

## 增甘膦及复配液缓蚀性能研究

陈小非<sup>1,2,3</sup>, 毛礼娜<sup>1,2,3</sup>, 郭康<sup>1,2,3</sup>, 殷超凡<sup>1,2,3</sup>, 陈启明<sup>1,2,3</sup>

(1. 武汉工程大学 化工与制药学院, 武汉 430073; 2. 绿色化工过程教育部重点实验室, 武汉 430073; 3. 湖北省新型反应器与绿色工艺重点实验室, 武汉 430073)

**摘要:** **目的** 合成增甘膦, 研究增甘膦及其复配液缓蚀性能。 **方法** 以亚磷酸、甲醛、甘氨酸为原料, 在酸性条件下, 合成增甘膦。通过塔菲尔曲线法和电化学阻抗谱, 测试酸性条件下 LY12 硬铝在增甘膦溶液中的缓蚀性能, 并与同类有机膦系缓蚀剂氨基三甲叉膦酸(ATMP)进行比较。同时, 在碱性条件下, 测试 LY12 硬铝在增甘膦复配液中的缓蚀性能。 **结果** 当 pH=1, 增甘膦缓蚀液质量分数为 0.5% 时, 缓蚀率可达 90%。在相同酸性条件及缓蚀剂含量下, 增甘膦缓蚀效果较 ATMP 好。在碱性条件下, 增甘膦单独使用缓蚀效果不佳, 与三乙醇胺复配后缓蚀效果较好。当增甘膦与三乙醇胺复配含量为 0.5% (质量分数) 三乙醇胺+0.4% (质量分数) 增甘膦时, LY12 硬铝在 pH=8.7 体系中的缓蚀率为 65.5%。 **结论** 增甘膦单独使用, 在酸性条件下有很好的缓蚀效果; 与三乙醇胺复配后, 在碱性条件下也有较好的缓蚀效果。

**关键词:** 增甘膦; 缓蚀剂; 极化曲线; 电化学阻抗谱; 复配

中图分类号: TG174.42 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2015)06-0082-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.06.016

### Corrosion Inhibition Performance of Glyphosine and Its Mixture

CHEN Xiao-fei<sup>1,2,3</sup>, MAO Li-na<sup>1,2,3</sup>, GUO Kang<sup>1,2,3</sup>, YIN Chao-fan<sup>1,2,3</sup>, CHEN Qi-ming<sup>1,2,3</sup>

(1. College of Chemical and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;  
(2. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430073, China;  
(3. New Reactor and Green Chemical Technology Laboratory of Hubei, Wuhan 430073, China)

**ABSTRACT: Objective** To synthesize glyphosine and study the corrosion inhibition performance of glyphosine and its mixture. **Methods** Glyphosine was synthesized with phosphate, formaldehyde and glycine in acidic solution. The corrosion inhibition performance of LY12 alloy in glyphosine solution under acidic condition was studied by Tafel curves and electrochemical impedance spectroscopy. And glyphosine was compared with the similar phosphonic acid, i. e., amino trimethylene phosphonic acid (ATMP). Besides, the corrosion inhibition performance of LY12 alloy was studied in glyphosine solution. **Results** When the pH=1, the mass concentration of glyphosine was 0.5%, the corrosion inhibition rate was up to 90%. And the corrosion inhibition effect of glyphosine solution was superior to ATMP under the same acidity and the same concentration of corrosion inhibitor. The corrosion

收稿日期: 2015-01-16; 修订日期: 2015-03-02

Received: 2015-01-16; Revised: 2015-03-02

作者简介: 陈小非(1989—), 男, 湖北人, 硕士研究生, 主要从事精细化工方面研究。

**Biography:** CHEN Xiao-fei (1989—), Male, from Hubei, Master graduate student, Research focus: fine chemicals.

通讯作者: 陈启明(1957—), 女, 湖北人, 教授, 主要从事精细化工方面研究。

**Corresponding author:** CHEN Qi-ming (1957—), Female, from Hubei, Professor, Research focus: fine chemicals.

inhibition effect of glyphosine was not ideal while used alone in alkaline condition. However, when it was mixed with trolamine, the corrosion inhibition effect was preferable. When the pH = 8.7 and the built-up concentration was 0.5% trolamine with 0.4% glyphosine, the corrosion inhibition rate of LY12 alloy was up to 65.5%. **Conclusion** The corrosion inhibition effect of glyphosine was excellent when used alone under acidic condition. Its corrosion inhibition effect was preferable when it was mixed with trolamine under alkaline condition.

