

盐酸溶液中 Tween-80 和 CTAB 对 Q235 钢的缓蚀协同作用

张银辉, 王玮, 常洪莉, 宫敬

(中国石油大学(北京) a.油气管道输送安全国家工程实验室 b.石油工程教育部
重点实验室 c.城市油气输配技术北京市重点实验室, 北京 102249)

摘 要: **目的** 探究 Tween-80 (失水山梨醇单油酸酯聚氧乙烯醚) 和 CTAB (十六烷基三甲基溴化铵) 共同存在于盐酸溶液中时, 两者对钢材的缓蚀协同作用。 **方法** 采用失重法、极化曲线、阻抗谱、协同参数、SEM 图和 AFM 图, 对钢材腐蚀的电化学特征、Tween-80 和 CTAB 的协同作用效果以及钢材腐蚀后的表面形貌进行探究。 **结果** 在各反应温度下, 当不同浓度 Tween-80 与 2×10^{-5} mol/L CTAB 共同作用于 1 mol/L 盐酸溶液中时, 腐蚀电流密度显著减小, 电荷转移电阻显著增大。复配缓蚀剂属于混合型缓蚀剂, 能够同时抑制阴极和阳极反应, 其缓蚀效率随反应温度升高而下降。当反应温度为 30、40、50 °C 时, 复配缓蚀剂分别在 Tween-80 浓度为 5×10^{-6} 、 2×10^{-5} 、 2×10^{-5} mol/L 的条件下达到最佳缓蚀效果, 最佳缓蚀效率分别为 97.05%、94.00% 和 93.96%。SEM 图和 AFM 图显示, 钢材在含复配缓蚀剂的盐酸溶液中反应 12 h 后, 表面平坦, 平均粗糙度很小。 **结论** Tween-80 与 CTAB 以一定浓度共同存在于盐酸溶液中时, 两者之间具有很好的协同作用。复配缓蚀剂能够显著提高缓蚀效率, 有效地抑制钢材的腐蚀。

关键词: Tween-80; CTAB; 缓蚀剂; Q235 钢; 盐酸

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0011-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.002

Synergistic Effect of Tween-80 and CTAB on Corrosion Inhibition of Q235 Steel in HCl Solution

ZHANG Yin-hui, WANG Wei, CHANG Hong-li, GONG Jing

(a.National Engineering Laboratory for Pipeline Safety, b.MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, c.Beijing Key
Laboratory of Urban Oil and Gas Distribution Technology, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

ABSTRACT: The work aims to study synergistic effect of Tween-80 and CTAB coexisting in HCl solution on corrosion inhibition of steel. Electrochemical characteristics of steel corrosion, synergistic effect of Tween-80 and CTAB, and surface morphology of corroded steel were investigated by means of weight loss method, polarization curve, impedance spectroscopy, synergistic parameters, SEM and AFM images. At each reaction temperature, when different concentrations of Tween-80 and $2 \times$

收稿日期: 2018-02-21; 修订日期: 2018-05-05

Received: 2018-02-21; Revised: 2018-05-05

基金项目: 国家自然科学基金(51422406, 51534007, 51274218); 国家科技十三五重大专项(2016ZX05028-004-001, 2016ZX05066005-001)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51422406, 51534007, 51274218), National Science and Technology "Thirteenth Five-Year" Major Project (2016ZX05028-004-001, 2016ZX05066005-001)

作者简介: 张银辉(1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为多相流动、腐蚀与防护。

Biography: ZHANG Yin-hui (1991—), Male, Master, Research focus: multiphase flow, corrosion and protection.

通讯作者: 王玮(1982—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为多相流动、腐蚀与防护。邮箱: w.wang@cup.edu.cn

Corresponding author: WANG Wei (1982—), Male, Doctor, Professor, Research focus: multiphase flow, corrosion and protection. E-mail: w.wang@cup.edu.cn

10^{-5} mol/L CTAB coexist in HCl solution, corrosion current density reduced significantly while charge transfer resistance increased significantly. The compounded inhibitor was a mixed-type inhibitor which could simultaneously inhibit anodic and cathodic reactions, and its inhibition efficiency decreased with the increase of temperature. At the reaction temperature of 30, 40 and 50 °C, the optimum inhibition effect could be achieved if the concentration of Tween-80 was 5×10^{-6} , 2×10^{-5} and 2×10^{-5} mol/L, respectively; and the optimum inhibition efficiency was 97.05%, 94.00% and 93.96%, respectively. SEM and AFM images showed that the steel surfaces was flat and intact, and average roughness was small after 12 hours of reaction in HCl solution containing compounded inhibitor. Tween-80 and CTAB have good synergistic effect when they coexist at a certain concentration in HCl solution. The compounded inhibitor can significantly improve inhibition efficiency and effectively inhibit corrosion of steel.

