轨道相互作用形成反馈键;而杂环化合物分子中有前线轨道分布的区域是与锌原子相互作用的活性中心。有机杂环化合物分子与金属相互作用的研究已有过很多类似的报道<sup>[14-18]</sup>。从量化构效关系的角度可以推断:由于3种杂环化合物分子的前线轨道同镀层表面锌原子的前线轨道能够相互作用,使得缓蚀剂分子通过化学吸附的方式在镀层表面形成一层保护膜以阻止酸液对金属表面的腐蚀。

### 3.2 热浸镀锌钢材缓蚀作用的热力学机制

通过 Arrhenius<sup>[19]</sup>公式可计算得到表观吸附活化能 $E_a$ :

$$\lg R_{\text{corr}} = \lg A - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (1)$$

式中 $R_{\text{corr}}$ 为质量损失实验得到的腐蚀速率; $A$ 为Arrhenius常量; $R$ 为摩尔气体常数; $T$ 为绝对温度。计算得到3种杂环化合物的 $E_a$ 值分别为:烟酸,54.2 kJ/mol;吡啶,54.7 kJ/mol;小檗碱,55.3 kJ/mol。从这些数据可以推断:烟酸、吡啶和小檗碱分子均通过化学吸附<sup>[9]</sup>方式吸附在热镀锌钢材表面,验证量化

计算的推测。

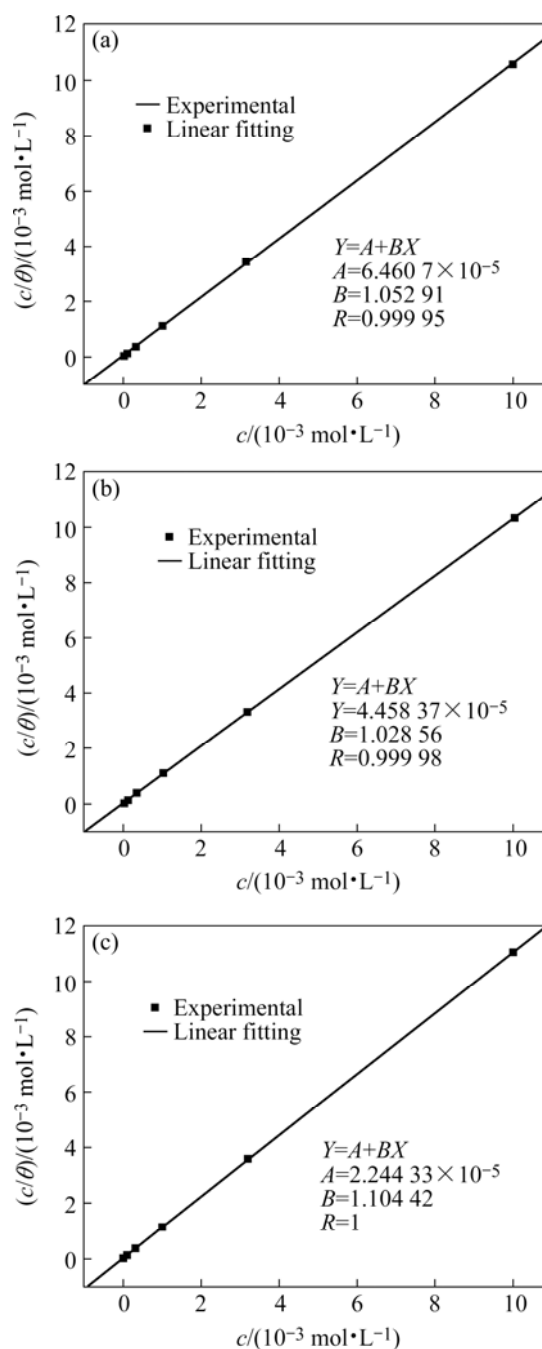


图10 3种杂环化合物对 Langmuir 等温式的拟合

Fig.10 Langmuir adsorption isotherm fitting for heterocyclic compounds: (a) Nicotinic acid; (b) Acirdine; (c) Berberine



杂环化合物吸附在镀层表面形成阻碍传质、传荷过程的保护膜, 以阻滞金属表面的腐蚀过程。随着杂环化合物浓度的提高, 吸附在镀层表面的缓蚀剂分子的数量也随之增加。因此, 用来表征金属表面被吸附的有机分子所占据分数的参数——表面相对覆盖度  $\theta$  可以按下式计算:

$$\theta = \frac{R_{p,i} - R_{p,o}}{R_{p,i}} \quad (2)$$

本文作者尝试将表面覆盖度  $\theta$  对各种吸附等温式<sup>[9]</sup>进行拟合, 包括: Temkin、Langmuir、Frumkin 和 Freundlich 等温式等。结果发现这 3 种杂环化合物在镀层材料表面的吸附遵从 Langmuir 吸附等温式, 见图 10。从这个结果可以推断烟酸、吡啶、小檗碱在镀层材料表面主要呈单分子层吸附, 吸附分子之间的相互作用力可以被忽略不计。

同时, 表征吸附分子与金属表面相互作用的标准吉布斯自由能可按下式计算得到:

$$k_{\text{ads}} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (3)$$

式中 55.5 为水分子的摩尔数;  $R$  为摩尔气体常数;  $k_{\text{ads}}$  为吸附过程的平衡常数;  $T$  取 298 K。计算得到 3 种杂环化合物在热镀锌镀层表面吸附的  $\Delta G^0$  数值为: 烟酸,  $-33.85$  kJ/mol; 吡啶,  $-34.77$  kJ/mol; 小檗碱,  $-36.47$  kJ/mol。标准吉布斯自由能数值表明, 烟酸、吡啶和小檗碱在镀层表面呈现很强的化学吸附<sup>[8, 20]</sup>特征。

