

鉄の不働態皮膜構造に及ぼす金属カチオンの影響

坂入 正敏¹, 大谷 恭平², 鈴木 啓太³¹北海道大学大学院工学研究院,²北海道大学大学院工学院,³北海道大学工学部

概要 鉄鋼材料の腐食速度は淡水のような稀薄溶液ではそれほど速くはないが、淡水環境の施設においても腐食が起こると大きな損失に繋がる。金属カチオンに着目して鋼の淡水腐食に関する研究を行い、金属カチオン種が異なると表面皮膜の保護性が変化し、腐食挙動が大きく異なることを報告した。本年度は、新たな金属カチオンやインヒビターと金属カチオンとの相乗効果に着目して、それらの鋼の不働態皮膜と腐食への影響について研究を行った。さらに、新規金属カチオンの腐食評価指標について、その適用可能性を検討した。

試料には鉄板を鏡面まで研磨して用いた。 $[Cl^-] = 1 \text{ mol m}^{-3}$ にした $NaCl$ (Na_{sol}), $MgCl_2$ (Mg_{sol}), $ZnCl_2$ (Zn_{sol}), $AlCl_3$ (Al_{sol}), $ZrCl_2O$ と $1 \text{ mol m}^{-3} NaCl$ に 1 mol m^{-3} グルコン酸ナトリウム(NaG)もしくは 0.5 mol m^{-3} グルコン酸亜鉛(ZnG)を添加した溶液を用いた。大気開放, 298 K に保持した各溶液に浸漬することで浸漬腐食試験を、各溶液において電気化学インピーダンス測定(EIS)を行った。表面形態を SEM にて観察し、表面分析には X 線光電子分光分析装置を用いた。

浸漬腐食試験の結果、 Na_{sol} , Mg_{sol} と Zr_{sol} に浸漬した試料は結晶粒界と思われる構造とその内部に微細構造や孔食が明確に観察された。 Zn_{sol} と Al_{sol} に浸漬した試料には結晶粒界に相当するような形態は観察されなかった。EIS 測定から求めた腐食抵抗は金属カチオンの種類により大きく変化したが、同一の等価回路でインピーダンスを評価できることから、不働態皮膜の基本構造に変化はないことを明らかにした。しかし、昨年度まで使用した金属カチオンの硬さ、 X により定量的に整理できないことも明らかになり、金属カチオンの吸着により形成する層のモル体積と不働態皮膜のモル体積を考慮して X を拡張した新規指標、 Y , より評価した。その結果、新しい指標の有効性が示された。

浸漬腐食試験と EIS 測定から、グルコン酸イオンにより腐食が抑制されること、グルコン酸イオンの濃度が同じでも Zn^{2+} が存在すると腐食が大幅に抑制されることが示された。グルコン酸イオンが不働態皮膜の上に吸着して形成する単分子程度の厚さを有する膜の欠陥を、 Zn 酸化物もしくは水酸化物が埋めることで、耐食性がより向上した理由と考えられた。

1. 研究目的

鉄鋼材料の腐食速度は塩化物イオンにより大きく変化し、淡水のような稀薄溶液ではそれほど速くはない。しかし、淡水環境の施設においても腐食が起こると大きな損失に繋がるため多くの研究がある^(1, 2)。実用金属材料の耐食性は、その表面に形成されている数 nm 厚さの酸化物皮膜(不働態皮膜)の保護性に依存している。塩化物イオンは皮膜中の鉄イオンと結合することで塩を形成し、その溶解度から溶解する^(3, 4)。このような現象が皮膜外層から進行し、素地に到達すると素地金属の急速な溶解に繋がる。そのため、塩化物イオンによる不働態皮膜の構造や劣化に

については多くの研究がある。一方で、溶液中のカチオンについてはそれほど着目されていない。しかし、淡水中における鋼の腐食に及ぼす Al^{3+} の影響⁽⁵⁻⁷⁾ や Zn^{2+} や Ca^{2+} がポリリン酸塩やホスホン酸塩と反応して沈殿皮膜を形成することで炭素鋼のインヒビターになることなどは報告されている⁽⁸⁾。

金属カチオンの腐食に及ぼす影響を電気陰性度, X^0_M , と全イオン化ポテンシャル, ΣI_n , により計算される金属カチオンの硬さ, X での評価の試みが行われている。 X の大きな硬いカチオンは、不働態皮膜に吸着すると、酸素イオンと結合することで最外層に取り込まれ、脱プロトン化を引

き起こし⁽⁹⁾, その結果として塩化物イオンの攻撃を受けにくくなる。Zhang らは硬いカチオンは不働態皮膜中に取りこまれることで、皮膜の保護性を向上すると報告している⁽¹⁰⁾。申請者らは、金属カチオンに着目してアルミニウム合金や鋼の淡水腐食に関する研究を行い、pH や塩化物イオン濃度が同じであっても金属カチオン種が異なると、腐食速度が大きく異なることを報告した^(9, 11-16)。