KEY WORDS: Tween-80; CTAB; inhibitor; Q235 steel; HCl

对于已经发生锈蚀的钢材和设备,有时需要对其表面进行清洗处理。为避免酸洗过程中酸液腐蚀基体钢材,需要在酸液中加入必要的缓蚀剂^[1-5]。目前,关于将一些表面活性剂作为缓蚀剂的研究,已经有许多报道。非离子型表面活性剂多为绿色环保的有机物,是其中应用较为广泛的缓蚀剂类型^[6-13]。

Tween 系列物质属于绿色环保的非离子型表面活性剂,相关学者对其在不同酸性环境中的缓蚀作用进行了研究^[11-13]。研究表明,在酸液中,Tween 系列物质可通过其分子中的一OH 基团与金属表面上已吸附的水分子之间形成氢键进行吸附,在金属表面形成一层较为稳定的吸附膜,有效地抑制钢材的腐蚀^[11]。虽然前人的研究结果表明,Tween 系列物质在酸性溶液中对钢材具有缓蚀作用,但其单独作用时的缓蚀效率却不是太高,而且达到最佳缓蚀效率时的使用量较大。因此,可以考虑将其与其他物质进行合理复配,从而达到减小使用量及产生较高缓蚀效率的目的。

CTAB 属于一种常用的阳离子型表面活性剂,研究表明,在酸液中带正电的钢材表面会吸附 CTAB 电离出的 Br^- 或其他卤素离子,变为带负电,进而通过静电作用吸附电离后带正电的 CTAB,并形成稳定的吸附膜,达到抑制腐蚀的目的^[14-17]。

缓蚀剂的协同效应是指不同缓蚀剂共同作用时,能使缓蚀效果得到加强,从而有效地克服单一缓蚀剂作用时用量大且效果不佳的缺点^[18-21]。基于前人的研究结果可以分析得到,Tween-80 和 CTAB 在酸液中对钢材的腐蚀都有一定的抑制作用,两者之间可能会存在协同作用。但两者复配后的缓蚀效果如何,能否提高缓蚀效率,并减小缓蚀剂用量,目前仍未有相关的研究报道。因此,本研究采用电化学、SEM 和 AFM 表面微观形貌测定方法,对 Tween-80 与 CTAB 在盐酸溶液中对碳钢的缓蚀协同作用进行了研究。

1 实验

1.1 实验材料

实验所用钢材为 Q235 钢,其化学组成(质量分数)为: C 0.15%, Si 0.25%, Mn 0.55%, P 0.04%,

S 0.04%, Fe 余量。工作电极为圆柱型钢材,工作面积为 1.13 cm^2 ,失重测量和表面微观形貌分析所用钢材尺寸均为 $20 \text{ mm} \times 13 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。实验所用钢材表面均采用 SiC 砂纸逐级打磨至 2000#,去离子水冲洗,丙酮脱脂,再用去离子水冲洗,热空气干燥。

腐蚀溶液为 1 mol/L 盐酸溶液,采用 37% 的分析纯浓盐酸和去离子水配制而成。Tween-80 和 CTAB 均为高纯度试剂,从 sigma 试剂网站购置。Tween-80 单独作用于盐酸溶液中时,其浓度分别为 5×10^{-6} 、 2×10^{-5} 、 4×10^{-5} 、 1×10^{-4} 、 5×10^{-4} 、 1×10^{-3} mol/L。Tween-80 与 CTAB 共同作用于盐酸溶液中时,Tween-80 的浓度与其单独作用时相同,CTAB 浓度则均为 2×10^{-5} mol/L。

1.2 失重法

测试前使用天平对试样进行精确称量,测量后将试样浸没于含有不同浓度 Tween-80 和不同浓度复配缓蚀剂的 1 mol/L 盐酸溶液中,反应 12 h。反应结束后取出试样,去除表面腐蚀产物,冲洗干燥并精确称量。比较不同条件下试样反应前后的质量变化,进而得到缓蚀效率,计算方法如式(1)。每一反应条件下测量三个试样,取质量变化的平均值。

$$\eta = \frac{\Delta m_1 - \Delta m_2}{\Delta m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为缓蚀效率(%); Δm_1 为试样在纯盐酸溶液中的损失质量(g); Δm_2 为试样在含缓蚀剂盐酸溶液中的损失质量(g)。

1.3 电化学测量

实验温度分别为 30、40、50 °C,采用恒温水浴锅进行控温。电化学测量采用标准三电极体系:工作电极为 Q235 钢,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。电化学分析仪采用上海辰华生产的 CHI604E。