**KEY WORDS:** glyphosine; corrosion inhibitor; polar curves; electrochemical impedance spectroscopy; complex formulation

增甘磷为一种植物生长调节剂,催熟增糖效果显著、毒性低、残留低,可作用于甘蔗、甜菜、甘薯、水果及大豆棉花等作物的生长调节<sup>[1]</sup>。另外,增甘磷具有甲叉膦酸结构,符合膦酸类缓蚀剂的结构,也可以作为金属缓蚀剂使用。有机膦酸类缓蚀剂能够与水或溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  等发生化学反应,形成一层难溶的沉淀物或络合物,并在金属表面不断沉积形成一层致密的保护膜,将金属表面和腐蚀环境分隔开,降低金属腐蚀速率<sup>[2]</sup>。同时,有机膦酸的极性膦羧基位置上磷、氧原子存在未成对电子,容易与金属表面的空轨道结合形成配位键,产生化学吸附,促进对金属的缓蚀保护作用<sup>[3]</sup>。含氮烃基膦酸具有类似氨基酸的结构,对金属有较好的螯合性,因而具有很好的缓蚀阻垢作用<sup>[4]</sup>。利用缓蚀剂间的协同效应,将缓蚀剂进行复配,可以增大吸附覆盖度和吸附稳定性,改变吸附速率,从而提高缓蚀效率。实际应用的缓蚀剂几乎都是由多种缓蚀物质复配而成,缓蚀剂间的协同作用可以减少缓蚀剂用量,降低生产成本,扩大缓蚀剂应用范围,解决单组难以克服的困难<sup>[5]</sup>。

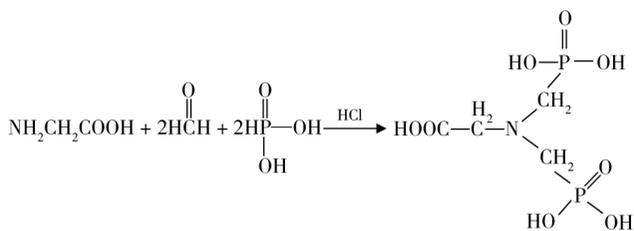
缓蚀剂缓蚀性能的评价方法有质量法、光谱法、表面谱法和电化学法。质量法是根据腐蚀前后材料质量变化来测定腐蚀程度,被认为是评价缓蚀效率最简便可靠的方法,目前也仍然是测量腐蚀的基本方法。质量法简便、直观、易操作,但测试结果受试样的制备、环境介质及实验操作等诸多因素限制,且只适用于金属的全面腐蚀,对于局部腐蚀及腐蚀机理的探究有较大局限性。光谱法和表面谱法是对缓蚀剂后对金属表面膜结构的作用进行研究,近年来已成为评价缓蚀剂的手段和技术;然而,此法不仅成本高,而且数据分析较为复杂,对于缓蚀机理的探讨也有待进一步研究。电化学法通过表征缓蚀剂与金属界面作用过程中产生的电化学信号,可以直接或间接地研究缓蚀剂的缓蚀效率及缓蚀机理。随着电化学测试技术的现代化,其检测速度快、信息丰富及原位测量的特点更为突出,该方法已逐渐成为缓蚀性能研究的主要手段<sup>[6-7]</sup>。