昨年度の研究において、浸漬試験とXPS分析から溶液中に存在する硬い金属カチオンは不働態皮膜外層に取り込まれることで不働態皮膜の保護性を高めることを明らかにした。本年度は、より硬い金属カチオンや金属カチオンとインヒビターとの相乗効果に着目し、金属カチオンとインヒビターによる腐食と不働態皮膜構造への影響を気化学的測定と表面分析により研究を行った。また、全ての金属カチオンについて浸漬試験の結果をXのみでその影響を定量的に評価できないことから、電気化学測定の結果について、Xのみでその影響を定量的に評価可能性を検討し、可能性が低い場合は表面に形成される各相の体積を考慮して提案されていた新たな評価指標⁽¹⁶⁾の適用可能性についても検討した。

2. 研究方法

試料: 鉄板 (0.02 mass% C, 0.18 mass% Mn, 0.01 mass% Si) を切り出して用いた。浸漬試験用試料 (7×7 mm²) は、使用前に SiC 研磨紙で #4000 まで流水中で機械研磨を行い、コロイダルシリカを用いて鏡面まで研磨した。研磨後の試料は樹脂から取り出した後、高純度水及びエタノール中で超音波洗浄した。電気化学測定用試料は、10×10 mm² に切り出した後、導線を接続して樹脂に埋め込み、浸漬試験用と同様

に鏡面まで研磨した。その後、樹脂から取り出さずに高純度水及びエタノール中で超音波洗浄して用いた。

溶液: 塩化物イオン濃度を 1 mol m⁻³ になるように 5 種類の塩を超純水に溶解して用いた。それぞれの溶液の濃度は、1 mol m⁻³ NaCl (Na_{sol}), 0.5 mol m⁻³ MgCl₂ (Mg_{sol}), 0.5 mol m⁻³ ZnCl₂ (Zn_{sol}), 0.33 mol m⁻³ AlCl₃ (Al_{sol}), 0.5 mol m⁻³ ZrCl₂O であった。

金属カチオンによるインヒビターの腐食抑制効果への影響を調査するため、インヒビターとしてグルコン酸イオンを選択した。金属カチオンによるインヒビターの腐食抑制効果への影響を調査する際は、1 mol m⁻³ NaCl に 1 mol m⁻³ グルコン酸ナトリウム (NaC₆H₁₁O₇, NaG) もしくは 0.5 mol m⁻³ グルコン酸亜鉛 (C₁₂H₂₂O₁₄Zn, ZnG) を添加して用いた。なお、どちらの溶液においてもグルコン酸イオンの濃度は 1 mol m⁻³ である。

腐食試験: 大気開放, 298 K に保持した各溶液に 8 時間もしくは 5 日間浸漬することで行った。

電気化学インピーダンス測定: 各溶液に 1 時間浸漬した後、浸漬電位にて振幅 10 mV, 周波数範囲を 10 kHz から 100 mHz の交流電圧を印可することで測定した。Fig. 1 に測定装置の模式図を示す。その際、対極に Pt 板を、参照電極には飽和 KCl の Ag/AgCl 電極を使用した。

表面観察と皮膜の分析: 試験前後の試料表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。短時間の浸漬試験後に形成した皮膜の分析には、X 線光電子分光分析装置 (XPS, Al K α 線) を用いた。

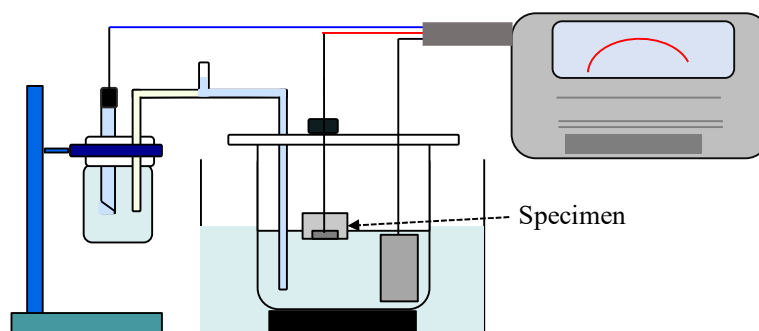


Fig. 1. Schematic drawing of electrochemical impedance measurement system

3. 研究結果

3.1 各種カチオンを含む溶液の浸漬試験

短時間の浸漬においては、腐食生成物は観察されなかったが、5 日間浸漬することで全ての溶液で腐食生成物が形成した。しかし、形成した腐食生成物の量や形態、溶液の色に金属カチオンによる明確な違いが得られた。 X の小さな金属カチオンを含む溶液は、無色透明から赤色に変化した。一方、 X の大きな金属カチオンを含む溶液の色は殆ど変化しなかった。**Fig. 2** に研磨後(浸漬前)と各溶液に 5 日間浸漬した試料表面の SEM 写真を示す。なお、試料表面の腐食生成物は、観察前に高純度水とエタノールによる超音波洗浄で除去した。浸漬前の試料は、平滑で偏析物は観察されないが、 Na_{sol} 、 Mg_{sol} と Zr_{sol} に浸漬した試料は、結晶粒界と思われる構造とその内部に微

