

文章编号: 1671-4229(2025)02-0036-15

【金属腐蚀与防护技术专题】

专题主持人: 廖伯凯

# 苯并三唑与硫脲复合缓蚀剂在无机水合盐相变材料 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 中对 Q235 碳钢腐蚀的 协同缓蚀作用研究

张绍琦<sup>1,2,3</sup>, 夏海明<sup>1,2,3</sup>, 凌 凌<sup>1,2,3</sup>, 谢于辉<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650500; 2. 昆明理工大学 云南省磷化工节能与新材料重点实验室, 云南 昆明 650500; 3. 昆明理工大学 云南省环境友好高分子国际联合实验室, 云南 昆明 650500)

**摘要:** 太阳能作为清洁能源具有巨大应用潜力,但其波动性和不稳定性限制了其被广泛应用。相变材料(PCMs)作为高效的热能存储介质,具有良好的热管理性能,能够促进太阳能的利用。十二水合磷酸二氢钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )作为一种无机相变材料,具有较好的热导率和较高的相变潜热,但其腐蚀性引发的金属容器腐蚀问题亟待解决。文章探讨苯并三唑(BTA)与硫脲(TU)复合缓蚀剂对 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 熔融液体中Q235碳钢腐蚀的协同抑制效果。通过电化学测试(如开路电位、阻抗谱和极化曲线)及表面表征技术(如SEM、XPS、AFM等),研究BTA与TU复合缓蚀剂对金属表面的保护机制。结果表明,BTA与TU的协同作用显著提高了腐蚀抑制效率,在24 h浸泡实验中,复合缓蚀剂体系表现出最高的缓蚀效率(98.26%),远高于单一缓蚀剂。EIS测试表明,BTA和TU能够在金属表面形成保护膜,有效减少金属腐蚀。复合缓蚀剂BTA300TU100对金属表面的保护效果最佳,具有较高的腐蚀抑制效率和较厚的氧化膜。该研究为 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 相变材料在太阳能热能存储中的应用提供了有效的腐蚀抑制策略。

**关键词:** 无机水合盐相变材料(PCM); 十二水合磷酸二氢钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ); 苯并三唑(BTA); 硫脲(TU); 缓蚀机理

中图分类号: TG174.2<sup>+</sup>2

文献标志码: A

## Synergistic corrosion inhibition of Q235 carbon steel corrosion by benzotriazole and thiourea composite corrosion inhibitor in inorganic hydrated salt phase change material $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

ZHANG Shao-qi<sup>1,2,3</sup>, XIA Hai-ming<sup>1,2,3</sup>, LING Ling<sup>1,2,3</sup>, XIE Yu-hui<sup>1,2,3\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Key Laboratory of Energy Saving and New Materials for Phosphorus Chemical Industry of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 3. Yunnan International Joint Laboratory of Environmentally Friendly Polymers, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

**Abstract:** Solar energy has great potential as a clean energy source, but its volatility and instability

收稿日期: 2024-11-21; 修回日期: 2024-12-16

作者简介: 张绍琦(2001—),女,硕士研究生. E-mail:3379503612@qq.com

\*通信作者. E-mail:yuhuixie@kust.edu.cn

引用格式: 张绍琦,夏海明,凌凌,等. 苯并三唑与硫脲复合缓蚀剂在无机水合盐相变材料 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 中对Q235碳钢腐蚀的协同缓蚀作用研究[J]. 广州大学学报(自然科学版),2025,24(2):36-50.

limit its wide application. Phase change materials (PCMs), as efficient thermal energy storage media with good thermal management properties, can facilitate the utilization of solar energy. Sodium dihydrogen phosphate dodecahydrate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) is an inorganic phase change material that is inexpensive and readily available, with good thermal conductivity and a high latent heat of phase change, but its widespread use introduces a high concentration of corrosive ions, leading to severe corrosion of the metal container. In order to better realise the application of  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , it is particularly important to study its corrosion mechanism on metal containers and explore effective corrosion inhibition methods. In this study, we investigated the synergistic inhibition effect of benzotriazole (BTA) and thiourea (TU) composite corrosion inhibitor on the corrosion of Q235 carbon steel in  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  molten liquid. The protective mechanism of BTA and TU composite corrosion inhibitors on metal surfaces was investigated by electrochemical techniques including open circuit potentials (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarisation curves with surface characterisation methods such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM). The results demonstrated that the combined effect of BTA and TU markedly enhanced the corrosion inhibition efficacy. In the 24-hour immersion experiment, the composite corrosion inhibitor system exhibited the highest corrosion inhibition efficacy (98.26%), a figure that was considerably higher than the inhibition efficacy of a single corrosion inhibitor. EIS tests have shown that the corrosion inhibitors BTA and TU are effective in reducing metal corrosion by forming a dense protective film on the metal surface. The BTA300TU100 composite corrosion inhibitor has the best protective effect on the metal surface with high corrosion inhibition efficiency and thicker oxide film. For the application of inorganic phase change materials  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  in solar thermal energy storage, this study provides an effective corrosion inhibition strategy.

**Key words:** inorganic hydrated salt phase change materials (PCM); sodium dihydrogen phosphate dodecahydrate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ); benzotriazole (BTA); thiourea (TU); corrosion inhibition mechanism

太阳能作为一种丰富且可再生的清洁能源,具有巨大的发展潜力。然而,太阳光的波动性和不稳定性极大地制约了其被广泛应用。相变材料(PCMs)是一种高效的热能储存介质,凭借其高能量密度和恒定的相变温度,基于PCM的热能储存技术,在太阳能光热转化和储存方面展现出巨大的潜力。此外,PCMs还可作为智能温控建筑保温填充材料,通过调节室内温度来实现节能和避峰用电的目的<sup>[1-2]</sup>。然而,传统的有机相变材料普遍存在热导率差、易流动、易燃、成本较高以及相变潜热低等问题<sup>[3]</sup>。相比之下,十二水合磷酸二氢钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )是一种无机相变材料,价格低廉且易于获得,属于离子晶体。其在固态时具有较好的热导率,在液态时由于自由离子的存在,热导率也较好。在熔化过程中,需要破坏水分子与金属离子之间的强极化作用,因此,其相变潜热较大<sup>[4]</sup>。然而,水合盐相变材料的广泛应用可

能会引入高浓度的腐蚀性离子,导致金属容器在长期使用中发生严重腐蚀和损坏。其主要危害包括:金属厚度减少,导致机械强度减弱和结构故障;关键部件的机械损伤,增加了维护的复杂性;表面技术性能的丧失;外观损坏造成的贬值;液体污染和管道系统的穿孔等<sup>[5]</sup>。

为了更好地实现无机PCM的应用,研究无机PCM对金属容器的腐蚀机制,并探索有效的腐蚀抑制方法显得尤为重要。目前,缓解金属腐蚀的有效方法较为有限,许多研究者集中寻找具有高耐腐蚀性的金属材料。Marín等<sup>[6]</sup>采用失重法研究了铝、铜和316L不锈钢在4种无机PCM中的腐蚀性。研究表明,金属在高盐环境中会发生腐蚀,而不锈钢在所有研究的PCM中表现出最好的耐腐蚀性能,腐蚀率最低,质量损失最小。Solé等<sup>[7]</sup>将几种常见的金属材料浸泡在水合盐(如 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 和 $\text{MgSO}_4$ )中,研究了金属在高

盐环境中长期的腐蚀机制。结果表明,铝可用于  $\text{Na}_2\text{S}$ ,铜适用于  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{MgCl}_2$ ,而不锈钢在上述水合盐相变材料中的耐腐蚀性较好。Danielik 等<sup>[8]</sup>研究了氯化镁六水合物作为 PCM 对碳钢的腐蚀作用,结果表明,只有当氯化镁六水合物和硝酸钙四水合物的混合比例为 1:1 时,碳钢才能作为长期的包装材料使用。Calabrese 等<sup>[9]</sup>采用电化学方法研究了氯化镁六水合物对 3 种金属(AA6061 铝合金、AISI1050 碳钢和 CW024A 铜合金)的腐蚀作用,结果表明,在氯化镁六水合物溶液中,铝合金表现出优异的耐腐蚀性能,这与 Naganano 等<sup>[10]</sup>的实验结果一致。

有关两种缓蚀剂协同作用的研究已被广泛报道<sup>[11-13]</sup>。苯并三唑(BTA)与其他无机或有机缓蚀剂的协同作用已经得到证实<sup>[14-18]</sup>,研究表明,BTA 与其他缓蚀剂的协同作用能够显著增强腐蚀防护效果。Rammelt 等<sup>[17]</sup>发现,苯甲酸盐与 BTA 的组合提供了最佳的耐腐蚀性,这是因为苯甲酸盐与 BTA 形成的不可溶复合物能强烈吸附于金属表面。类似地,许多研究者在不同条件下也得出了 BTA/ $\text{Na}_3\text{PO}_4$  或 BTA/ $\text{Na}_2\text{MnO}_4$  体系的相似结论<sup>[16, 18-19]</sup>。然而,关于 BTA 与硫脲(TU)<sup>[20]</sup>混合物在  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  中对碳钢的腐蚀抑制作用及其潜在机制的研究尚未开展。这些研究将有助于进一步推动碳钢作为包装材料在无机水合盐相变材料中的应用。