本实验采用电化学法,测试增甘磷及其复配液对 LY12 硬铝的缓蚀效率,探究其缓蚀机理及缓蚀行为。

## 1 实验

实验所用甘氨酸、37%~40% (质量分数) 甲醛溶液、亚磷酸、36%~38% (质量分数) 盐酸、无水乙醇、三乙醇胺等试剂均为分析纯。

将三口烧瓶固定于集热式恒温磁力搅拌油浴锅中,加入一定比例甘氨酸、亚磷酸、盐酸溶液,适宜温度下缓慢滴加甲醛溶液。滴加完毕后,升温至反应温度,待反应结束后,浓缩、静置、抽滤、洗涤、干燥,最终得到白色增甘磷晶体<sup>[8]</sup>。反应方程式如下:



用 RY-1 型熔点仪,对所得晶体进行熔点测定;用 Lambda750S 型红外光谱仪,对所得晶体进行红外光谱分析;用 Vario EL cube 元素分析仪对所得晶体进行 C, H, N 元素含量分析。

用塔菲尔曲线法评价不同酸性条件下增甘磷溶液对 LY12 硬铝的缓蚀情况;用电化学阻抗谱评价酸性条件下增甘磷溶液及空白液对 LY12 硬铝的缓蚀情况。在相同缓蚀剂含量、相同酸性条件下,用塔菲尔曲线法评价增甘磷和 ATMP 的缓蚀性能。在碱性条件下,分别用塔菲尔曲线法对空白液、三乙醇胺溶液、增甘磷溶液及三乙醇胺+增甘磷复配液进行缓蚀性能评价;在碱性条件下,分别用电化学阻抗谱对空白液、三乙醇胺溶液、增甘磷溶液及三乙醇胺+增甘磷复配液进行缓蚀性能评价测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 增甘磷的合成及表征

#### 2.1.1 增甘磷的合成

按  $n(\text{甘氨酸}) : n(\text{亚磷酸}) : n(\text{甲醛}) = 1 : 2 : 4$

混合三种试剂,在 104 °C 下反应 2.5 h,经浓缩、静置、抽滤、洗涤、干燥后,得到白色增甘磷结晶<sup>[1]</sup>备用。

### 2.1.2 熔点

用 RY-1 型熔点仪对增甘磷进行熔点测定。200 °C 时,白色晶体开始熔化,202 °C 变为黄褐色且在毛细管中膨胀,说明试样已开始分解,与报道一致。熔点约为 198 ~ 201 °C<sup>[9]</sup>。

### 2.1.3 红外光谱分析

用 Lambda750S 型红外光谱仪对产物进行红外光谱测试,结果如图 1 所示。

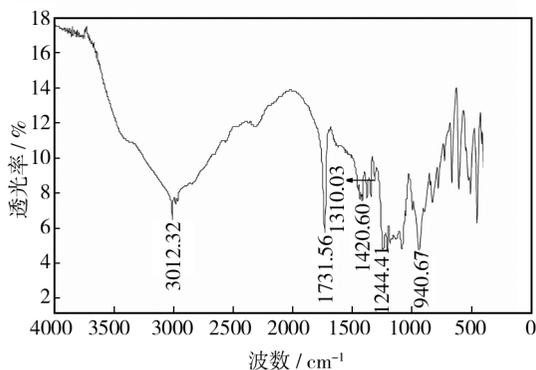


图 1 产物红外光谱

Fig. 1 The infrared spectrum of product

图 1 中,1731.56  $\text{cm}^{-1}$  处有一强吸收峰为氨基酸基团羧基上 C=O 键的伸缩吸收;1310.03  $\text{cm}^{-1}$  处有一中等强度峰是大部分氨基酸及其衍生物所特有的;3012.32  $\text{cm}^{-1}$  处为氨基酸基团中羧基上—OH 伸缩吸收峰;1244.41  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰为亚磷酸中 P=O 键吸收峰;1420.60  $\text{cm}^{-1}$  处是 P—CH<sub>2</sub>—N 键中 P—C 键吸收峰;940.67  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰是 P—C—N 键中的 C—N 键伸缩吸收峰。

### 2.1.4 元素分析

用 Vario EL cube 元素分析仪,对产物进行 C, H, N 元素含量分析,结果(以质量分数计)为:N 5.28%, C 18.13%, H 4.241%。与增甘磷中 C, H, N 元素含量相当,可以确定所得产物就是目标产物增甘磷。