細構造や孔食が明確に観察される。一方、 Al_{sol} に浸漬した試料には、結晶粒界に相当するような構造は観察されないが、多数の微小な孔が観察される。 Zn_{sol} に浸漬した試料は僅かに孔食がみられるものの全面腐食が進行したような形態であり、他のカチオンを含む溶液と腐食形態が大きく異なることが明らかである。

3.2 各種カチオンを含む溶液中の EIS 測定

浸漬試験において、溶液に含まれるカチオンにより腐食形態に大きな違いがみられた。前述したように、実用金属材料の耐食性は、その表面に形成されている数 nm 厚さの酸化物皮膜(不働態皮膜)の保護性に大きく依存している。そのため、腐食がほとんど無視できる 1 時間、各溶液に浸漬した後、EIS 測定を行った。**Fig. 3** に EIS 測定結果の Bode 線図(左インピーダンス、右位相差)を示す。

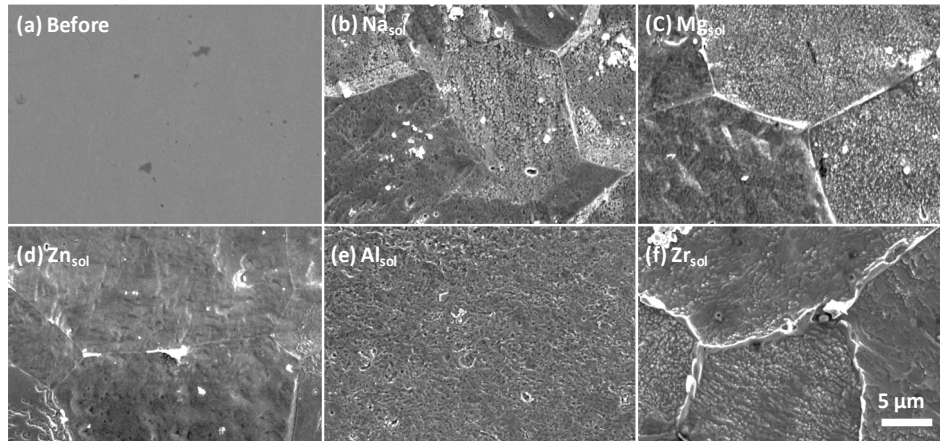


Fig. 2. SEM surface images after immersed in model fresh water for 5 d

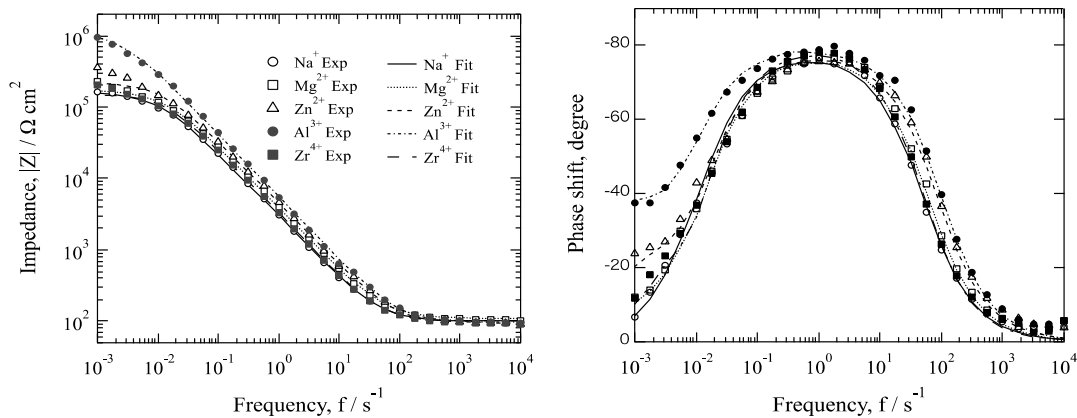


Fig. 3. Impedance bode diagram of specimens

Fig. 4 に等価回路の模式図を示す。図中の R_{sol} は溶液抵抗, R_{ct} は電極反応電荷移動抵抗(腐食抵抗), CPE は不働態皮膜などによる疑似容量である。Fig. 3 中の線は, この等価回路を用いて計算した結果である。溶液に関係なく実測値(プロット)と計算値(線)がほぼ一致している。電極と溶液の界面状態や腐食反応は, 不働態皮膜が存在した状況における鉄の溶解といえる。さらに, Fig. 4 の等価回路で全てのインピーダンスの結果がフィッティングできることから, 金属カチオンにより不働態皮膜構造に大きな違いがないと言える。