本研究旨在探讨苯并三唑(BTA)与硫脲(TU)作为腐蚀抑制剂,在熔融  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  中对碳钢的协同抑制效果。通过电化学测量技术监测腐蚀行为,包括开路电位(OCP)、电化学阻抗谱(EIS)和动电位极化曲线。同时,采用先进的表面表征技术,如 X 射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)、拉曼光谱、X 射线衍射(XRD)以及扫描电子显微镜/能谱分析(SEM/EDS),评估钢表面钝化膜的化学组成和形貌。

## 1 实验部分

### 1.1 电化学测试

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  作为腐蚀研究的电解液,在磁力搅拌、恒温控制的水浴中熔化。通过 pH 计测量电解液的 pH 值约为 9。在整个电化学测试过程中,电解池始终保持在恒温水浴中,温度为

60 °C。本研究中,采用直径为 15 mm 的碳钢试样,通过依次使用 240、600、1 200 和 1 500 目硅碳砂纸进行抛光,之后用无水乙醇进行脱脂,并用冷空气干燥。测试前,将抛光后的碳钢样品存放在真空干燥器中。进行电化学测量时,将样品固定在支架上,暴露的碳钢电极总表面积为  $1 \text{ cm}^2$ 。

电化学实验在一个容量为 300 mL 的密封电解池中进行,采用三电极系统。除工作电极(WE)外,使用  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  的铂片作为对电极,饱和甘汞电极(SCE, 0.241 5 V vs. 标准氢电极)作为参比电极。为了防止 SCE 中的氯离子污染熔融盐,并最小化电压降,饱和甘汞电极通过 Luggin 毛细管固定。该毛细管内充满了饱和氯化钾琼脂,并将其放置在工作电极测试表面附近。三电极系统连接至德国 Zahner IM6 电化学工作站。随后,测量开路电位(OCP)30 min,直到 OCP 趋于稳定。一旦达到准稳态,向工作电极施加幅度为 5 mV 的正弦扰动信号,在开路条件下测量电化学阻抗谱(EIS)响应。测试频率范围为 10 mHz 至 100 kHz。对于动态电位极化测试,扫描速率为 1 mV/s,从 -300 mV(相对于 OCP)开始,并向正向电位极化。所有电化学测量均进行 3 次平行实验,以确保数据的重复性。数据后处理使用 ZSimpWin 软件完成。

### 1.2 质量损失测量

在实验前,碳钢样品通过 1 500 目砂纸抛光,并使用分析天平(精度为 0.1 mg)在不同时间间隔称量 3 次。然后,将样品浸泡在不同浓度的缓蚀剂添加的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  熔融溶液中。浸泡 24 h 后,样品清除腐蚀产物,先后用去离子水和乙醇冲洗。最后,用冷空气干燥,并精确称量 3 次,以计算平均腐蚀速率。

### 1.3 表面形貌与表征

采用 Thermo Scientific K-Alpha XPS 分析碳钢在腐蚀 24 h 后的表面组成。XPS 系统使用单色化的 Al-K $\alpha$  X 射线源,能量为 1 486.6 eV,每个样品使用 400  $\mu\text{m}$  的光斑大小进行检测。所有光谱均以 C1s 峰(284.80 eV)作为参考进行校准。使用 ZEISS 扫描电子显微镜(SEM)配合能谱分析(EDS)对碳钢在腐蚀 24 h 后的表面形貌和元素组成进行研究。利用 Thermo DXR 拉曼显微镜进一步分析 24 h 腐蚀后钢材表面的成分。拉曼光谱采用 785 nm 激光光束获取,光谱范围为 50 ~ 4 000/ $\text{cm}$ 。

原子力显微镜 (AFM) 采用 Bruker Dimension ICON 显微镜,在扫描模式下进行,扫描尺寸为 20 μm × 20 μm,扫描速率为 1 Hz。晶体结构使用 Rigaku Corporation 的 Ultima IV X 射线衍射仪 (40 kV, 单色化 Cu Kα 辐射,波长 λ = 1.541 8 Å) 进行测定,扫描范围为 5° ~ 90°,扫描速率为 5°/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化膜的耐腐蚀性

#### 2.1.1 质量损失测量

在 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 溶液中添加不同浓度缓蚀剂,具体比例如表 1 所示。图 1 展示了碳钢在不添加缓蚀剂和添加缓蚀剂后浸泡 24 h 的表面形貌。腐蚀速率表 (V<sub>corr</sub>) 根据公式(1)定义如下<sup>[6]</sup>:

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m \times 10}{\rho \times S t}, \quad (1)$$

其中, V<sub>corr</sub> 是腐蚀速率 (mm/年), Δm 是实验前后试样的质量变化 (g), S 是试样浸没在腐蚀介质中的总表面积 (cm<sup>2</sup>), t 是浸泡时间 (年), ρ 是试样的密度 (g/cm<sup>3</sup>)。缓蚀效率 (η<sub>1</sub>) 则通过公式(2)计算<sup>[21]</sup>:

$$\eta_1 = \frac{V_{\text{corr}}^0 - V_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}^0} \times 100\%, \quad (2)$$

其中, V<sub>corr</sub><sup>0</sup> 为无缓蚀剂时测得的腐蚀速率, V<sub>corr</sub> 为添

加不同缓蚀剂后测得的腐蚀速率。在 400 mg/L 浓度下, TU 在 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 对碳钢的缓蚀效率为 80.80%, 而 BTA 的缓蚀效率为 96.86%, 相较于无缓蚀剂的相变材料溶液, 添加 400 mg/L BTA 的 BTA400 组显著降低了 Q235 碳钢的腐蚀速率, 但仍然可以在钢表面看到大量的黄色至棕色腐蚀产物。当 BTA 与 TU 结合使用时, BTA300TU100 (300 mg/L 的 BTA + 100 mg/L 的 TU 的混合缓蚀剂) 体系在碳钢表面表现出最轻微的腐蚀, 并且缓蚀效率最高, 达到了 98.26%。24 h 的均匀腐蚀实验显示, 碳钢的缓蚀效率按顺序为: BTA300TU100 > BTA400 > BTA200TU200 > BTA100TU300 > TU400 > Blank。

表 1 含有不同浓度缓蚀剂的 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 溶液配方

Table 1 Formulation of Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O solution containing different concentrations of corrosion inhibitors

试验	浓度/(mg · L <sup>-1</sup> )	
	BTA	TU
空白	0	0
BTA400	400	0
Tu400	0	400
BTA300Tu100	300	100
BTA200Tu200	200	200
BTA100Tu300	100	300

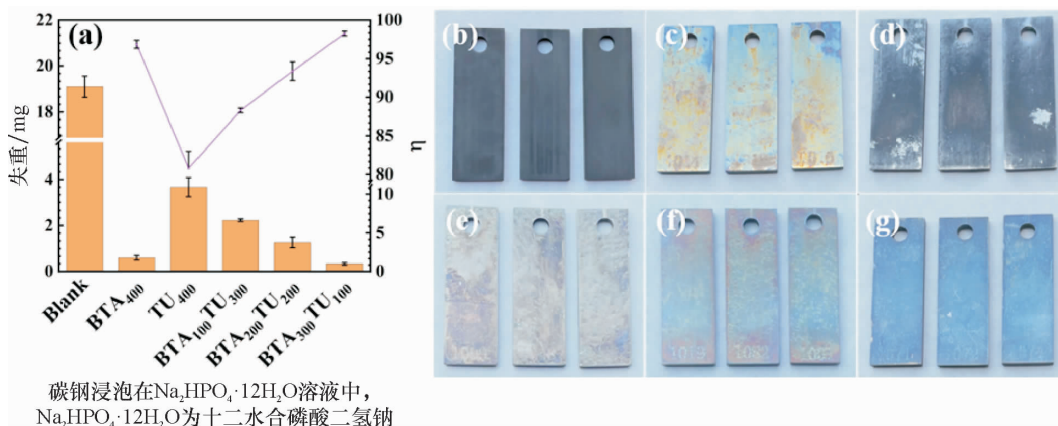


图 1 缓蚀剂和添加缓蚀剂 24 h 的失重数据和表面形貌

Fig. 1 The weight loss data and surface morphology of carbon steel soaked in Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O solution without the addition of corrosion inhibitor and the addition of corrosion inhibitor for 24 hours

注:图 1 中,(a)为碳钢浸泡在 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 溶液中 24 小时失重数据;(b) ~ (g) 为碳钢试验表面数字照片,其中,(b) 为空白组,(c) 为 BTA400,(d) 为 TU400,(e) 为 BTA100TU300,(f) 为 BTA200TU200,(g) 为 BTA300TU100。

#### 2.1.2 电化学阻抗谱测量

图 2 (a<sub>1</sub>)、(b<sub>1</sub>) 和 (c<sub>1</sub>) 分别为浸泡在空白溶液、BTA400 和 TU400 缓蚀剂溶液中的 Q235 碳钢

的 Nyquist 图。随着浸泡时间的增加,无缓蚀剂和 有缓蚀剂的体系阻抗均不同程度地增大。在空白 溶液中, Nyquist 图包含高频区的电容性反应弧和

低频区的电感反应弧。高频区的电容性反应弧与电荷转移电阻和电双层电容相关,低频区的电感反应弧可能是由于电极表面不均匀性所引起<sup>[22]</sup>。通过 EIS 测得的 Nyquist 图呈现相同的半圆形,表明相变材料溶液中的工作电极(WE)腐蚀主要受电荷转移过程控制<sup>[23-24]</sup>。在 BTA 浓度为 400 mg/L 时, Nyquist 图中出现了 Warburg 阻抗。随着浸泡时间的增加,低频区的 Warburg 阻抗变得更加明显,表明铁离子从腐蚀界面扩散到相变材料溶液中,或者氧气从溶液扩散到电极表面/界