## 2.2 增甘磷缓蚀性能评价

### 2.2.1 pH 对增甘磷缓蚀性能的影响

考察 0.5% (质量分数,后同)增甘磷溶液对 LY12 硬铝在酸性条件下的缓蚀性能,缓蚀情况随 pH 值的变化见表 1。

由表 1 可知,增甘磷缓蚀率随 pH 变化总趋势是:随 pH 的增大,缓蚀率降低。这可能是较强酸性条件

表 1 不同 pH 下的腐蚀情况

Tab. 1 The corrosion situation under different pH

pH	腐蚀电位/V	添加缓蚀剂前 腐蚀电流/A	添加缓蚀剂后 腐蚀电流/A	缓蚀率 /%
1	-0.56	$1.304 \times 10^{-4}$	$1.313 \times 10^{-5}$	89.93
2	-0.54	$1.763 \times 10^{-4}$	$2.468 \times 10^{-5}$	85.99
3	-0.60	$2.096 \times 10^{-5}$	$2.644 \times 10^{-6}$	87.38
4	-0.55	$8.249 \times 10^{-5}$	$9.166 \times 10^{-6}$	88.87
5	-0.57	$2.723 \times 10^{-5}$	$7.04 \times 10^{-6}$	74.15
6	-0.547	$1.326 \times 10^{-5}$	$4.71 \times 10^{-6}$	64.48
7	-0.528	$1.762 \times 10^{-5}$	$5.788 \times 10^{-6}$	67.15

有利于金属离子的释放,促进增甘磷与金属离子的快速络合成膜,从而对金属进行保护。

pH=1 时,空白液和缓蚀液的 Tafel 曲线如图 2 所示。由图 2 可知,pH=1 时,添加缓蚀剂后,腐蚀电流明显降低,说明增甘磷能减缓 LY12 硬铝的腐蚀;此时缓蚀剂吸附在金属表面形成保护膜,阻隔了腐蚀离子及腐蚀介质,对金属形成保护。添加增甘磷后,阴极和阳极曲线均明显向腐蚀电流小的方向移动,表明增甘磷对阴极和阳极反应均有抑制作用,为混合抑制型缓蚀剂。添加增甘磷后,腐蚀电位发生正移。一般来说,相对于空白溶液,如果添加缓蚀剂后腐蚀电位偏移值超过 85 mV,则可认为是阴极或阳极型缓蚀剂。此条件下,腐蚀电位正移 40 mV,说明在酸性条件下,增甘磷缓蚀剂是以抑制阳极为主的混合抑制型缓蚀剂<sup>[10-11]</sup>。

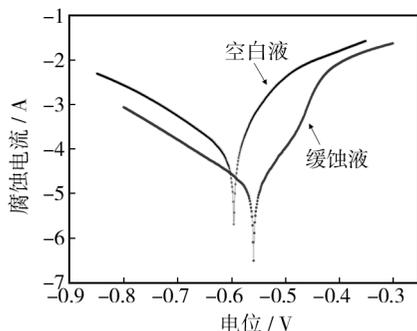


图 2 pH=1 时空白液和缓蚀液的 Tafel 曲线

Fig. 2 Tafel curve of the blank solution and the inhibition solution when pH=1

### 2.2.2 电化学阻抗谱评价增甘磷缓蚀性能

塔菲尔曲线法,能定量测定金属材料的腐蚀速率,但用来探究缓蚀剂对金属材料的吸附行为及缓蚀机理有局限性。在酸性条件下将自制的 LY12 硬铝电

极置于 0.5% 增甘磷水溶液及空白溶液中,分别进行电化学阻抗测试,如图 3 所示。

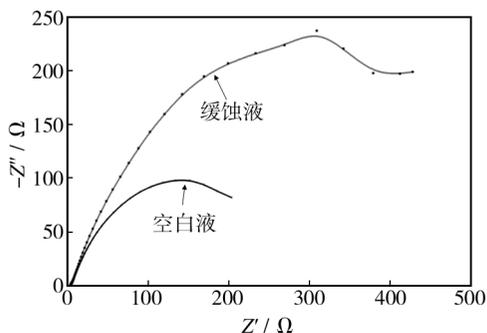


图3 增甘磷缓蚀液和空白液的电化学阻抗谱

Fig.3 The electrochemical impedance spectroscopy of the blank solution and the glyphosine solution