等価回路をから求めた腐食抵抗と X との関係を Fig. 5 に示す。 X が約 8 である Al^{3+} までは, X が大きくなるに従って腐食抵抗も大きくなっている。しかし, より大きな X である Zr^{4+} においては腐食抵抗が小さくなっている。さらに,

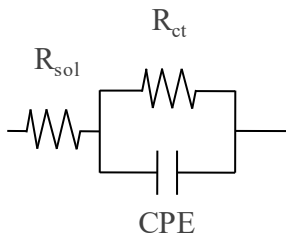


Fig. 4. Schematic drawing equivalent circuit

Zn^{2+} や Al^{3+} の腐食抵抗は, Mg^{2+} や Zr^{4+} から予想されるそれより大きく, 相関係数を求めると 0.41 であった。これらのことから, 昨年度の浸漬試験の結果と同様に, X により本研究で得られた腐食抵抗を整理できないことが明になった。

3.3 金属カチオンとインヒビターとの相乗効果

Fig. 6 に NaG と ZnG の溶液に 5 日間浸漬した試料表面の SEM 写真を示す。Fig. 2 と比較すると NaG 試料表面に局部的に溶解した後が観察できるものの, インヒビターであるグルコン酸イオンが存在することで腐食が大幅に抑制されていることが分かる。ZnG に浸漬した試料表面は, 殆ど腐食していないことから, X の大きな Zn^{2+} が存在するとグルコン酸イオンの腐食抑制効果が向上していることが明らかである。

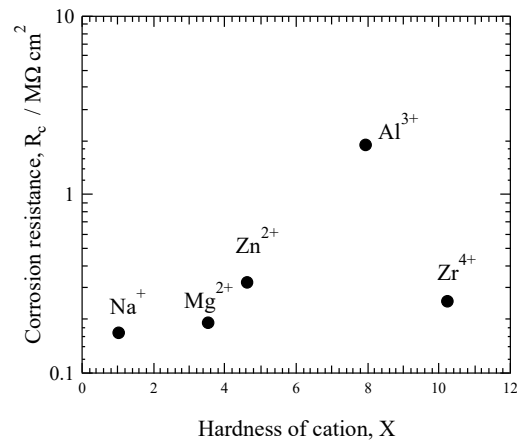


Fig. 5. Corrosion resistance as a function of hardness of metal cation, X

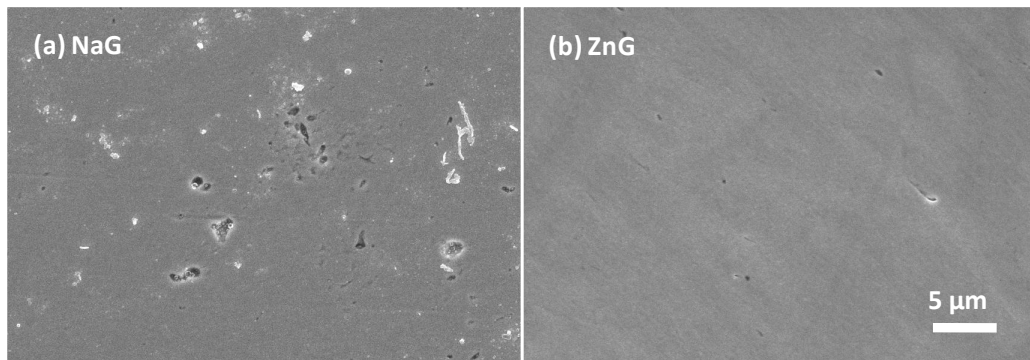


Fig. 6. SEM surface images after immersion for 5 d in (a) NaG and (b) ZnG

金属カチオンとインヒビターとの腐食抑制への相乗効果を定量的に調べるため、EIS の測定を行った。Fig. 7 に各溶液に1時間浸漬後に測定したインピーダンスのBode線図を示す。Fig. 3 とほぼ同様の形状であることから、溶液と金属界面の構造に大きな違いはないと予想される。腐食抵抗に対応する低周波のZnGインピーダンスは、NaGのそれに比較して1桁以上大きい。言い換えると腐食速度は1桁ほど遅くなっていることになり、SEM観察結果と一致している。

グルコン酸イオンは金属表面に吸着することでインヒビターとして働く。表面に吸着していることを確認するため、XPSによる深さ方向分析を行った。Fig. 8 にXPSによるC1sのナローズペクトルを示す。深さ方向分析はArイオン