进行电化学测量前,工作电极先在酸液中浸没 1 h,使其腐蚀电位达到稳定。阻抗谱在开路电位下测量,振幅为 10 mV,频率为 100 kHz~0.01 Hz。极化曲线的测量电位为相对于稳定开路电位的 -250~250 mV,

扫描速率为 1 mV/s。

缓蚀效率可以通过阻抗谱和极化曲线的测量结果得到，计算方法如式（2）及（3）：

$$\eta = \frac{J_{\text{corr}}^0 - J_{\text{corr}}}{J_{\text{corr}}^0} \times 100\%$$
 (2)

式中： η 为缓蚀效率（%）； J_{corr}^0 为纯酸液中的腐蚀电流密度（A/cm²）； J_{corr} 为含缓蚀剂酸液中的腐蚀电流密度（A/cm²）。

$$\eta = \frac{R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}}^0}{R_{\text{ct}}} \times 100\%$$
 (3)

式中： η 为缓蚀效率（%）； R_{ct}^0 为纯酸液中的电荷转移电阻（Ω·cm²）； R_{ct} 为含缓蚀剂酸液中的电荷转移电阻（Ω·cm²）。

1.4 表面微观形貌分析

钢材在酸液中反应 12 h，反应结束后取出钢材，并用去离子水轻微冲洗表面，热空气干燥后进行表面微观形貌分析。SEM 测试采用 FEI 生产的 Quanta 200F，AFM 测试采用 Bruker 生产的 Multimode 8。

2 结果及讨论

2.1 Tween-80 的缓蚀作用

2.1.1 失重测量

不同温度下，钢材在含不同浓度 Tween-80 的 1 mol/L 盐酸溶液中的失重测量结果如表 1 所示。从表 1 中可以得到，各反应温度下，随溶液中 Tween-80 浓度的升高，钢材失重下降，缓蚀效率逐渐增大。当 Tween-80 浓度较低时，缓蚀效率变化量较大；浓度较高时，缓蚀效率变化量较小。随反应温度的升高，失重增大，缓蚀效率下降。

2.1.2 极化曲线测量

不同温度下，工作电极在含不同浓度 Tween-80

表 1 不同温度下钢材在含不同浓度 Tween-80 的 1 mol/L 盐酸溶液中的失重测量结果

Tab.1 Weight-loss results for steel in 1 mol/L HCl solution containing different concentrations of Tween-80 at different temperatures

<i>t</i> /°C	Tween-80 /(×10 ⁻⁵ mol·L ⁻¹)	Δ <i>m</i> /g	<i>v</i> /(g·m ⁻² ·h ⁻¹)	η /%
30	Blank	0.112	14.315	
	0.5	0.050	6.391	55.36
	2	0.024	3.067	78.57
	4	0.019	2.428	83.04
	10	0.015	1.917	86.61
	50	0.013	1.662	88.39
	100	0.014	1.789	87.50
40	Blank	0.206	26.329	
	0.5	0.163	20.833	20.87
	2	0.069	8.819	66.50
	4	0.040	5.112	80.58
	10	0.028	3.579	86.41
	50	0.025	3.195	87.86
	100	0.027	3.451	86.89
50	Blank	0.467	59.688	
	0.5	0.379	48.441	18.84
	2	0.164	20.961	64.88
	4	0.116	14.826	75.16
	10	0.065	8.308	86.08
	50	0.061	7.797	86.94
	100	0.059	7.541	87.37

的 1 mol/L 盐酸溶液中的极化曲线及拟合参数结果如图 1 和表 2 所示。从图 1 及表 2 可以得到，各反应温度下，随盐酸溶液中 Tween-80 浓度的升高，腐蚀电流密度逐渐减小，缓蚀效率逐渐增大，在其浓度为 5×10⁻⁴ mol/L 时，缓蚀效率达到最大，浓度再增加，则缓蚀效率变化不大。这是由于随 Tween-80 浓度的增加，其在钢材表面的吸附量逐渐增加，使得表面覆