从图3可以看出,空白溶液仅表现出较小的一个容抗弧,加入增甘磷后容抗弧半径明显增大。电荷传递电阻增大,LY12硬铝在体系中的腐蚀受到抑制,腐蚀速率减小,表明增甘磷在LY12硬铝表面形成了明显的保护膜<sup>[12]</sup>。加入增甘磷后,除高频区呈现容抗弧外,低频区多出一段弧线,图谱形状与空白溶液不同,表明添加增甘磷后LY12硬铝的腐蚀机理发生了变化<sup>[13]</sup>。这说明增甘磷的缓蚀作用不仅是通过增甘磷分子吸附排列在金属表面形成保护膜,阻隔腐蚀介质及腐蚀离子,还能通过增甘磷分子中的有机磷酸基团与体系中的金属离子结合,形成难溶的沉淀物或络合物,在金属表面沉积成一层致密的保护膜,从而起到缓蚀效果<sup>[14]</sup>。增甘磷分子中没有憎水基团,所形成的保护膜薄,单靠缓蚀剂分子吸附在金属表面达不到隔绝腐蚀物质的效果,通过其分子中的有机磷酸基团与体系中的金属离子结合,形成难溶沉淀物或络合物沉积在金属表面,能较好地保护金属。

### 2.2.3 增甘磷与同类有机磷系缓蚀剂的比较

ATMP 又称氨基三甲叉磷酸,是市面上第一代含磷类有机缓蚀剂,其结构与增甘磷类似,都含有甲叉磷酸结构<sup>[15]</sup>。在相同缓蚀剂含量、相同酸性环境下,用塔菲尔曲线法对增甘磷和 ATMP 缓蚀性能进行对比,如图 4 所示。

由图 4 可知,在相同缓蚀剂含量、相同酸性条件下,与 ATMP 缓蚀液相比,增甘磷溶液体系中腐蚀电流较小,缓蚀效果较好。这可能是增甘磷分子结构中不仅有磷酸基团,还有羧基;由于羧基极性较磷酸基团强,更有利于缓蚀剂吸附在金属表面,形成保护膜。同时,从分子结构组成来看,增甘磷比 ATMP 少一个

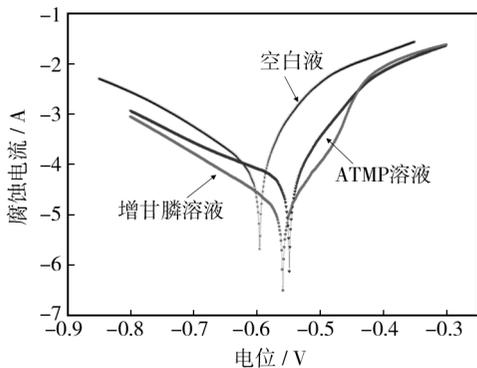


图4 空白液、ATMP、增甘磷缓蚀液的 Tafel 曲线

Fig.4 Tafel curves of blank solution, ATMP solution and glyphosine solution

磷酸基团,含磷量较低,也符合国家低磷少磷的政策规定。

## 2.3 增甘磷复配液缓蚀性能评价

### 2.3.1 复配前后的 Tafel 曲线

在碱性条件下,增甘磷单独使用缓蚀效果很差,因此考虑复配来增强其在碱性条件下的缓蚀效果。在 pH=8.7 条件下,分别对空白液、0.5% (质量分数,后同)三乙醇胺溶液、0.4% (质量分数,后同)增甘磷溶液及 0.5% (质量分数,后同)三乙醇胺+0.4% (质量分数,后同)增甘磷复配液(0.9% (质量分数,后同)复配液)进行 Tafel 曲线测试,结果见表 2 和图 5。