スパッタにより行い、深さはSiO₂により得られたスパッタ時間と深さの関係から求めた。スパッタを行っていない(Fig. 8 実線)には、2つのピーク(285.0 eV, 287.0 eV)が観察できる。285.0 eV付近のピークは、C-CもしくはC=C結合に由来している⁽¹⁷⁾。287.0 eV付近のピークは、グルコン酸ナトリウムをXPSにより分析した際に得られたC1sピークと一致したことから、グルコン酸イオンによるピークと考えられる。一方、Arイオンスパッタ後の深さ5 nmのスペクトル(Fig. 8 点線)にはC1sに関係するピークは観察出来ない。グルコン酸イオンの単分子膜厚さとこの結果は、グルコン酸イオンは不動態皮膜表面に吸着していることを意味している。

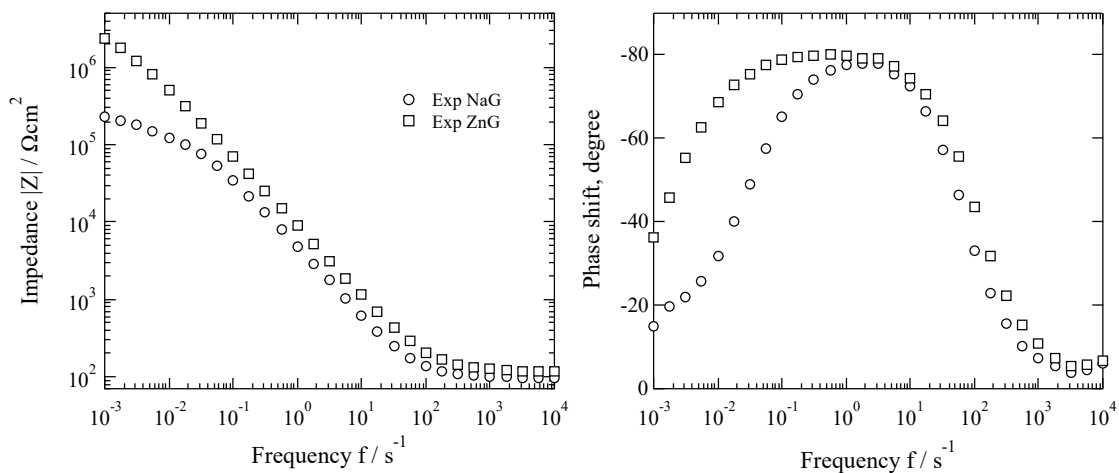


Fig. 7. Impedance bode diagram of specimens immersed in NaG and ZnG for 1h

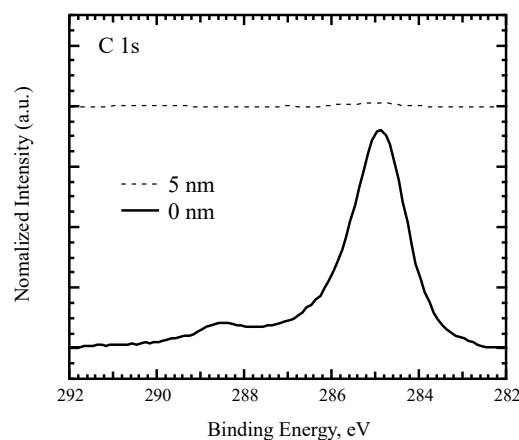


Fig. 8. XPS narrow spectra of C1s on specimens after immersed in NaG for 8h. Solid line is without Ar ion sputtering and 5 nm is with Ar ion sputtering

4. 考 察

4. 1 腐食評価指標の適用可能性

短時間浸漬後の試料表面を XPS により分析した結果、Na⁺以外の金属カチオンは、酸化物もしくは水酸化物として表面に存在していること、Mg²⁺や Zr⁴⁺は比較的厚く存在していることが明らかとなった。Otani ら⁽⁹⁾は、金属カチオンが吸着することで形成される層と不働態皮膜との体積差により、不働態皮膜に欠陥が導入され保護性が低下することを報告している。Fig. 9 に、この状況を Al³⁺と Mg²⁺の場合について模式的に示す。EIS と浸漬試験の結果から、Al³⁺は不働態皮膜に吸着して Fig. 9 (a)のように、その表面に保護性の高い皮膜を形成する。この皮膜が、Cl⁻の攻撃から不働態皮膜を保護するため、耐食性が向上すると考えられる。一方、マグネシウム酸化物の PB 比(酸化物と金属の体積比)は 1 より小さいため、Mg²⁺が表面に吸着して不働態皮膜と結合して皮膜を形成してもその皮膜に欠陥が存在する。そのため、Cl⁻の攻撃から不働態皮膜を保護する能力が低く、Na⁺溶液と耐食性が殆ど変化しなかったと言える。