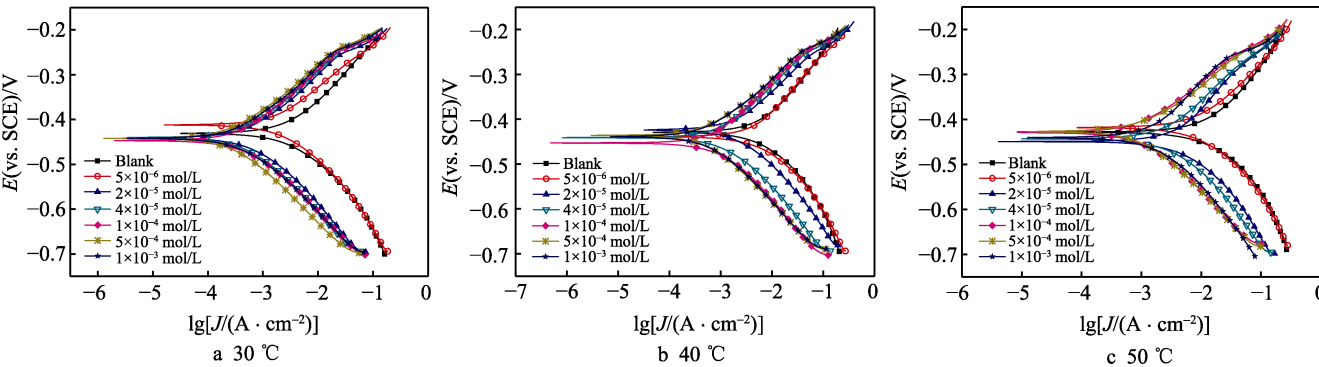


图 1 不同温度下工作电极在含不同浓度 Tween-80 的 1 mol/L 盐酸溶液中的极化曲线
Fig.1 Polarization curves for working electrode in 1 mol/L HCl solution containing different concentrations of Tween-80 at different temperatures

表 2 不同温度下工作电极在含不同浓度 Tween-80 的 1 mol/L 盐酸溶液中的电化学极化参数

Tab.2 Electrochemical polarization parameters for working electrode in 1 mol/L HCl solution containing different concentrations of Tween-80 at different temperatures

$t/^\circ\text{C}$	Tween-80/ ($\times 10^{-5}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$E_{\text{corr}}/$ mV	$J_{\text{corr}}/$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$\beta_a/$ ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	$\beta_c/$ ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	$\eta/\%$
30	Blank	-431	2627.43	119.52	111.98	
	0.5	-412	1070.68	101.04	116.01	59.25
	2	-440	529.69	102.91	112.75	79.84
	4	-440	389.12	100.08	111.35	85.19
	10	-447	379.14	99.95	109.00	85.57
	50	-442	234.63	92.63	111.19	91.07
	100	-442	313.98	93.21	107.93	88.05
40	Blank	-429	5710.62	127.96	128.97	
	0.5	-439	4451.43	130.87	121.30	22.05
	2	-424	1931.33	105.70	115.26	66.18
	4	-441	983.37	103.93	112.44	82.78
	10	-453	791.49	107.89	117.26	86.14
	50	-436	524.81	94.39	108.52	90.81
	100	-439	517.38	91.74	111.00	90.94
50	Blank	-428	13 017.70	145.01	142.84	
	0.5	-418	10 177.24	123.70	125.04	21.82
	2	-449	4678.56	113.44	102.07	64.06
	4	-443	2731.11	107.94	108.53	79.02
	10	-429	1748.28	101.52	112.31	86.57
	50	-427	1537.39	102.42	112.38	88.19
	100	-440	1830.29	113.25	100.68	85.94

盖度逐渐增加^[22]。当溶液中 Tween-80 浓度过高时, 会超过其临界胶束浓度, 进而在溶液中形成胶束, 使得钢材表面缓蚀剂分子的吸附量不再增加^[23]。各反应条件下的腐蚀电位相较于纯盐酸溶液的变化量都小于 85 mV, 表明 Tween-80 属于混合型缓蚀剂, 能同时抑制阴极和阳极反应^[24-26]。

2.1.3 阻抗谱测量

不同温度下, 工作电极在含不同浓度 Tween-80 的 1 mol/L 盐酸溶液中的 Nyquist 图谱及拟合参数结果如图 2 和表 3 所示, 拟合等效电路如图 3 所示。图 3 中 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, CPE 为常相位角元件, L 为电感元件, R_L 为电感电阻。高频电容弧通常可归因于双电层电容, 低频感抗弧可归因于金属表面吸附粒子的弛豫过程或钝化表面的再溶解^[21]。CPE 的阻抗计算方法如式 (4)^[27-29]:

$$Z_{\text{CPE}} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (4)$$

式中: Y_0 为 CPE 的大小; j 为虚根; ω 为角频率; n 为关于相位移的指数项, 用以表征金属表面的不均匀程度^[30]。界面双电层电容 C_{dl} 的计算方法如式 (5)^[31-33]:

$$C_{dl} = Y_0 (2\pi f_{\max})^{n-1} \quad (5)$$

式中: f_{\max} 为阻抗虚部达到最大时的频率。

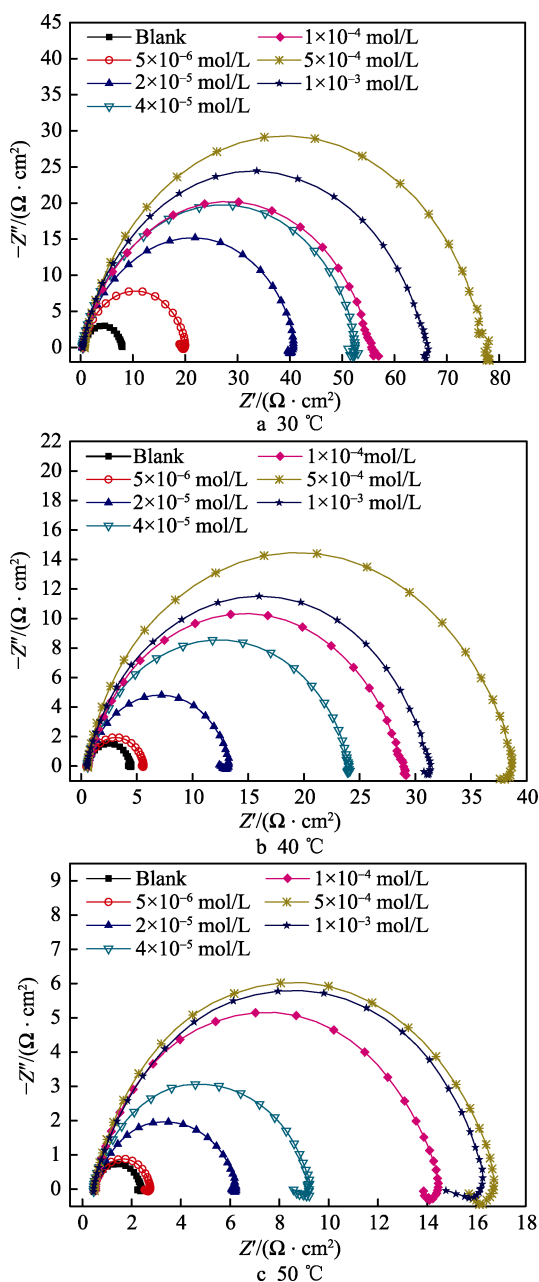


图 2 不同温度下工作电极在含不同浓度 Tween-80 的 1 mol/L 盐酸溶液中的 Nyquist 图谱

Fig.2 Nyquist plots for working electrode in 1 mol/L HCl solution containing different concentrations of Tween-80 at different temperatures

从图 2 和表 3 可以得到, 各反应温度下, 盐酸溶液中加入 Tween-80 后, 工作电极的阻抗响应发生了很大变化, 电荷转移电阻 R_{ct} 增大, 界面双电层电容 C_{dl} 减小。随 Tween-80 浓度升高, R_{ct} 逐渐增大, C_{dl} 逐渐减小, 缓蚀效率逐渐增加, 并最终趋于稳定。这是由于 Tween-80 加入至盐酸溶液中后, 其会挤走原本吸附在钢材表面的介电常数较大的水分子和其他

表 3 不同温度下工作电极在含不同浓度 Tween-80 的 1 mol/L 盐酸溶液中的电化学阻抗参数
Tab.3 Electrochemical impedance parameters for working electrode in 1 mol/L HCl solution containing different concentrations of Tween-80 at different temperatures

$t/^{\circ}\text{C}$	Tween-80/ ($\times 10^{-5}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$R_s/$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	CPE		$R_{ct}/$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$\eta/\%$
			$C_{dl}/$ ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n		
30	Blank	0.51	587.98	0.86	7.43	
	0.5	0.45	305.17	0.86	19.40	61.70
	2	0.47	164.54	0.86	39.67	81.27
	4	0.48	148.21	0.86	51.85	85.67
	10	0.45	141.97	0.87	54.04	86.25
	50	0.46	111.95	0.88	75.05	90.10
	100	0.44	134.28	0.86	65.52	88.66
40	Blank	0.48	929.01	0.82	3.90	
	0.5	0.47	776.02	0.83	5.18	24.71
	2	0.44	362.26	0.85	12.50	68.80
	4	0.43	169.40	0.85	23.12	83.13
	10	0.46	165.46	0.85	27.86	86.00
	50	0.44	126.96	0.87	37.14	89.50
	100	0.48	145.48	0.86	30.16	87.07
50	Blank	0.45	1224.70	0.83	1.84	
	0.5	0.47	1023.14	0.84	2.27	18.94
	2	0.40	558.48	0.85	5.77	68.11
	4	0.49	265.88	0.85	8.59	78.58
	10	0.42	204.66	0.86	13.49	86.36
	50	0.46	184.95	0.86	15.42	88.07
	100	0.47	184.02	0.85	15.35	88.01