表2 LY12 硬铝在不同溶液中的 Tafel 曲线参数

Tab.3 Tafel curve parameters of LY12 alloy in different solutions

缓蚀剂	腐蚀电位 /V	腐蚀电流 /A	阴极斜率 /mV	阳极斜率 /mV	缓蚀率/%
空白液	-0.451	$1.424 \times 10^{-5}$	54.17	47.46	0
0.5% 三乙醇胺	-0.504	$1.088 \times 10^{-5}$	52.69	48.11	23.6
0.4% 增甘磷	-0.485	$9.491 \times 10^{-6}$	55.93	60.99	33.35
0.9% 复配液	-0.455	$4.912 \times 10^{-6}$	56.77	51.66	65.50

由表 2 及图 5 可知,在 pH=8.7 的腐蚀体系中,复配后 LY12 硬铝腐蚀电流较复配前及空白液明显减小,说明增甘磷与三乙醇胺复配,对 LY12 硬铝在碱性条件下有协同抑制腐蚀作用。这可能是由于三乙醇胺有氮原子及较多的极性基团羟基,与增甘磷复配后,能提高其吸附速率及吸附覆盖率,增强吸附稳定性,从而提高缓蚀率。复配前,三乙醇胺及增甘磷腐

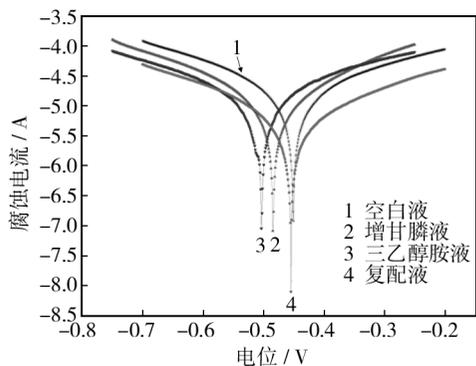


图5 不同溶液的 Tafel 曲线

Fig. 5 Tafel curves of different solutions

蚀电位均负移,阳极极化曲线斜率基本无变化,表明两者是通过抑制阴极反应来对 LY12 硬铝起缓蚀作用。复配后腐蚀电位又正移,说明两者的协同作用既能抑制阴极反应又能抑制阳极反应。

### 2.3.2 复配前后电化学阻抗谱

在 pH=8.7 腐蚀体系中,将自制 LY12 硬铝电极置于空白液、0.5% 三乙醇胺溶液、0.4% 增甘磷溶液、0.5% 三乙醇胺+0.4% 增甘磷复配液(0.9% 复配液)中,分别进行电化学阻抗谱测试,如图 6 所示。

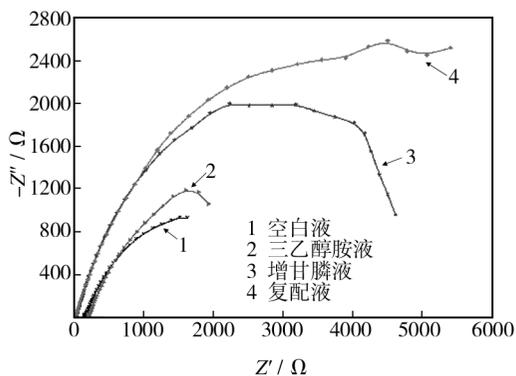


图6 不同溶液的电化学阻抗谱

Fig. 6 The electrochemical impedance spectroscopy of different solutions

从图 6 可以看出,空白液、三乙醇胺溶液、增甘磷溶液表现出单容抗弧,复配后容抗弧半径增大,电荷转移电阻增大;LY12 硬铝在体系中的腐蚀速率减小,表明增甘磷与三乙醇胺复配后能进一步提高缓蚀率,较它们单独使用缓蚀效果更佳。复配后除高频区出现容抗弧外,低频区多出一段直线,图谱形状与空白液及两试剂单独使用时都不同,说明复配使得 LY12 硬铝在碱性条件的腐蚀机理发生了变化。这应该是受增甘磷与三乙醇胺协同作用的影响,这样更有利于