面<sup>[25-26]</sup>。这表明 BTA 在该浓度下在铁表面形成的分子保护膜并不致密,因此,铁仍然可以继续氧化成铁离子并扩散到溶液中。当 TU 浓度为 400 mg/L 时, Nyquist 图与空白溶液相似,两个电容性弧的时间常数相近,因此电容性弧重叠,导致阻抗图呈现半圆形<sup>[20]</sup>。从图 2 (a<sub>2</sub>)、(b<sub>2</sub>)和(c<sub>2</sub>)的 Bode 图可见,缓蚀剂在低频区域的阻抗模值显著高于空白溶液,并且相角峰值变得更高、更宽,表明 BTA 和 TU 能够表现出一定的缓蚀性能。

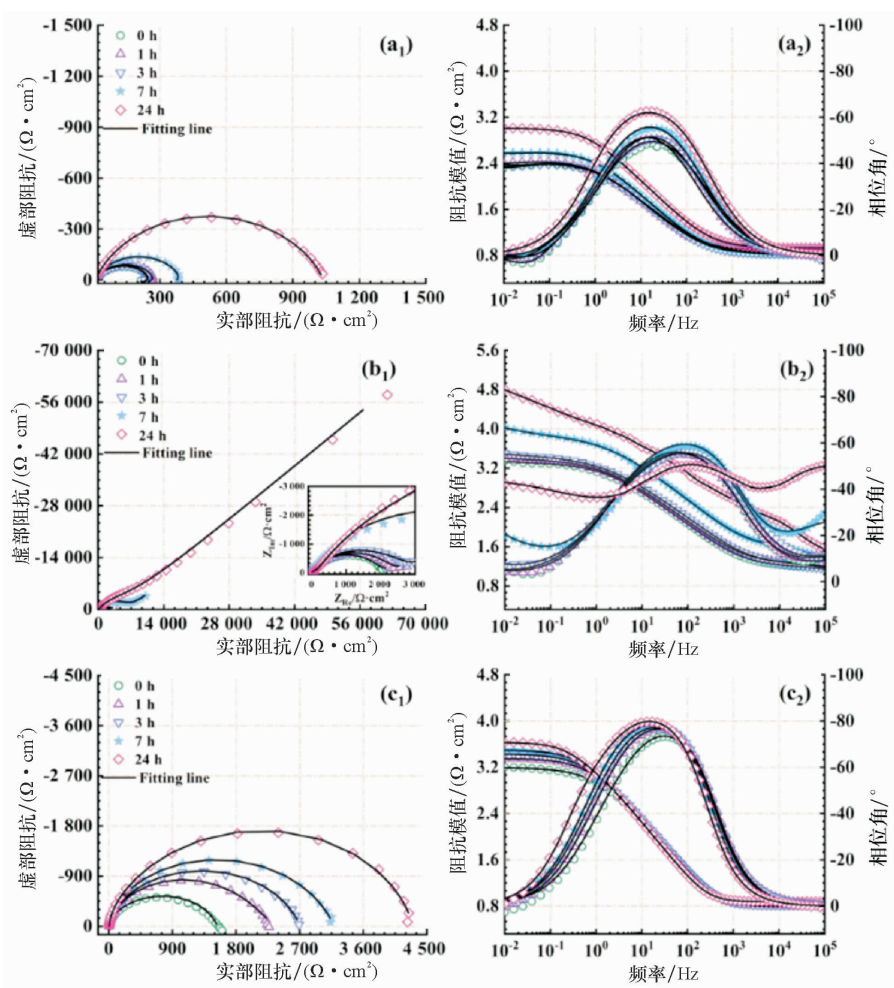


图 2 Q235 碳钢在无缓蚀剂和分别添加 BTA 和 TU 缓蚀剂的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液中测得的 EIS 谱图

Fig. 2 EIS spectra of Q235 carbon steel measured in  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  solution without corrosion inhibitor and with the addition of BTA and TU corrosion inhibitor, respectively

注:图 2 中,(a<sub>1</sub>)和(a<sub>2</sub>)为空白  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液谱图;(b<sub>1</sub>)和(b<sub>2</sub>)为添加 400 mg/L BTA 谱图;(c<sub>1</sub>)和(c<sub>2</sub>)为添加 400 mg/L TU 谱图。

图 3 (d<sub>1</sub>)、(e<sub>1</sub>)和(f<sub>1</sub>)展示了 BTA100TU300、BTA200TU200 和 BTA300TU100 复合缓蚀剂溶液中的 Q235 碳钢的 Nyquist 图。显然,复合缓蚀剂体系的阻抗随着浸泡时间的增加而增大,但图 3

(e<sub>1</sub>)和(f<sub>1</sub>)中的复合缓蚀剂在浸泡 24 h 后,在低频区域出现了 Warburg 阻抗,这可能与 TU 作为缓蚀剂在 PCM 中的分子间相互作用有关<sup>[27]</sup>。为了分析 BTA 和 TU 的缓蚀性能,使用图 4 的等效电

路图拟合 EIS 数据,其中,图 4 (a)用于拟合包含电感弧的 EIS 数据,图 4 (b)用于拟合包含 Warburg 阻抗的 EIS 数据,图 4 (c)则用于拟合不包含 Warburg 阻抗的 EIS 数据<sup>[28]</sup>。EIS 拟合参数见表 2,拟合的卡方值小于或等于 10<sup>-3</sup>,说明拟合值与实验值之间的误差非常小。在等效电路中,R<sub>s</sub>、R<sub>f</sub>和 R<sub>ct</sub>分别代表溶液电阻、薄膜电阻和电荷转移电阻,CPE<sub>f</sub>和 CPE<sub>dl</sub>是常相位元件,分别代表薄膜电容和双电层电容。与未添加缓蚀剂的样品相比,缓蚀剂处理后的样品 R<sub>ct</sub>值较低,表明缓蚀剂提高了碳钢的腐蚀抗性,这通过其较低的 Y<sub>0</sub> 值得到了证实。然而,使用 BTA300TU100 复合缓蚀剂的样品表现出更高的 R<sub>ct</sub>值,暗示复合缓蚀剂通过协同效应增强了碳钢的腐蚀抗性。CPE 由以下公式

(3)定义<sup>[29]</sup>:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (3)$$

在 EIS 中,Y<sub>0</sub>表示 CPE 的幅值,j为虚数单位,ω为角频率,n为偏差指数,用来表征电极表面的均匀性。当 n = 1 时,CPE 表征为理想电容器;当 n = -1 时,对应于电感元件;当 n = 0 时,CPE 表示电阻<sup>[24]</sup>。样品有效电容 C<sub>f</sub>和 C<sub>dl</sub>分别通过公式(4)和公式(5)计算<sup>[28-30]</sup>:

$$C_f = (Y_{of})^{\frac{1}{n_f}} \left( \frac{1}{R_f} \right)^{1-\frac{1}{n_f}} \quad (4)$$

$$C_{dl} = (Y_{odl})^{\frac{1}{n_{dl}}} \left( \frac{R_f + R_{ct}}{R_f R_{ct}} \right)^{1-\frac{1}{n_{dl}}} \quad (5)$$

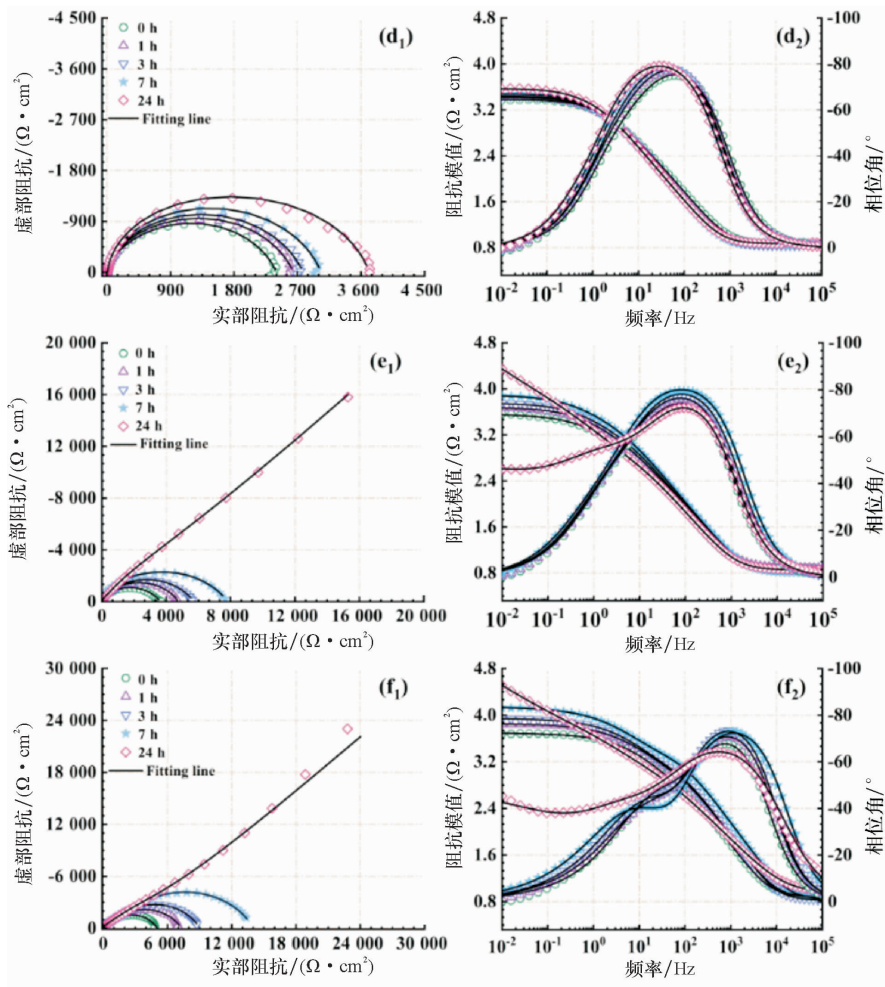


图 3 Q235 碳钢在添加不同浓度比例的 BTA 和 TU 混合缓蚀剂的 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 溶液中测得的 EIS 谱图