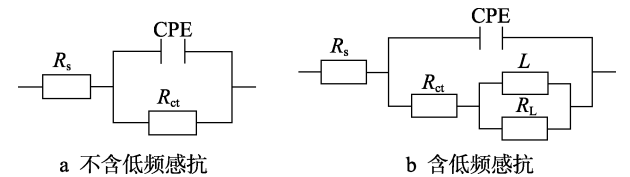


图 3 拟合等效电路
Fig.3 Equivalent circuits for impedance data fitting: a) no low frequency inductance, b) low frequency inductance

粒子，并在钢材表面形成一层保护膜。且随其浓度的增加，钢材表面缓蚀剂分子的吸附量逐渐增加，保护膜覆盖度逐渐增加，从而抑制了钢材的溶解及溶液中腐蚀性粒子向钢材表面的扩散^[34]。

2.2 Tween-80 和 CTAB 的缓蚀协同作用

2.2.1 失重测量

不同温度下，钢材在含复配缓蚀剂的 1 mol/L 盐酸溶液中的失重测量结果如表 4 所示。从表 4 可以得到，各反应温度下，钢材在含复配缓蚀剂盐酸溶液

中的失重显著减小，具有较高的缓蚀效率。随复配缓蚀剂中 Tween-80 浓度的升高，缓蚀效率下降。当复配缓蚀剂中 Tween-80 的浓度较低时，缓蚀效率显著高于只含 Tween-80 条件下的缓蚀效率，说明此时 Tween-80 与 CTAB 之间具有很好的协同作用效果。当复配缓蚀剂中 Tween-80 的浓度较高时，缓蚀效率略高于只含 Tween-80 条件下的缓蚀效率，说明此时 Tween-80 与 CTAB 之间不具有明显的协同作用，不能显著提高缓蚀效果。随温度的升高，复配缓蚀剂的缓蚀效率下降。

表 4 不同温度下钢材在含不同浓度 Tween-80 和 2×10^{-5} mol/L CTAB 的 1 mol/L 盐酸溶液中的失重测量结果
Tab.4 Weight-loss results for steel in 1 mol/L HCl solution containing different concentrations of Tween-80 and 2×10^{-5} mol/L CTAB at different temperatures

$t/^{\circ}\text{C}$	Tween-80/ ($\times 10^{-5}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\Delta m/\text{g}$	$v/$ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	$\eta/\%$
30	Blank	0.112	14.315	
	0.5	0.003	0.383	97.32
	2	0.004	0.511	96.43
	4	0.006	0.767	94.64
	10	0.007	0.895	93.75
	50	0.007	0.895	93.75
	100	0.008	1.022	92.86
40	Blank	0.206	26.329	
	0.5	0.028	3.579	86.41
	2	0.012	1.534	94.17
	4	0.012	1.534	94.17
	10	0.013	1.662	93.69
	50	0.017	2.173	91.75
	100	0.020	2.556	90.29
50	Blank	0.467	59.688	
	0.5	0.089	11.375	80.94
	2	0.031	3.962	93.36
	4	0.035	4.473	92.51
	10	0.040	5.112	91.43
	50	0.045	5.752	90.36
	100	0.046	5.879	90.15

2.2.2 极化曲线测量

复配体系以 2×10^{-5} mol/L CTAB 与不同浓度 Tween-80 复配得到，其中 Tween-80 浓度与其单独作用时的浓度相同。不同温度下，工作电极在含 2×10^{-5} mol/L CTAB 的 1 mol/L 盐酸溶液中的极化曲线及拟合参数结果如图 4 和表 5 所示。不同温度下，工作电极在含复配缓蚀剂的 1 mol/L 盐酸溶液中的极化曲线和拟合参数结果如图 5 和表 6 所示。

从图 5 和表 6 可以得到，各反应温度下，盐酸溶液中加入复配缓蚀剂后，阴极和阳极电流密度显著减

小,且腐蚀电位变化量小于 85 mV,表明复配缓蚀剂属于混合型缓蚀剂,能同时抑制阴极和阳极反应^[24-26]。反应温度为 30 ℃时,复配体系在 Tween-80 浓度为 5×10^{-6} mol/L 时达到最佳缓蚀效果,最佳缓蚀效率为 96.02%。反应温度为 40 ℃和 50 ℃时,复配

体系在 Tween-80 的浓度为 2×10^{-5} mol/L 时达到最佳缓蚀效果,最佳缓蚀效率分别为 93.64%和 93.55%。当复配体系中 Tween-80 的浓度再增加时,缓蚀效率则会逐渐减小,但减小的幅度不大。在较高 Tween-80 浓度下,复配体系的缓蚀效率略高于 Tween-80 单独作用时的缓蚀效率。随反应温度的升高,复配缓蚀剂的缓蚀效率下降。