LY12 硬铝的腐蚀抑制,与 Tafel 曲线的结果相吻合。

## 3 结论

1) 在酸性条件下,增甘磷是以抑制阳极为主的混合抑制型缓蚀剂,其缓蚀效果随 pH 的增大而降低。

2) 增甘磷的缓蚀行为包括两方面:增甘磷分子通过简单的物理及化学吸附,在金属表面形成保护膜,对金属进行保护;增甘磷分子中的有机膦酸基团与体系中的金属离子结合,形成难溶沉淀物或络合物沉积在金属表面,保护金属。后者起主要作用。

3) 在相同缓蚀剂含量和酸性条件下,与 ATMP 缓蚀液相比,增甘磷溶液缓蚀效果较好,且含磷量更低。

4) 在 pH=8.7 体系中,增甘磷单独使用对 LY12 硬铝的缓蚀效果不佳;当与三乙醇胺复配时会起到良好的缓蚀效果,能够应用于碱性腐蚀介质中。这是利用增甘磷与三乙醇胺的缓蚀协同效果,改变腐蚀体系的腐蚀机理,提高缓蚀效果。

## 参考文献

[1] 郭国瑞,朱如麟.植物生长调节剂——增甘磷的合成[J].赣南师范学院学报,1981(2):1—2.  
GUO Guo-ruì,ZHU Ru-lin. The Synthesis of a Plant Growth Regulator-glyphosine[J]. Journal of Gannan Normal University, 1981(2):1—2.

[2] 李彬.新型亚甲基膦酸阻垢剂的合成与性能研究[D].保定:河北科技大学,2011.  
LI Bin. The Synthesis and Properties of a Scale Inhibitor-new-methyl-phosphonic Acid[D]. Baoding: Hebei University of Science and Technology, 2011.

[3] 白媛丽.缓蚀阻垢用低分子有机膦酸的研制[D].成都:西南石油大学,2012.  
BAI Yuan-li. The Development of a Corrosion and Scale Inhibitor-low Molecular Organic Phosphonic Acid[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2012.

[4] 刘丽莎.有机膦酸缓蚀剂的研究发展现状[J].山西化工,2009,29(3):2—3.  
LIU Li-sha. The Research Situation of Organic Phosphonic Acid Corrosion Inhibitor [J]. Shanxi Chemical Industry, 2009, 29(3):2—3.

[5] 张存良.复合缓蚀剂的研制及应用[D].重庆:重庆大学,2007.  
ZHANG Cun-liang. The Development and Application of