以上のことから、金属カチオンの吸着により形成する層のモル体積と不働態皮膜のモル体積を考慮して X を拡張した新規指標、金属カチオンの腐食評価指標、Y、が提案されている⁽¹⁶⁾。

$$Y = X \times \left[\frac{V_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{|V_{\text{M}(\text{OH})_n} - V_{\text{Fe}_2\text{O}_3}|} \right] / 10$$

ここで、X は金属カチオンの硬さ、 $V_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ と $V_{\text{M}(\text{OH})_n}$ は、不働態皮膜を構成する鉄酸化物と金属カチオンの水酸化物のモル体積^(18, 19)である。Table 1 に本研究で使用した金属カチオンの X と Y を示す。

Table. 1 より X と Y とは異なる傾向を示していることが分かる。EIS により求めた腐食抵抗と Y との関係を図 10 に示す。腐食抵抗は Y の増加に従ってほぼ直線的に増加していることがわかる。その相関係数を求めたところ、0.93 であった。これらのことから、金属カチオンの硬さと不働態皮膜表面に形成される層の体積変化を考慮した腐食評価指標、Y は、本研究の結果を定量的に評価する指標として適用可能であることが示された。

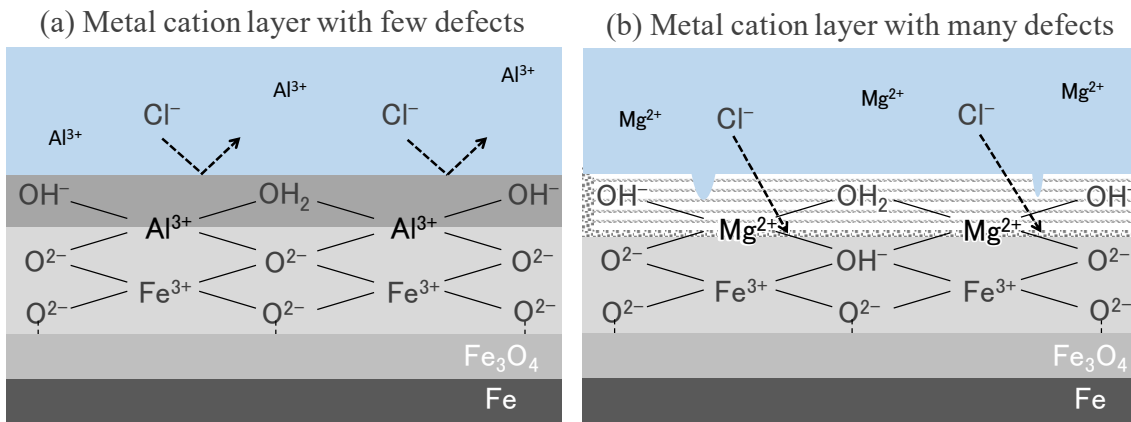


Fig. 9. Schematic representation of defect induced by adsorbed metal cation layer and influence of corrosion resistance

Table 1. X and corrosion inhibitory effect of metal cation Y

	Na ⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Zr ⁴⁺
X	1.01	3.54	4.64	7.94	10.22
Y	0.26	1.87	6.65	13.79	1.68

4. 2 金属カチオンとグルコン酸の腐食抑制への相乗効果

Fig. 2 と Fig. 6 の金属カチオンとして Na のみ存在する溶液中における浸漬試験後の SEM を比較すると、グルコン酸イオンが存在することで、腐食形態に大きな違いが見られる。Fig. 6 のグルコン酸イオンが存在して金属カチオンの異なる表面の比較から、 Zn^{2+} の存在することで腐食抑制効果が向上している。XPS 分析からグルコン酸イオンと硬い金属カチオンは不働態皮膜表面に層を形成することが示唆された。Fig.11 にこれらの結果から想定される表面構造を模式的に示す。グルコン酸イオンは不働態皮膜の上に吸着し、単分子程度の厚さを有する膜を形成する (Fig. 11 (a))。この膜が、不働態皮膜を破壊する Cl^- やカソード反応に寄与する溶存 O_2 の拡散障壁になり、腐食速度を低下する。しかし、膜中に欠陥が存在するため、Fig. 6 (a) のように欠陥部から局部的に腐食が進行する。このような欠陥の存在により、グルコン酸イオンのみでは、鋼の腐食を完全には抑制できない。XPS の結果から^(9, 15)、環境中に存在する Zn^{2+} は、不働態皮膜と固な結合を作り、表面に保護性の高い膜を形成することが報告されている。このことは、グルコン酸イオンの吸着した膜の欠陥部で環境に露出している不働態皮膜に Zn^{2+} が吸着し、Fig. 11 (b) のように欠陥部を埋めるような Zn の酸化物もしくは水酸化物の層を形成すると考えられる。前述したように、鋼の不働態皮膜上に形成した Zn の層は高い保護性を示すことから、