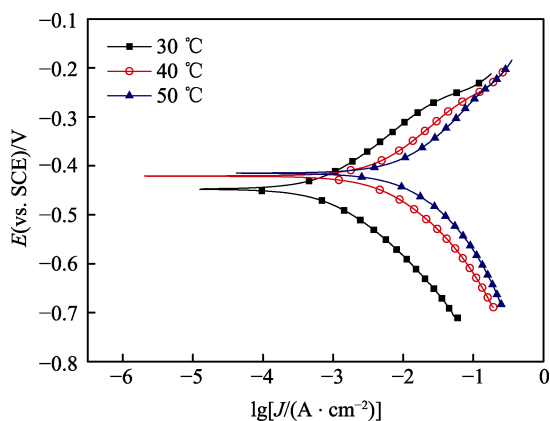


图 4 不同温度下工作电极在含 2×10^{-5} mol/L CTAB 的 1 mol/L 盐酸溶液中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves for working electrode in 1 mol/L HCl solution containing 2×10^{-5} mol/L CTAB at different temperatures

表 5 不同温度下工作电极在含 2×10^{-5} mol/L CTAB 的 1 mol/L 盐酸溶液中的电化学极化参数

Tab.5 Electrochemical polarization parameters for working electrode in 1 mol/L HCl solution containing 2×10^{-5} mol/L CTAB at different temperatures

$t/^\circ\text{C}$	CTAB/ $(\times 10^{-5}$ mol·L ⁻¹)	$E_{\text{corr}}/$ mV	$J_{\text{corr}}/$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$\beta_a/$ ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	$\beta_c/$ ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	$\eta/\%$
30	Blank	-431	2627.43	119.52	111.98	
	2	-448	666.58	108.03	114.22	74.63
40	Blank	-429	5710.62	127.96	128.97	
	2	-421	3910.63	117.11	122.31	31.52
50	Blank	-428	13017.70	145.01	142.84	
	2	-415	9403.99	131.08	138.27	27.76

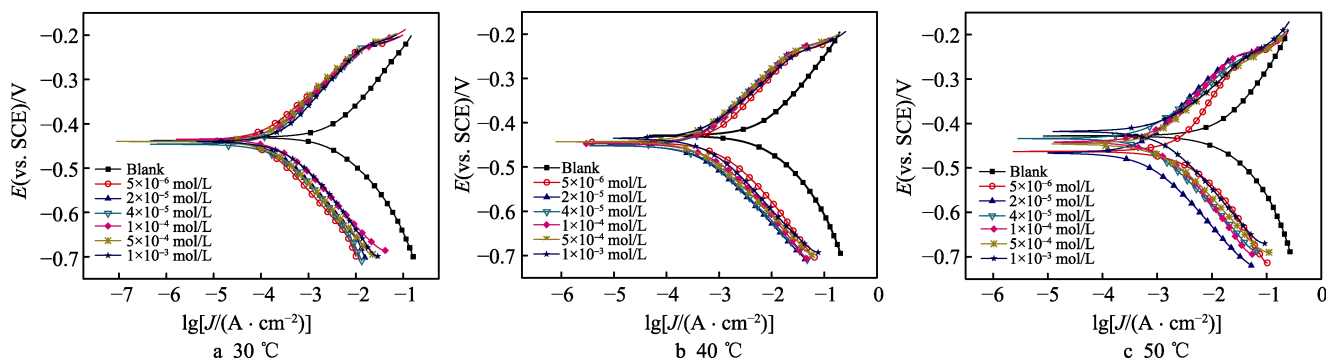


图 5 不同温度下工作电极在含不同浓度 Tween-80 和 2×10^{-5} mol/L CTAB 的 1 mol/L 盐酸溶液中的极化曲线

Fig.5 Polarization curves for working electrode in 1mol/L HCl solution containing different concentrations of Tween-80 and 2×10^{-5} mol/L CTAB at different temperatures

表 6 不同温度下工作电极在含不同浓度 Tween-80 和 2×10^{-5} mol/L CTAB 的 1 mol/L 盐酸溶液中的电化学极化参数

Tab.6 Electrochemical polarization parameters for working electrode in 1 mol/L HCl solution containing different concentrations of Tween-80 and 2×10^{-5} mol/L CTAB at different temperatures