- Composite Corrosion Inhibitor [D]. Chongqing: Chongqing University, 2007.
- [6] 陈振宇. 缓蚀剂开发与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- CHEN Zhen-yu. The Development and Application of Corrosion Inhibitor [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [7] 张天胜. 缓蚀剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- ZHANG Tian-sheng. Corrosion Inhibitor [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [8] 张光霞, 张巧云, 陈泽民, 等. 甘氨酸二亚甲基膦酸合成工艺研究 [J]. 工业水处理, 2011, 31(8): 1—2.
- ZHANG Guang-xia, ZHANG Qiao-yun, CHEN Ze-min, et al. Study on the Synthesis of Glyphosine [J]. Industry Water Treatment, 2011, 31(8): 1—2.
- [9] 黄明, 尹应武, 查正炯, 等. 甘氨酸法合成草甘膦中由甲醛引发的副反应研究 [J]. 农药学报, 2010, 12(1): 2—3.
- HUANG Ming, YIN Ying-wu, ZHA Zheng-jiong, et al. Study on the Synthetic Side Reaction of Glyphosine That Caused by Formaldehyde [J]. Journal of Pesticide Science, 2010, 12(1): 2—3.
- [10] 夏春兰, 吴田, 刘海宁, 等. 铁极化曲线的测定及应用实验研究 [J]. 大学化学, 2003, 18(5): 1—3.
- XIA Chun-lan, WU Tian, LIU Hai-ning, et al. Study on the Determination and Application of Iron Polar Curve [J]. University Chemistry, 2003, 18(5): 1—3.
- [11] 邓书端, 李向红, 付惠, 等.  $H_3PO_4$  溶液中迎春花叶提取物对锌的缓蚀行为 [J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(7): 3—4.
- DENG Shu-duan, LI Xiang-hong, FU Hui, et al. Inhibition Behavior of Jasminum Nudiflora Lindl Leaves Extract for Zinc in  $H_3PO_4$  Solution [J]. Corrosion and Protection, 2014, 35(7): 3—4.
- [12] 李谦定, 卢永斌, 李善建, 等. P110 钢盐酸酸化缓蚀剂 QL-1 的合成及应用性能 [J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(4): 3—4.
- LI Qian-ding, LU Yong-bin, LI Shan-jian, et al. Synthesis and Performance Evaluation of a Kind Hydrochloric Acid Acidizing Corrosion Inhibitor QL-1 for P110 Steel [J]. Corrosion and Protection, 2012, 33(4): 3—4.
- [13] 樊玉光, 李格妮, 陈兵, 等. 炼厂循环水中 16MnR 腐蚀电化学阻抗谱 [J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(7): 2—3.
- FAN Yu-guang, LI Ge-ni, CHEN Bing, et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Corrosion of 16MnR in Circulating Water of Refinery [J]. Corrosion and Protection, 2014, 35(7): 2—3.
- [14] APPARAO B V. Synergistic Effect of N, N-Bis (phosonomethyl) Glycine and Zinc Ions in Corrosion Control of Carbon Steel in Cooling Water Systems [J]. Taylor and Francis Group, 2010(5): 8—9.
- [15] 王霞, 白丽媛, 思玉琬, 等. 氨基三甲叉膦酸的合成及其缓蚀阻垢性能 [J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(5): 1—2.
- WANG Xia, BAI Li-yuan, SI Yu-hu, et al. Synthesis and Performance Amino Trimethylene Phosphonic Acid [J]. Corrosion and Protection, 2012, 33(5): 1—2.

(上接第 64 页)

- [15] 刘成松, 秦林, 李翠玲, 等. 304 不锈钢表面 Mo 合金化改性层组织结构及耐磨性研究 [J]. 表面技术, 2014, 43(5): 100—104.
- LIU Cheng-song, QIN Lin, LI Cui-ling, et al. Study on Microstructure and Wear Resistance of Mo Surface Alloying Layer on 304 Stainless Steel [J]. Surface Technology, 2014, 43(5): 100—104.
- [16] 殷秀银, 柏立庆, 吴玉萍. 扩散处理后的 FeCrNi 涂层结合强度与断口特征研究 [J]. 表面技术, 2012, 41(5): 64—69.
- YIN Xiu-yin, BAI Li-qing, WU Yu-ping. Research on the Bonding Strength and Fracture Morphology of the Diffusion Treated FeCrNi Coating [J]. Surface Technology, 2012, 41(5): 64—69.

(上接第 74 页)

- LIANG Ming-hua, ZHAO Guo-xian, FENG Yao-rong. Critical Pitting Temperature of 22Cr Duplex Stainless Steel [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(6): 392—394.
- [13] 张燕, 李颖. 输油气管线的微生物腐蚀与防护 [J]. 装备环境工程, 2008, 5(5): 45—48.
- ZHANG Yan, LI Ying. Microbiological Corrosion and Protection of Oil and Gas Pipeline [J]. Equipment Environmental Engineering, 2008, 5(5): 45—48.
- [14] STAROSVETSK Y, ARMON J O, GROYSMAN R A. Fouling of Carbon Steel Heat Exchanger Caused by Iron Bacteria [J]. Materials Performance, 1999, 38(1): 55—61.
- [15] 李文涛, 林晶. 微生物膜下 Q235 钢腐蚀行为的表面分析 [J]. 装备环境工程, 2007, 4(6): 19—22.
- LI Wen-tao, LIN Jing. Surface Analysis of Q235 Steel Corrosion Behavior under Biofilms [J]. Equipment Environmental Engineering, 2007, 4(6): 19—22.