Fig. 3 EIS spectra of Q235 carbon steel measured in Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O solution with different concentration ratios of BTA and TU mixed corrosion inhibitors

注:图 3 中,(d<sub>1</sub>)和(d<sub>2</sub>)为 100 mg/L BTA + 300 mg/L TU,(e<sub>1</sub>)和(e<sub>2</sub>)为 200 mg/L BTA + 200 mg/L TU,(f<sub>1</sub>)和(f<sub>2</sub>)为 300 mg/L BTA + 100 mg/L TU。

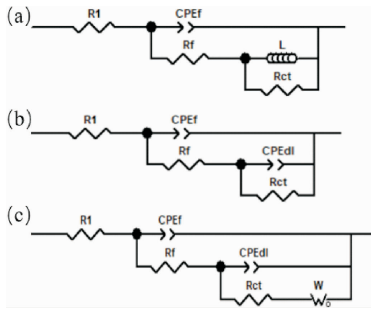


图 4 用于拟合电化学阻抗谱的等效电路图

Fig. 4 Equivalent circuit diagrams for fitting electrochemical impedance spectra

注:图 4 中,(a)为包含电感回路,(b)为不含 Warburg 阻抗,(c)为含 Warburg 阻抗。

表 2 表明,与空白样品相比,添加缓蚀剂显著降低了  $C_f$  值。然而,从图 1 (c)可以推测,BTA 单独在金属表面形成的保护膜在致密性上并不理想。对于复合缓蚀剂,BTA300TU100 样品表现出最小的  $C_f$  和  $C_{dl}$  值,表明 BTA 的浓度比例在复合缓蚀剂的效果中起到重要作用。通过等效电路模型中获得的  $C_f$  值,可以使用以下公式(6)估算氧化膜的厚度  $d_f$ <sup>[19,31]</sup>:

$$d_f = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{C_f} \quad (6)$$

表 2 Q235 碳钢浸泡在不同  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液中 EIS 测试数据的拟合结果Table 2 Fitting results of EIS test data for Q235 carbon steel immersed in different  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  solutions

电解质溶液	时间/h	$R_s$	$Y_{of}$	$n_f$	$C_f$	$R_f$	$Y_{odl}$	$L$	$n_{dl}$	$R_{ct}$	$C_{dl}$	$W$	$\eta$
空白	0	6.44	8.66	0.72	443	206	-	194.1	-	52.11	-	-	-
	2	7.67	8.00	0.75	460	237	-	224.7	-	35.83	-	-	-
	5	6.61	7.83	0.74	427	227	-	93.5	-	31.96	-	-	-
	10	6.98	5.71	0.77	359	369	-	128.4	-	27.79	-	-	-
	24	7.49	2.95	0.79	215	1 030	-	10.2	-	45.52	-	-	-
TU <sub>400</sub>	0	6.44	1.02	0.93	84.12	758	3.90	-	0.67	802	154	-	83.45
	2	6.21	0.99	0.93	85.29	1 395	4.64	-	0.74	849	283	-	-
	5	6.56	1.00	0.94	88.89	1 580	3.94	-	0.71	1 120	227	-	-
	10	7.01	1.01	0.95	92.51	1 867	3.70	-	0.68	1 317	205	-	-
	24	7.52	1.02	0.97	96.85	1 839	1.74	-	0.75	2 466	98.84	-	-
BTA <sub>400</sub>	0	8.07	0.43	0.55	0.07	9.06	0.60	-	0.75	2055	4.89	23.40	87.50
	2	8.09	0.68	0.51	0.08	12.90	0.44	-	0.77	2 453	4.71	20.33	-
	5	7.04	0.76	0.51	0.10	13.04	0.30	-	0.78	2 891	3.28	10.09	-
	10	7.89	0.23	0.56	0.11	48.20	0.11	-	0.82	6 996	2.10	0.80	-
	24	6.60	0.07	0.63	0.20	335	0.06	-	0.71	9 174	0.47	0.05	-
BTA <sub>100</sub> TU <sub>300</sub>	0	7.34	0.39	0.94	31.53	916	1.21	-	0.69	1 483	36.29	-	89.24
	2	6.96	0.44	0.95	37.64	1 173	1.60	-	0.69	1 466	57.94	-	-
	5	6.86	0.47	0.96	41.92	1 368	1.83	-	0.67	1 409	66.23	-	-
	10	6.95	0.51	0.96	46.06	1 700	2.31	-	0.70	1 331	109	-	-
	24	7.42	0.55	0.95	49.43	2 389	3.65	-	0.75	1 320	247	-	-
BTA <sub>200</sub> TU <sub>200</sub>	0	7.73	0.32	0.94	25.21	747	1.27	-	0.59	2 906	21.08	-	92.93
	2	7.77	0.27	0.94	21.82	1 315	1.13	-	0.62	3 456	28.83	-	-
	5	7.07	0.23	0.95	19.35	1 626	1.11	-	0.62	4 095	31.67	-	-
	10	6.31	0.20	0.95	17.05	2 412	1.01	-	0.62	5 418	33.92	-	-
	24	7.14	0.37	0.92	27.07	743	1.02	-	0.69	6 535	30.49	0.14	-
BTA <sub>300</sub> TU <sub>100</sub>	0	7.53	0.21	0.87	11.28	742	0.75	-	0.69	4 268	19.06	-	94.85
	2	7.49	0.14	0.88	7.99	1 169	0.72	-	0.69	6 107	21.89	-	-
	5	6.73	0.12	0.90	7.60	1 370	0.65	-	0.71	7 682	22.64	-	-
	10	6.95	0.08	0.87	4.34	2 085	0.60	-	0.72	11 920	25.11	-	-
	24	7.26	0.11	0.81	4.07	1 306	0.51	-	0.61	9 036	8.28	0.10	-

注:时间的单位为 h;  $R_s$ 、 $R_f$  和  $R_{ct}$  的单位为  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ;  $Y_{of}$  和  $Y_{odl}$  的单位为  $10^{-4} \cdot \text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$ ;  $C_f$  和  $C_{dl}$  的单位为  $\mu\text{F}$ ;  $L$  的单位为  $\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;  $C_f$  和  $C_{dl}$  的单位为  $\mu\text{F}$ ,  $W$  的单位为  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{1/2}$ ;  $\eta$  的单位为 %。

在本研究中,碳钢上氧化膜的相对介电常数  $\epsilon$  为 12,自由空间的介电常数  $\epsilon_0$  为  $8.85 \times 10^{-12}$  F/m<sup>[19]</sup>。氧化膜的厚度  $d_f$  与  $C_f$  值成反比, $C_f$  值越低,氧化膜越厚。在碱性溶液中,氧化膜厚度通常只有几纳米厚<sup>[32]</sup>。与空白样品相比,BTA300TU100 样品能够形成更厚的氧化膜。此外,随着 BTA 浓度的增加,样品的  $d_f$  值也在增加,表明缓蚀剂的结合促进了钢表面保护性氧化膜的形成。通过 EIS 计算缓蚀效率  $\eta_2$ ,公式(7)和公式(8)如下<sup>[27]</sup>:

$$R_p = R_f + R_{ct}, \quad (7)$$

$$\eta_2 = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100\%, \quad (8)$$

其中, $R_p^0$  和  $R_p$  分别表示无缓蚀剂和缓蚀剂存在时的极化电阻( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )。表 2 显示,在没有缓蚀剂的情况下, $R_f$  值随着时间的推移而增加,而  $R_{ct}$  值保持相对不变,这表明 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 溶液中的腐蚀产物逐渐覆盖了碳钢表面,从而部分阻止了基体金属与溶液的接触。为了验证 BTA、TU 及其复合缓蚀剂的持续缓蚀效果,分别进行了不同浸泡时间的 EIS 测试。添加 BTA、TU 或复合缓蚀剂后,系统的  $R_p$  值随着浸泡时间的增加而增大,表明缓蚀剂能够在 Q235 碳钢表面形成保护膜,减缓碳钢的腐蚀。当浸泡 24 h 后,复合缓蚀剂 BTA300TU100 的  $R_p$  和缓蚀效率最高(89.60%)。

### 2.1.3 动电位极化测试

图 5 显示了 Q235 碳钢在无缓蚀剂和加入缓蚀剂的 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 溶液中浸泡 24 h 后的动电位极化测试曲线。通过 Tafel 外推法估算极化

曲线的相关参数,包括腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )、腐蚀电流密度( $I_{\text{corr}}$ )、阴极塔费斜率( $\beta_c$ )、阳极塔费斜率( $\beta_a$ )以及缓蚀效率( $\eta_3$ )。相应的腐蚀抑制效率的计算公式如公式(9)<sup>[21]</sup>:

$$\eta_3 = \left(1 - \frac{I'_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}}\right) \times 100\%, \quad (9)$$