不働態皮膜表面に形成されるグルコン酸イオンの層についてもその耐食性を向上することに繋がると言える。このような理由で、 Zn^{2+} とグルコン酸が腐食抑制への相乗効果が得られたと推察される。一方、 Na^+ は不働態皮膜に保護性の高い層を形成しないことから、グルコン酸イオンの吸着によって形成された層中の欠陥を補修しないため、溶液中に存在する金属カチオンにより腐食抑制効果に違いが得られたと考えられる。

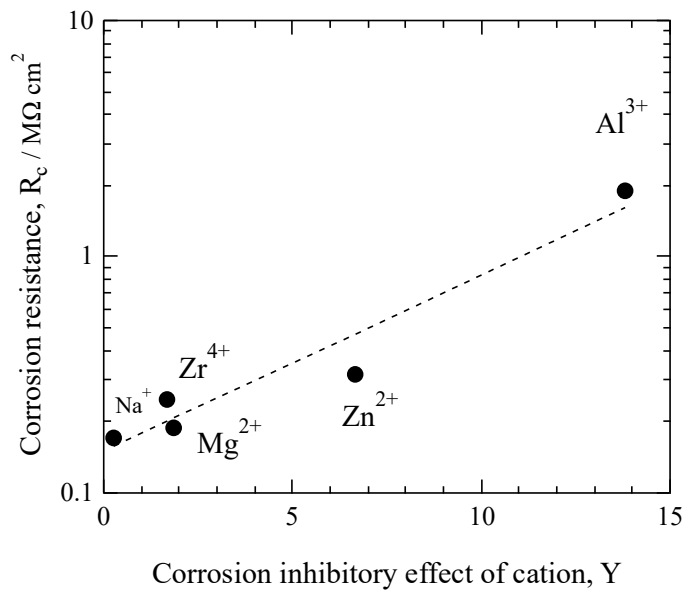


Fig. 10. Corrosion resistance as a function of corrosion inhibitory effect of metal cation, Y

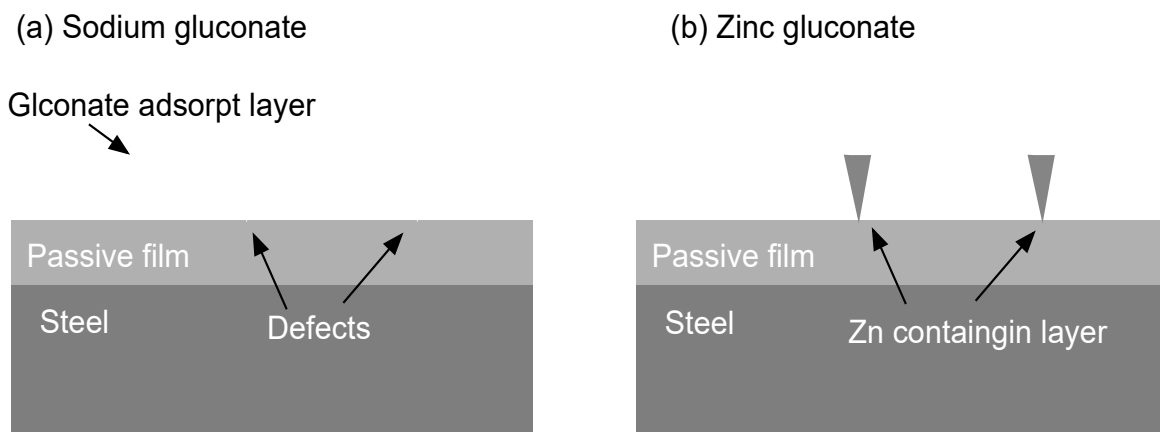


Fig. 11. Schematic representation of inhibition ability of gluconate improved by presence of Zn^{2+}

5. 今後の課題

本年度の研究から、単独で存在する金属カチオンによる水溶液中における鋼の腐食抑制効果を、腐食評価指標、 Y により定量的に評価できることが明らかとなった。更に、腐食インヒビターの腐食抑制効果も溶液中に共存する金属カチオンによって異なることも示された。金属カチオンに着目した塩化物イオンを含む環境中の腐食に関して、以下のような課題が残されている。

- 1) 本年度検討した以外の金属カチオンとインヒビターであるグルコン酸イオンが環境中に共存する場合の腐食抑制作用については不明である。
- 2) これまで、 Na^+ とそれ以外の金属カチオンが共存する際の鋼の腐食挙動は調査している。しかし、3種類以上の金属カチオンが共存するより実環境に近い溶液による腐食挙動は不明であり、その腐食速度を定量的に評価する指標はない。そのため、数種類の金属カチオンが存在する溶液中における腐食指標を作成することが必要である。
- 3) 鋼の腐食速度に及ぼす高濃度の塩化物イオン環境における金属カチオンの影響は調査できていない。より厳しい腐食環境においても金属カチオンによる腐食抑制効果が得られるのかについて研究を進める必要がある。

6. 文献

- 1) R. E. Melchers, *Corrosion Science*, 48, 4174 (2006).
- 2) G. S. Vasyliov, *Corrosion Science*, 98, 33 (2015).
- 3) R. T. Foley, *Corrosion*, 26, 58 (1970).
- 4) H. J. Engell, *Electrochimica Acta*, 22, 987 (1977).