因此, 质量损失和电化学测试的实验结果很好地验证量化计算的预测: 烟酸、吡啶和小檗碱等 3 种杂环化合物的前线轨道同镀层表面锌原子的前线轨道相互作用成键, 以化学吸附的方式吸附在镀层表面, 形成一层保护膜并阻止镀层的腐蚀。

## 4 结论

1) 烟酸、吡啶和小檗碱是热镀锌钢材进行酸洗的环境友好型缓蚀剂, 其中以小檗碱的缓蚀效果最好。量子化学计算结果表明, 烟酸、吡啶和小檗碱具有含多个吸附活性中心的平面结构, 这 3 种有机分子均具有较小的 HOMO-LUMO 能量差值, 易于与金属表面成键, 可能通过在镀层钢材表面形成吸附膜而阻止热镀锌钢材在盐酸介质中的溶解。

2) 质量损失实验、电化学实验和扫描电镜分析证实, 3 种缓蚀剂在盐酸介质中对热镀锌钢材具有良好的缓蚀作用, 这 3 种缓蚀剂通过单分子层化学吸附方式吸附在热镀锌镀层表面从而起到保护金属的作用。

## REFERENCES

- [1] Marder A R. The metallurgy of zinc-coated steel[J]. Progress in Materials Science, 2000, 45(3): 191–271.
- [2] King G A, O'Brien D J. The influence of marine environments on metals and fabricated coated metal products, freely exposed and partially sheltered[C]//Atmospheric Corrosion, ASTM STP 1239. Philadelphia: American Society for Testing and Material, 1995: 167–192.
- [3] 李焰, 魏绪钧, 冯法伦. 热浸镀锌铝多元合金镀层表面纳米级微晶腐蚀产物的共沉淀机理[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 248–252.  
LI Yan, WEI Xu-jun, FENG Fa-lun. Co-precipitation of nano-crystalline corrosion products on hot dip Zn-Al alloy coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 248–252.
- [4] ZHANG S G, LEI W, XIA M Z, WANG F Y. QSAR study on N-containing corrosion inhibitors: Quantum chemical approach assisted by topological index[J]. Journal of Molecular Structure (THEOCHEM), 2005, 732(2): 173–182.
- [5] Lashgari M, Arshadi M R, Parsafar Gh A. A simple and fast method for comparison of corrosion inhibition powers between pairs of pyridine derivative molecules[J]. Corrosion, 2005, 61(8): 778–783.
- [6] Luo H, Guan Y C, Han K N. Corrosion inhibition of a mild steel by aniline and alkylamines in acidic solutions[J]. Corrosion, 1998, 54(9): 721–731.
- [7] Bereket G, Hür E, Öğretir C. Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium[J]. Journal of Molecular Structure (THEOCHEM), 2002, 578(1): 79–88.
- [8] Lebrini M, Lagrenée M, Vezin H, Gengembre L, Bentiss F. Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium[J]. Corrosion Science, 2005, 47(2): 485–505.
- [9] LI Yan, ZHAO Peng, LIANG Qiang, HOU Bao-rong. Berberine as a natural source inhibitor for mild steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[J]. Applied Surface Science, 2005, 252(5): 1245–1253.
- [10] 宋晓岚, 邱冠周, 王海波, 吴雪兰, 曲选辉. 2-氨基-5-巯基-1, 3, 4-噻二唑缓蚀剂结构的密度泛函计算[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 291–297.  
SONG Xiao-lan, QIU Guan-zhou, WANG Hai-bo, WU Xue-lan,

- QU Xuan-hui. Density function theory calculation on structure of 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole inhibitor[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 291-297.
- [11] FANG Jian, LI Jie. Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides[J]. Journal of Molecular Structure (Theochem), 2002, 593(3): 179-185.
- [12] Öğretir C, Bereket G. Quantum chemical studies of some pyridine derivatives as corrosion inhibitors[J]. Journal of Molecular Structure (THEOCHEM), 1999, 488(3): 223-231.
- [13] Sastri V S, Perumareddi J R. Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors[J]. Corrosion, 1997, 53(8): 617-620.
- [14] Quraishi M A, Sharma H K. 4-Amino-3-butyl-5-mercapto-1, 2, 4-triazole: a new corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 78(1): 18-21.
- [15] Emregül K C, Atakol O. Corrosion inhibition of mild steel with Schiff base compounds in 1 mol/L HCl[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 82(1): 188-193.
- [16] Ajmal M, Mideen A S, Quaraishi M A. 2-hydrazino-6-methyl-benzothiazole as an effective inhibitor for the corrosion of mild steel in acidic solutions[J]. Corrosion Science, 1994, 36(1): 79-84.
- [17] Emregül K C, Kurtaran R, Atakol O. An investigation of chloride-substituted Schiff bases as corrosion inhibitors for steel[J]. Corrosion Science, 2003, 45(12): 2803-2817.
- [18] Asan A, Soyulu S, Kiyak T, Yildirim F, Öztaş S G, Ancin N, Kabasakaloğlu M. Investigation on some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel[J]. Corrosion Science, 2006, 48(12): 3933-3944.
- [19] Bouklah M, Benchat N, Hammouti B, Aouniti A, Kertit S. Thermodynamic characterization of steel corrosion and inhibitor adsorption of pyridazine compounds in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[J]. Materials Letters, 2006, 60(15): 1901-1905.
- [20] Sayed S, Hamdi H H, Mohammed A A. The corrosion inhibition study of sodium dodecyl benzene sulphonate to aluminium and its alloys in 1.0 mol/L HCl solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 78(2): 337-348.

(编辑 龙怀中)