其中, $I_{\text{corr}}^0$  和  $I'_{\text{corr}}$  分别是 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 溶液中有无缓蚀剂时的腐蚀电流密度( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )。计算得到的抑制效率参数见表 3。结果表明,在 BTA400、BTA300TU100 和 BTA200TU200 的浓度下,添加缓蚀剂使腐蚀电位发生正移。与空白溶液相比,未添加缓蚀剂的样品  $I_{\text{corr}}$  明显较高,这表明 Q235 碳钢在含水盐溶液中的腐蚀性更强,这与均匀腐蚀测试的结果一致。引入缓蚀剂后, $I_{\text{corr}}$  值显著降低,表明缓蚀剂对抑制碳钢在 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 溶液中腐蚀有效。

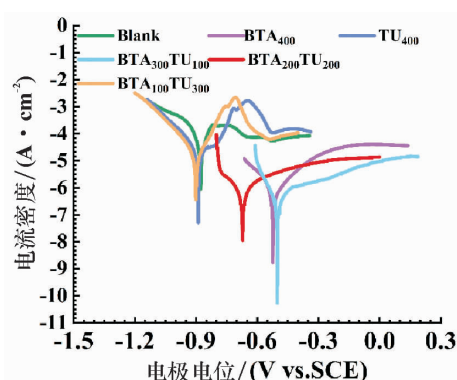


图 5 Q235 碳钢在含有不同浓度缓蚀剂的 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 溶液中浸泡 24 h 后的极化曲线

Fig. 5 Polarisation curves of Q235 carbon steel after 24 hours immersion in Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O solutions containing different concentrations of corrosion inhibitors

表 3 Q235 碳钢在不同浓度缓蚀剂的 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 溶液中浸泡 24 h 后的动电位极化测试拟合参数  
Table 3 Fitted parameters for dynamic potential polarisation test of Q235 carbon steel after 24 hours immersion in Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O solution with different concentrations of corrosion inhibitors

样品	$E_{\text{corr}}$ /(mV · SCE <sup>-1</sup> )	$I_{\text{corr}}$ /( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$\beta_c$ /(mV · dec <sup>-1</sup> )	$\beta_a$ /(mV · dec <sup>-1</sup> )	$\eta_3/\%$
Blank	-875	36.10	-75	69	-
Tu400	-857	15.90	-132	122	57.06
BTA400	-508	1.05	-170	133	97.09
BTA100Tu300	-880	13.90	-122	62	61.50
BTA200Tu200	-672	1.01	-98	256	97.20
BTA300Tu100	-504	0.59	-65	406	98.37

## 2.2 样品腐蚀测试后的表面形貌与成分分析

### 2.2.1 表面形貌分析

通过 SEM 和 EDS 分析 Q235 碳钢在  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液中浸泡 24 h 后的表面微观结构和化学元素组成。如图 6 (a<sub>1</sub>) 所示,当碳钢样品在没有缓蚀剂的溶液中浸泡 24 h 后,大量的片状物质聚集在钢表面,形成球形腐蚀产物。从放大的图片中可以发现,钢表面的腐蚀情况较为严重,整个区域被大量片状物质覆盖,并且存在一些不规则分布的裂缝。此外,采用 EDS 结果显示,在腐蚀产物覆盖区域,表面主要由 Fe、O 和 P 等元素组成。这表明在溶液中腐蚀过程中,碳钢的表面元素组成发生了剧烈变化,表面被腐蚀产物覆盖,形成了全面腐蚀<sup>[23]</sup>。

图 6 (b<sub>1</sub>) 和 (b<sub>2</sub>) 显示了在  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液中引入 400 mg/L BTA 缓蚀剂后的情况,腐蚀产物在碳钢表面的覆盖明显减少,EDS 结果显示,O、P 和 Na 元素的强度降低,而 C 和 Fe 元素的强度增加。图 6 (c<sub>1</sub>) 和 (c<sub>2</sub>) 显示了在引入 400 mg/L TU 缓蚀剂后的情况,相比于纯的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液,球形腐蚀产物变得更小,片状腐蚀产物在碳钢表面的积累受到限制,且在某些区域能够看到带有研磨痕迹的钢基材。

从图 6 (d<sub>2</sub>)、(e<sub>2</sub>) 和 (f<sub>2</sub>) 可见,随着复合缓蚀剂中 BTA 含量的增加,碳钢表面的腐蚀产物逐渐减少。图 6 (f<sub>2</sub>) 显示,在加入 BTA300TU100 缓蚀剂体系后,碳钢表面的形貌基本保持不变,钢表面的研磨痕迹清晰可见。在图 6 (f<sub>1</sub>) 中,碳钢表面仅出现轻微腐蚀。EDS 结果显示,碳钢表面的主要元素为 Fe 和 C,说明复合缓蚀剂 BTA300TU100 对碳钢在  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液中的腐蚀具有较好的抑制效果。

### 2.2.2 拉曼光谱和 XRD 光谱分析

对腐蚀试样表面进行拉曼光谱测试,如图 7 (a) 所示。未添加缓蚀剂的样品中,发现了对应于  $\text{PO}_4^{3-}$  的 444、568、955 和 1 020  $\text{cm}^{-1}$  特征峰<sup>[33-34]</sup>,以及对应于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 614  $\text{cm}^{-1}$  特征峰<sup>[30]</sup>,而在 982  $\text{cm}^{-1}$  和 1 067  $\text{cm}^{-1}$  的峰值可能是由于  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  残留在腐蚀产物的缝隙中导致的<sup>[35]</sup>。添加复合缓蚀剂 BTA300TU100 后,碳钢表面不再

出现磷酸盐或铁氧化物的特征峰,也未观察到明显的 TU 缓蚀剂的 C = S 和 N - C - N 的伸缩振动峰<sup>[27]</sup>。相反,BTA 的特征峰变得显著,但是未出现 BTA 的典型 N - H 键的峰<sup>[36]</sup>,说明 Q235 试样表面可能形成  $\text{Fe}_n(\text{BTA})_m$  保护膜<sup>[30]</sup>。在腐蚀试样的 XRD 图谱中(图 7(b)),未添加缓蚀剂的溶液中浸泡 24 h 后,碳钢表面检测到 3 种物质( $\text{NaFePO}_4$ 、Fe 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )。当添加 BTA300TU100 复合缓蚀剂体系后,只有铁的特征峰被检测到,证明该抑制剂能够有效抑制钢材在 PCM 中的腐蚀,并保护钢表面免受进一步的降解。

### 2.2.3 XPS 分析

在无缓蚀剂和添加 BTA300TU100 复合缓蚀剂体系的情况下,分别在  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液中浸泡 24 h 后的碳钢样品,其 XPS 图谱分别如图 8 和图 9 所示。在未添加缓蚀剂体系的测试样品表面,XPS 广谱主要有 Fe、O、Na、P 和 C 元素的峰值。Na 1s 峰的存在可能是由于碳钢表面附着了一层晶体  $n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 。图 8(b) 中的高分辨率 Fe 2p<sub>3/2</sub> 光谱显示了与 Fe、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  相关的 3 个明显峰,以及一个  $\text{Fe}^{2+}$  的卫星峰,结合能分别为 706.90、709.34、711.00 和 713.95 eV,这些峰可能归因于碳钢在制备过程中或浸泡过程中受到氧化,导致金属表面形成氧化物,如  $\text{FeOOH}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。在图 9(c) 中的 O 1s 高分辨率光谱中,4 个峰分别与  $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  相关,结合能分别为 530.04、531.09、532.11 和 535.60 eV。535.60 eV 的峰可能与  $n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4$  的结合水相关。图 9(d) 中的 P 2p 高分辨率光谱显示,结合能为 133.10 eV 的峰与  $\text{PO}_4^{3-}$  相关。

引入缓蚀剂体系后,相较于图 8 (a) 和图 9 (a) 中的 XPS 谱图中显示 Na 和 P 元素的含量明显下降,这可能是由于碳钢表面形成的片状腐蚀产物消失,且 O 1s 峰从图 10 (c) 的 535.60 eV 移动到 533.35 eV。S 元素在碳钢表面未被检测到,这在图 9 (f) 的主光谱和详细的 S 2p 光谱中得到了确认。在图 9 (e) 的 N 1s 高分辨率光谱中,出现了两个峰,分别对应于 399.49 eV 的 -NH 或 =N-,以及 400.26 eV 的 N - Fe,表明 BTA 分子在碳钢表面的吸附<sup>[18]</sup>。