5) M. Kato, M. Koiwai and J. Kuwano, *Corrosion Science*, 19, 937 (1979).

6) 加藤正義, 防食技術, 29, 89 (1980).

7) 加藤正義, 小岩井瑞江, 桑野 潤, 31, 27 (1982).

8) 高崎新一, *Zairyo-to-Kankyo*, 64, 114 (2015).

9) K. Otani, M. Sakairi, R. Sasaki, A. Kaneko, Y. Seki and D. Nagasawa, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18, 325 (2014).

10) S. Zhang, T. Shibata, T. Haruna, *Corrosion Science* 47, 1049 (2005).

11) M. Sakairi, Y. Kaneko, K. Otani, Y. Seki and D. Nagasawa, *Proc. of 18th International Corrosion Congress*, paper 533 (10 pages) (2011).

12) 坂入正敏, 大谷恭平, 兼子 彬, 関 雄輔, 長澤大介, *防錆管理*, 57, 147 (2013).

13) M. Sakairi, K. Otani and R. Sasaki, *Procedia Engineering*, 86, 589 (2014).

14) M. Sakairi, R. Sasaki, A. Kaneko, Y. Seki and D. Nagasawa, *Electrochimica Acta*, 131, 123 (2014).

15) K. Otani, M. Sakairi and A. Kaneko, *Material Transaction*, 57, 1539 (2016).

16) K. Otani and M. Sakairi, *Corrosion Science*, 111, 302 (2016).

17) S. Garai, S. Garai, P. Jaisankar, J. K. Singh, A. Elango, *Corrosion Science*, 60, 193 (2012).

18) J.E.O. Mayne and J.W. Menter, *Journal of Chemical Society*, 103 (1954).

19) J.E.O. Mayne and M.J. Pryor, *Journal of Chemical Society*, 1831 (1949).

Effect of Metal Cations on Passive Film Structure Formed on Iron

Masatoshi Sakairi, Kyohei Otani, Keita Suzuki

Hokkaido University

Summary

It was reported that the corrosion rate of mild steel was varied with metal cations in model fresh water and the possible reason was the incorporation of metal cations into passive film to improve the corrosion resistance of the film. The hardness of metal cations was applied to quantitative evaluation for metal cations effect on corrosion rate of steel, however, corrosion rate in solutions with some metal cations did not follow the hardness of metal cations. It is still not clear more hard metal actions can suppress the corrosion rate of steels. A corrosion inhibitor is often used to decrease corrosion of steels, however, metal cation effect on inhibition ability of corrosion inhibitor is also not clarify. In this study, the effects of metal cations on corrosion of iron in model fresh water and inhibition ability of gluconates for fresh water corrosion of iron enhanced by metal cations were investigated. Immersion test, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and surface observation and analysis with SEM and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were carried out.

The solutions used to investigate the influence of metal cations on corrosion behavior were five different metal cations containing solutions as 1 mol m^{-3} NaCl, 0.5 mol m^{-3} MgCl₂, 0.5 mol m^{-3} ZnCl₂, 0.33 mol m^{-3} AlCl₃, and 1 mol m^{-3} NaC with 0.5 mol m^{-3} ZrCl₂. 1 mol m^{-3} NaC₆H₁₁O₇ (sodium gluconate) or 0.5 mol m^{-3} C₁₂H₂₂O₁₄ Zn (zinc gluconate) were used for investigation of inhibition ability of gluconates for fresh water corrosion of mild steel enhanced by metal cations.

From SEM observation, a clear grain boundary was observed on specimens immersed in solutions with Na⁺, Mg²⁺ and Zr⁴⁺, while not intense corroded surface was observed on the specimens immersed in solutions with Zn²⁺ and Al³⁺. The corrosion resistance obtained from EIS results was increased with increasing the value of corrosion inhibitory effect of cation, which is calculated by metal cation hardness and volume ratio of molar volume between the hydroxide of cations and passive film.

The corrosion rate of specimen inhibited as gluconate ions in the solution, and it suppressed more coexistence of Zn²⁺. Based on EIS and XPS results, the increasing corrosion inhibition ability of gluconate ions by Zn²⁺ may be attributed to reduce the defects in the protective film of gluconates on steel.