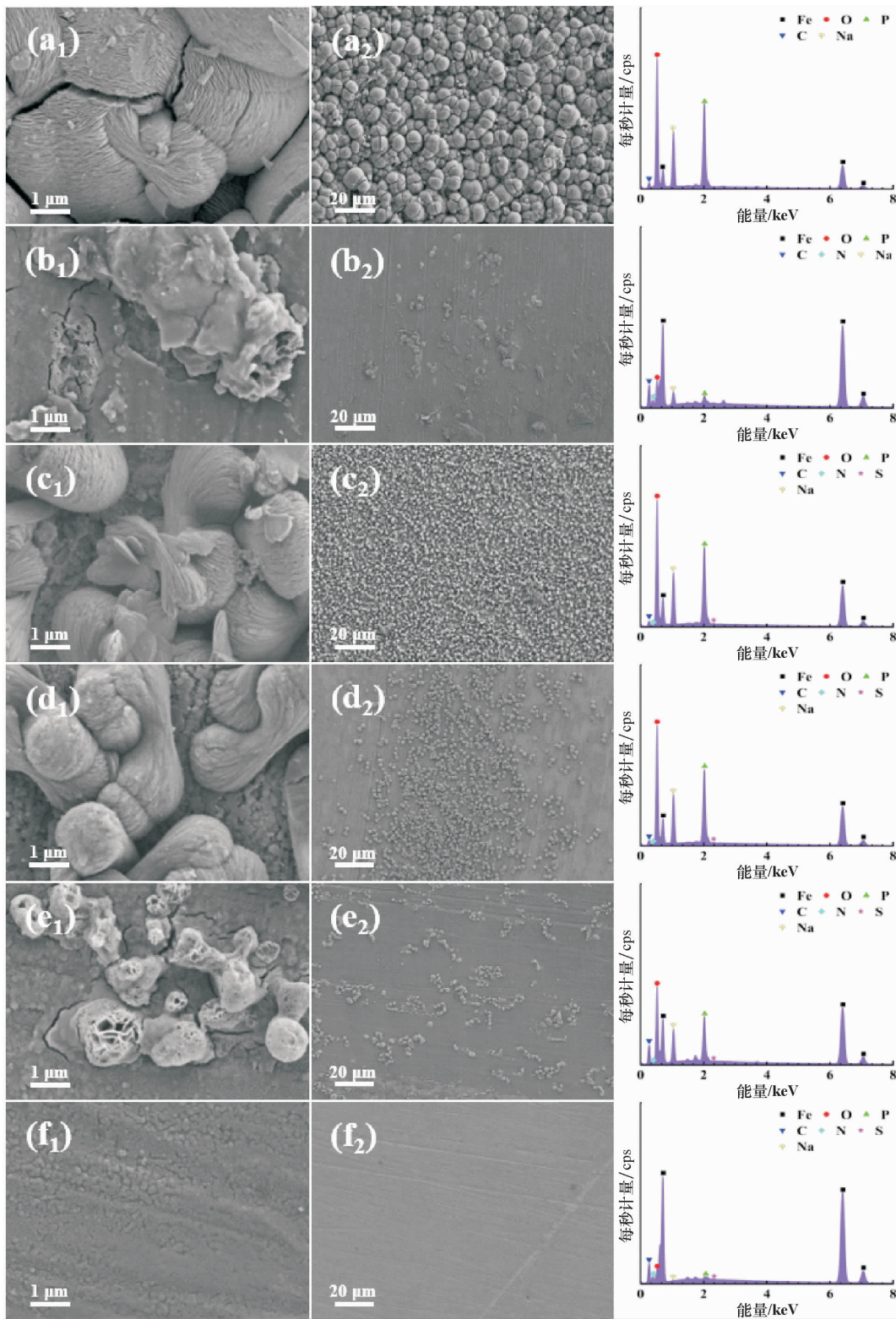


图 6 碳钢在含有不同缓蚀剂的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液中浸泡 24 h 后的表面 SEM 图

Fig.6 Surface SEM images of carbon steel after 24 h immersion in  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  solutions containing different corrosion inhibitors

注:( $a_1$ )和( $a_2$ )为空白  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液,( $b_1$ )和( $b_2$ )为添加 400 mg/L 的 BTA,( $c_1$ )和( $c_2$ )为添加 400 mg/L TU,( $d_1$ )和( $d_2$ )为 100 mg/L BTA + 300 mg/L TU,( $e_1$ )和( $e_2$ )为 200 mg/L BTA + 200 mg/L TU,( $f_1$ )和( $f_2$ )为 300 mg/L BTA + 100 mg/L TU。

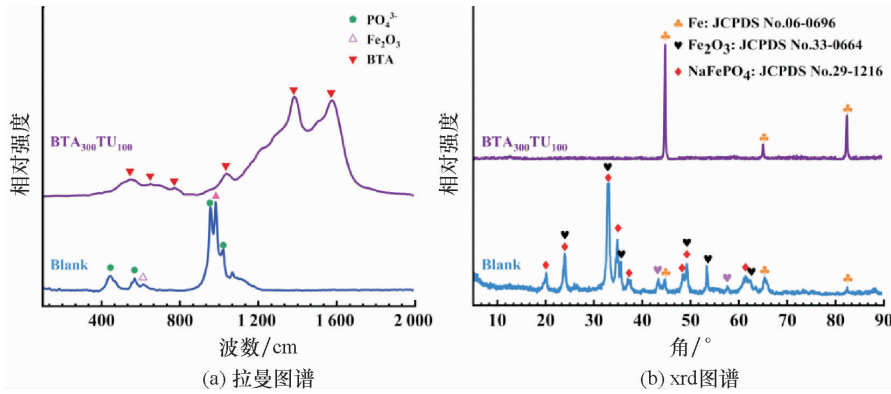


图 7 碳钢试样在不同  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液中浸泡 24 h 后,表面腐蚀产物的拉曼光谱和 XRD 谱图

Fig. 7 Raman spectra, XRD spectra of surface corrosion products of carbon steel specimens after 24 h immersion in different  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  solutions

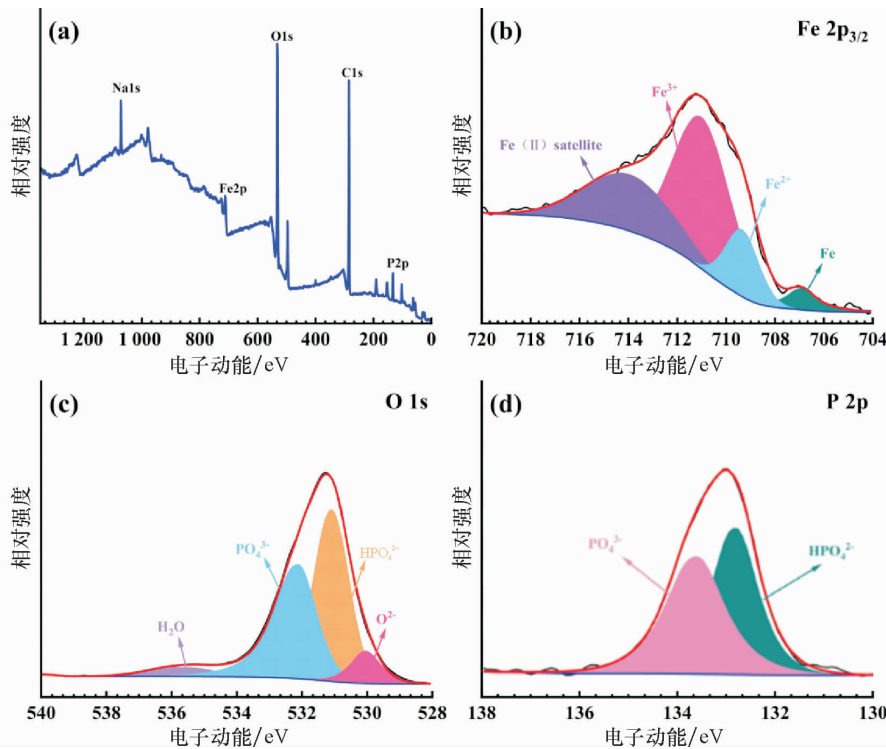


图 8 碳钢在纯  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液中浸泡 24 h 后表面的 XPS 光谱

Fig. 8 XPS spectra of the surface of carbon steel after 24 h immersion in pure  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  solution

注:图 8 中,(a)为广域扫描光谱,(b)~(d)分别为 Fe 2p<sub>3/2</sub>、O 1s 和 P 2p 的高分辨率光谱。

#### 2.2.4 AFM 分析

图 10 展示了碳钢在纯  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液和添加 BTA300TU100 复合缓蚀剂体系的混合溶液中 60 °C 条件下浸泡 24 h 后,试样表面的原子力显微镜(AFM)分析结果。图 10 (a<sub>1</sub>)和(a<sub>2</sub>)显示,碳钢在纯溶液浸泡后,表面容易受到磷酸根离子引起的腐蚀作用,导致表面粗糙不均,表面粗糙度 Ra 值为 711 nm。而图 10 (b<sub>1</sub>)和(b<sub>2</sub>)则显示,

添加 BTA300TU100 复合缓蚀剂体系后,碳钢表面显著平滑且均匀,Ra 值显著降低至 46.6 nm,这是由于复合缓蚀剂体系的分子在碳钢表面吸附,形成了保护膜,抑制了腐蚀反应的发生。图 10 (a<sub>3</sub>)中的线性高度分布显示,未经处理的样品表面高度差超过 3 μm;而图 10 (b<sub>3</sub>)显示,添加 BTA300TU100 复合缓蚀剂体系后,试样表面高度差约为 350 nm。

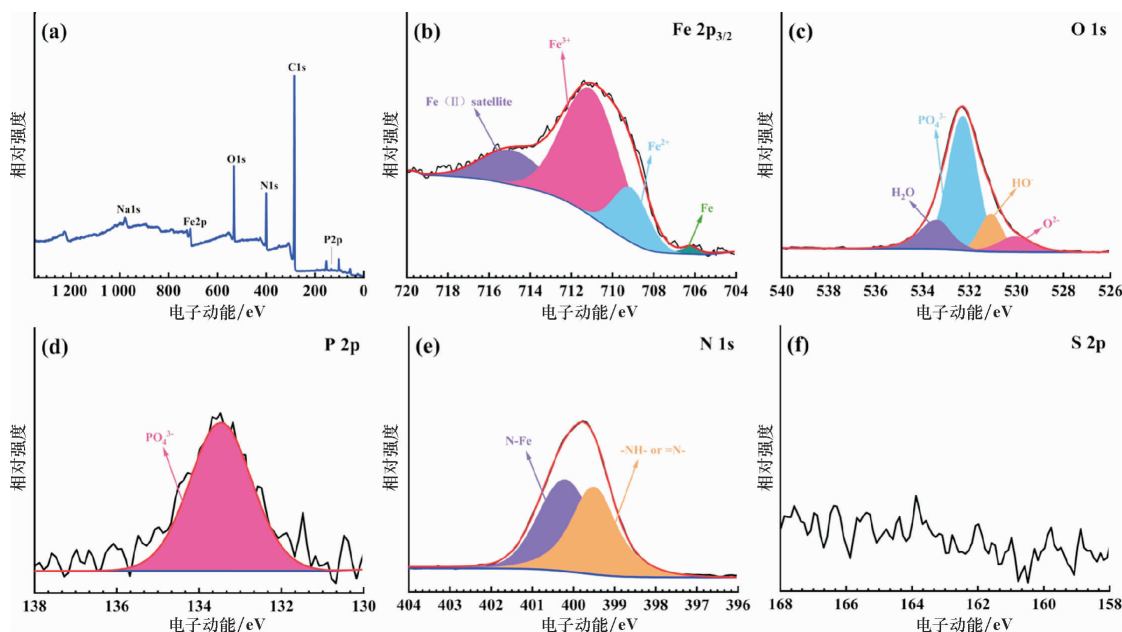


图 9 碳钢在添加 BTA300TU100 复合缓蚀剂体系的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液中浸泡 24 h 后表面的 XPS 光谱  
 Fig. 9 XPS spectra of the surface of carbon steel after immersion in  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  solution supplemented with BTA300TU100 composite corrosion inhibitor system for 24 h

注:图 9 中,(a) 为广域扫描光谱,(b) ~ (f) 分别为 Fe 2p<sub>3/2</sub>、O 1s、P 2p、N 1s 和 S 2p 的高分辨率光谱。

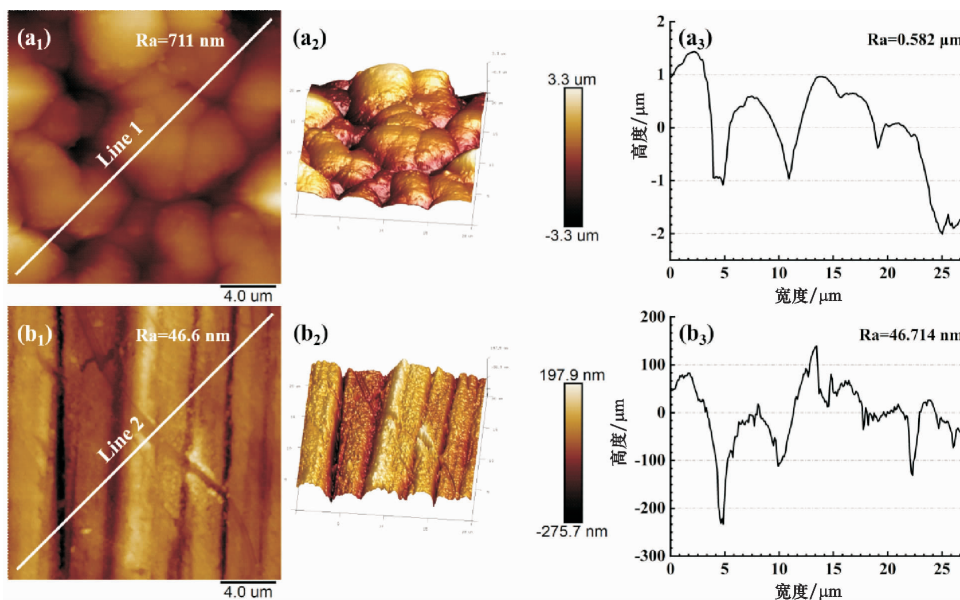


图 10 碳钢在  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液中浸泡 24 h 后的表面 AFM 图像

Fig. 10 Surface AFM images of carbon steel after 24 h immersion in  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  solution

注:图 10 中,(a<sub>1</sub>) 和 (a<sub>2</sub>) 分别为未添加缓蚀剂的测试试样 2D 图像和 3D 图像,(a<sub>3</sub>) 为 2D 图像中定义的线 1 的高度剖面图;(b<sub>1</sub>) 和 (b<sub>2</sub>) 分别为添加 BTA300TU100 复合缓蚀剂体系的测试试样的 2D 图像和 3D 图像,(b<sub>3</sub>) 为 2D 图像中定义的线 2 的高度剖面图。

### 2.3 缓蚀机理

根据以上分析结果,可以得出 BTA/TU 复合缓蚀剂体系在  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液中对碳钢的缓蚀机理(图 11):最初,碳钢基材在初始腐蚀过程中,产生的铁离子溶解在溶液中;随后,这些铁

离子会与  $\text{PO}_4^{3-}$  离子结合,形成不溶性片状化合物,在腐蚀微区沉淀,并随着腐蚀的进行扩展至整个钢表面。尽管腐蚀产物可以覆盖整个钢表面,但由于这些腐蚀产物疏松多孔的特性,难以抑制溶液中的腐蚀溶液渗透,因此,无法有效地保护碳

钢基材。钢在 pH 值约为 9 的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液中腐蚀反应可以用以下公式表示:

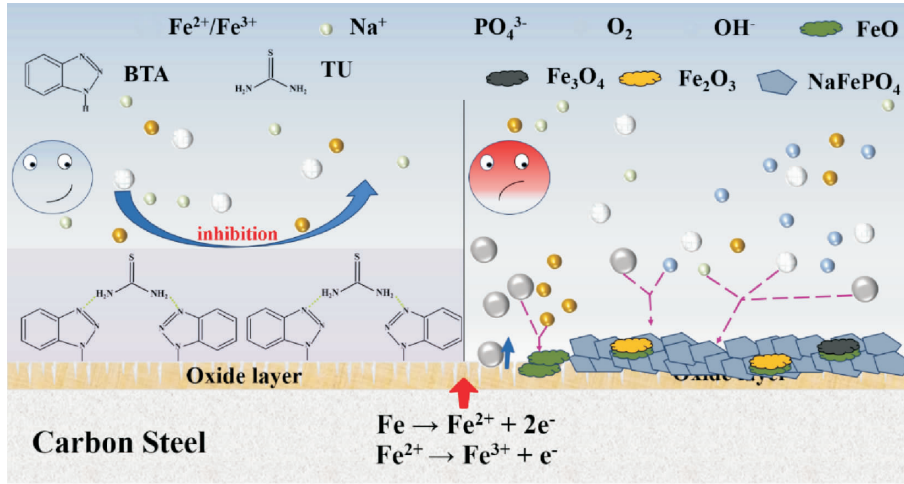
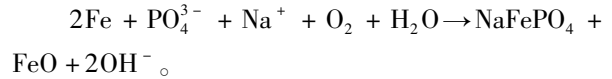


图 11 BTA 和 TU 缓蚀剂体系对碳钢在  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液中的腐蚀机制示意图

Fig. 11 Schematic diagram of corrosion mechanism of BTA and TU corrosion inhibitor system on carbon steel in  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  solution

此时,表面形成的 FeO 进一步氧化形成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 产生双层氧化物结构。内层氧化物 (FeO) 在碱性介质中具有保护性, 而外层氧化物 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 之间会发生氧化还原反应, 这些反应由于其较低的活化能而容易发生<sup>[37]</sup>。这些化合物在一定条件下能够相互转化。根据图 7 中的 XRD 结果, 在 pH 值约为 9 的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液中,  $\text{NaFePO}_4$  是主要的腐蚀产物, 而  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  是次要产物。引入复合缓蚀剂体系 (BTA + TU) 后, BTA 与  $\text{PO}_4^{3-}$  离子竞争吸附在碳钢表面。已有文献表明, BTA 在溶液中会发生化学吸附<sup>[38-39]</sup>。TU 的加入可以通过氢键的作用增强 BTA 的在碳钢表面的吸附<sup>[18, 40]</sup>。BTA 分子主要带有负电荷 ( $\text{BTA}^-$ ), 这是由于在碱性条件下发生去质子化的结果<sup>[31, 41]</sup>。因此,  $\text{Fe}^{n+}$  离子与去质子化的氮原子形成配位键, 生成  $\text{Fe}_n(\text{BTA})_m$  化合物<sup>[42]</sup>。此外,  $\text{BTA}^-$  的氮原子与 TU 的 H-N 形成氢键, 增强了  $\text{BTA}^-$  与 TU 在碳钢表面区域的相互连接, 形成的  $\text{TU-Fe}_n(\text{BTA})_m$  复合物能够堵塞氧化膜表面的缺陷, 从而抑制碳钢中 Fe 的溶解, 增强其耐腐蚀性。

### 3 结 论

本文研究了 BTA 和 TU 复合缓蚀剂体系对碳

钢在  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液中腐蚀行为的抑制效果及其机制。通过 EIS、SEM、XPS、Raman、XRD 和 AFM 等手段, 系统分析了腐蚀产物的成分、表面形貌以及缓蚀剂对钢表面保护膜的影响。

(1) 腐蚀行为分析。碳钢在  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液中发生了显著的腐蚀, 表面形成了以  $\text{NaFePO}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为主的腐蚀产物。

(2) BTA 和 TU 复合缓蚀剂缓蚀效果。添加 300 mg/L BTA 和 100 mg/L TU 复合缓蚀剂体系后, 碳钢表面腐蚀产物显著减少, 形成了较为均匀、光滑的保护膜, 有效地减少了腐蚀的发生。

(3) 腐蚀抑制机制。BTA 缓蚀剂通过与  $\text{PO}_4^{3-}$  离子竞争吸附, 在碳钢表面形成  $\text{Fe}_n(\text{BTA})_m$  复合物, 阻止了钢表面的腐蚀反应。BTA 分子通过去质子化后的氮原子与  $\text{Fe}^{2+}$  离子形成配位键, 同时, TU 分子通过氢键增强 BTA 和 TU 之间的相互作用, 从而在钢表面形成更加紧密的保护膜, 有效隔绝了 PCM 溶液与金属表面的接触, 抑制了腐蚀进程。

综上所述, BTA300TU100 复合缓蚀剂对碳钢在  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  无机水合盐相变材料中的腐蚀具有良好的抑制效果, 能够显著提高碳钢的耐腐蚀性, 有望推动无机水合盐相变材料的实际应用。

参考文献:

- [1] Qiu L, Ouyang Y, Feng Y, et al. Review on micro/nano phase change materials for solar thermal applications[J]. *Renewable Energy*, 2019, 140: 513-538.
- [2] Xu J, Wang R Z, Li Y. A review of available technologies for seasonal thermal energy storage[J]. *Solar Energy*, 2014, 103: 610-638.
- [3] Sharma R K, Ganesan P, Tyagi V V, et al. Developments in organic solid-liquid phase change materials and their applications in thermal energy storage[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 95: 193-228.
- [4] Pielichowska K, Pielichowski K. Phase change materials for thermal energy storage[J]. *Journal of Building Engineering*, 2014, 65: 67-123.
- [5] Vasu A, Hagos F Y, Noor M M, et al. Corrosion effect of phase change materials in solar thermal energy storage application [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, 76: 19-33.
- [6] Mařín P E, Ushak S, De Gracia A, et al. Assessing corrosive behaviour of commercial phase change materials in the 21 °C ~25 °C temperature range[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 32: 101711.
- [7] Solé A, Miró L, Barreneche C, et al. Corrosion of metals and salt hydrates used for thermochemical energy storage[J]. *Renewable Energy*, 2015, 75: 519-523.
- [8] Danielik V, Šoška P, Felgerová K, et al. The corrosion of carbon steel in nitrate hydrates used as phase change materials [J]. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*, 2016, 68(4): 416-422.
- [9] Calabrese L, Brancato V, Paolomba V, et al. An experimental study on the corrosion sensitivity of metal alloys for usage in pcm thermal energy storages[J]. *Renewable Energy*, 2019, 138: 1018-1027.
- [10] Nagano K, Ogawa K, Mochida T, et al. Performance of heat charge/discharge of magnesium nitrate hexahydrate and magnesium chloride hexahydrate mixture to a single vertical tube for a latent heat storage system[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2004, 24(2/3): 209-220.
- [11] Milošev I, Frankel G S. Review-conversion coatings based on zirconium and/or titanium[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(3): C127-C144.
- [12] Gupta R K, Mensah-Darkwa K, Kumar D. Corrosion protective conversion coatings on magnesium disks using a hydrothermal technique[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014, 30(1): 47-53.
- [13] Garcia-Cabezon C, Garcia-Hernandez C, Rodriguez-Mendez M L, et al. A new strategy for corrosion protection of porous stainless steel using polypyrrole films[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 37: 85-95.
- [14] Gladkikh N, Makarychev Y, Chirkunov A, et al. Formation of polymer-like anticorrosive films based on organosilanes with benzotriazole, carboxylic and phosphonic acids. Protection of copper and steel against atmospheric corrosion[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 141: 105544.
- [15] Gladkikh N, Makarychev Y, Maleeva M, et al. Synthesis of thin organic layers containing silane coupling agents and azole on the surface of mild steel. Synergism of inhibitors for corrosion protection of underground pipelines[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 132: 481-489.
- [16] Liu S, Xu N N, Duan J, et al. Corrosion inhibition of carbon steel in tetra-n-butylammonium bromide aqueous solution by benzotriazole and  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(6): 1356-1363.
- [17] Rammelt U, Koehler S, Reinhard G. Synergistic effect of benzoate and benzotriazole on passivation of mild steel[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(6): 1659-1663.
- [18] Zhou Y, Zuo Y, Lin B The compounded inhibition of sodium molybdate and benzotriazole on pitting corrosion of Q235 steel in  $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$  solution[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 192: 86-93.
- [19] Wang D Q, Ming J, Shi J J. Enhanced corrosion resistance of rebar in carbonated concrete pore solutions by  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  and benzotriazole[J]. *Corrosion Science*, 2020, 174: 108830.
- [20] Yang G B, Qi H Y, Wu X Y, et al. Synergistic inhibition effect of thioureido imidazoline and cationic surfactants with different alkyl chain lengths on X80 carbon steel in  $\text{CO}_2$ -saturated  $\text{NaCl}$  solutions[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2024, 19(12): 100869.
- [21] Zeng Y X, Kang L, Wu Y, et al. Melamine modified carbon dots as high effective corrosion inhibitor for Q235 carbon steel in neutral 3.5 wt%  $\text{NaCl}$  solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 349: 118108.
- [22] Zhang Z, Tian N, Zhang W, et al. Inhibition of carbon steel corrosion in phase-change-materials solution by methionine and

- proline[J]. *Corrosion Science*, 2016, 111: 675-689.
- [23] Zhang Z, Zhang W P, Li W W, et al. Experimental and theoretical studies of cysteine and melamine as corrosion inhibitors on carbon steel in phase-change-materials solution[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14(2): 1388-1406.
- [24] De Oliveira Ramos R, Battistin A, Gonçalves R S. Alcoholic mentha extracts as inhibitors of low-carbon steel corrosion in aqueous medium[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, 16(2): 747-752.
- [25] Zhao T, Zheng M, Munis A, et al. Corrosion behaviours of typical metals in molten hydrate salt of  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  for thermal energy storage[J]. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 2019, 54(5): 379-388.
- [26] Bosch R W, Vankeerberghen M. In-pile electrochemical tests of stainless steel under pwr conditions: interpretation of electrochemical impedance spectroscopy data[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(27): 7538-7544.
- [27] Zhang Q H, Li Y Y, Zhu G Y, et al. In-depth insight into the synergistic inhibition mechanism of s-benzyl-l-cysteine and thiourea on the corrosion of carbon steel in the  $\text{CO}_2$ -saturated oilfield produced water[J]. *Corrosion Science*, 2021, 192: 159807.
- [28] Torbati-Sarraf H, Ding L, Khakpour I, et al. Electrochemical impedance spectroscopic analyses of the influence of the surface nanocrystallization on the passivation of carbon steel in the pore solution[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2021, 33(1): 04020419.
- [29] Shi J J, Ming J, Wu M. Electrochemical behavior and corrosion products of cr-modified reinforcing steels in saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution with chlorides[J]. *Cement & Concrete Composites*, 2020, 110:103587.
- [30] Fernandes C M, Fagundes T D F, Dos Santos N E, et al. *Ircinia strobilina* crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 312: 137-148.
- [31] Wang D Q, Pan C G, Liu Z C, et al. Synergetic effect of two inhibitors for enhanced corrosion protection on the reinforcing steel in the chloride-contaminated carbonated solutions[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 286: 122916.
- [32] Ghods P, Isgor O B, Brown J R, et al. Xps depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(10): 4669-4677.
- [33] Ahmina W, El Moudane M, Zriouil M, et al. Glass-forming region, structure and some properties of potassium manganese phosphate glasses[J]. *Phase Transitions*, 2016, 89(11): 1051-1061.
- [34] Boudalia M, Laourayed M, El Moudane M, et al. Phosphate glass doped with niobium and bismuth oxides as an eco-friendly corrosion protection matrix of iron steel in hcl medium: experimental and theoretical insights[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 938:168570.
- [35] Tolosa E, Frontini M A, Yohai L, et al. Steel corrosion in highly carbonated solutions mitigated using biphosphate ions as inhibiting agents[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, 170(3):031501.
- [36] Yao J L, Ren B, Huang Z F, et al. Extending surface raman spectroscopy to transition metals for practical applications iv. a study on corrosion inhibition of benzotriazole on bare Fe electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(9): 1263-1271.
- [37] Gunay H B, Ghods P, Isgor O B, et al. Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated concrete pore solutions using eels[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 274: 195-202.
- [38] Abd El Haleem S M, Abd El Wanees S, Bahgat A. Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. vi. benzotriazole and its derivatives as corrosion inhibitors of steel[J]. *Corrosion Science*, 2014, 87: 321-333.
- [39] Abd El Wanees S, Bahgat Radwan A, Alsharif M A, et al. Initiation and inhibition of pitting corrosion on reinforcing steel under natural corrosion conditions[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 190: 79-95.
- [40] Kuznetsov Y I, Agafonkina M O, Andreeva N P, et al. Modification of iron surface by dimegin and adsorption of 1,2,3-benzotriazole[J]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2010, 46(7): 743-747.
- [41] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, et al. Photochemical degradation of benzotriazole in aqueous solution[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1998, 73(2): 93-98.
- [42] Bi J Y, Li J S, Wang H J, et al. Corrosion protection of Q235 steel using epoxy coatings based on polyaniline loaded with benzotriazole[J]. *Coatings*, 2024, 14(4):456.