$t/^\circ\text{C}$	Tween-80/ ($\times 10^{-5}$ mol·L ⁻¹)	$E_{\text{corr}}/$ mV	$J_{\text{corr}}/$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$\beta_a/$ ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	$\beta_c/$ ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	$\eta/\%$	$t/^\circ\text{C}$	Tween-80/ ($\times 10^{-5}$ mol·L ⁻¹)	$E_{\text{corr}}/$ mV	$J_{\text{corr}}/$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$\beta_a/$ ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	$\beta_c/$ ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	$\eta/\%$
30	Blank	-431	2627.43	119.52	111.98		40	Blank	-429	5710.62	127.96	128.97	
	0.5	-456	104.57	93.27	114.36	96.02		0.5	-444	730.96	126.37	120.00	87.20
	2	-458	157.38	106.73	115.86	94.01		2	-452	363.20	116.97	113.56	93.64
	4	-466	172.10	112.30	114.30	93.45		4	-452	374.62	124.35	117.40	93.44
	10	-455	208.62	110.55	112.70	92.06		10	-447	392.89	120.92	112.87	93.12
	50	-460	157.91	112.44	114.59	93.99		50	-443	451.71	106.95	108.21	92.09
	100	-460	262.74	123.44	112.99	90.00		100	-435	460.28	100.00	117.81	91.94
50	Blank	-428	13017.70	145.01	142.84		50	10	-442	988.04	125.52	122.04	92.41
	0.5	-463	2997.98	118.23	127.63	76.97		50	-446	1053.13	108.06	117.30	91.91
	2	-467	839.64	125.06	120.34	93.55		100	-418	1044.02	102.82	124.39	91.98
	4	-434	895.62	98.83	116.39	93.12							

2.2.3 阻抗谱测量

不同温度下，工作电极在含 2×10^{-5} mol/L CTAB 的 1 mol/L 盐酸溶液中的阻抗谱及拟合参数结果如图 6 和表 7 所示。不同温度下，工作电极在含复配缓蚀剂的 1 mol/L 盐酸溶液中的阻抗谱和拟合参数结果如图 7 和表 8 所示，拟合等效电路同图 3。

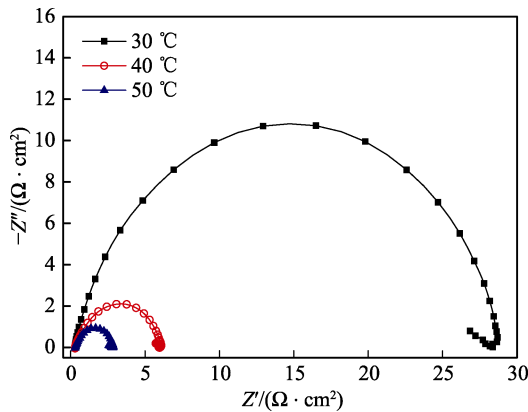


图 6 不同温度下工作电极在含 2×10^{-5} mol/L CTAB 的 1 mol/L 盐酸溶液中的 Nyquist 图谱
Fig.6 Nyquist plots for working electrode in 1 mol/L HCl solution containing 2×10^{-5} mol/L CTAB at different temperatures

表 7 不同温度下工作电极在含 2×10^{-5} mol/L CTAB 的 1 mol/L 盐酸溶液中的电化学阻抗参数
Tab.7 Electrochemical impedance parameters for working electrode in 1 mol/L HCl solution containing 2×10^{-5} mol/L CTAB at different temperatures

$t/^{\circ}\text{C}$	CTAB/ ($\times 10^{-5}$ mol·L $^{-1}$)	$R_s/$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	CPE		$R_{ct}/$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$\eta/\%$
			$C_{dl}/$ ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n		
30	Blank	0.51	587.98	0.86	7.43	
	2	0.47	238.88	0.86	28.39	73.83
40	Blank	0.48	929.01	0.82	3.90	
	2	0.45	425.68	0.84	5.76	32.30
50	Blank	0.45	1224.70	0.83	1.84	
	2	0.44	546.52	0.84	2.56	28.13

从图 7 和表 8 可以得到，各反应温度下，盐酸溶液中加入复配缓蚀剂后，电荷转移电阻 R_{ct} 显著增大，双电层电容 C_{dl} 显著减小。反应温度为 30 °C 时，复配体系在 Tween-80 的浓度为 5×10^{-6} mol/L 时就达到最佳缓蚀效果，缓蚀效率为 97.05%。反应温度为 40 °C 和 50 °C 时，复配体系在 Tween-80 的浓度为 2×10^{-5} mol/L 时就达到最佳缓蚀效果，缓蚀效率分别为 94.00%和 93.96%。这一结果与极化曲线测量结果一致，表明 Tween-80 在较低浓度下与 CTAB 之间具有很好的协同作用，可达到较高的缓蚀效率。

2.2.4 协同参数

两种缓蚀剂共同作用时，为确定两者之间的协同作用效果，可以通过计算协同参数进行确定，计算方

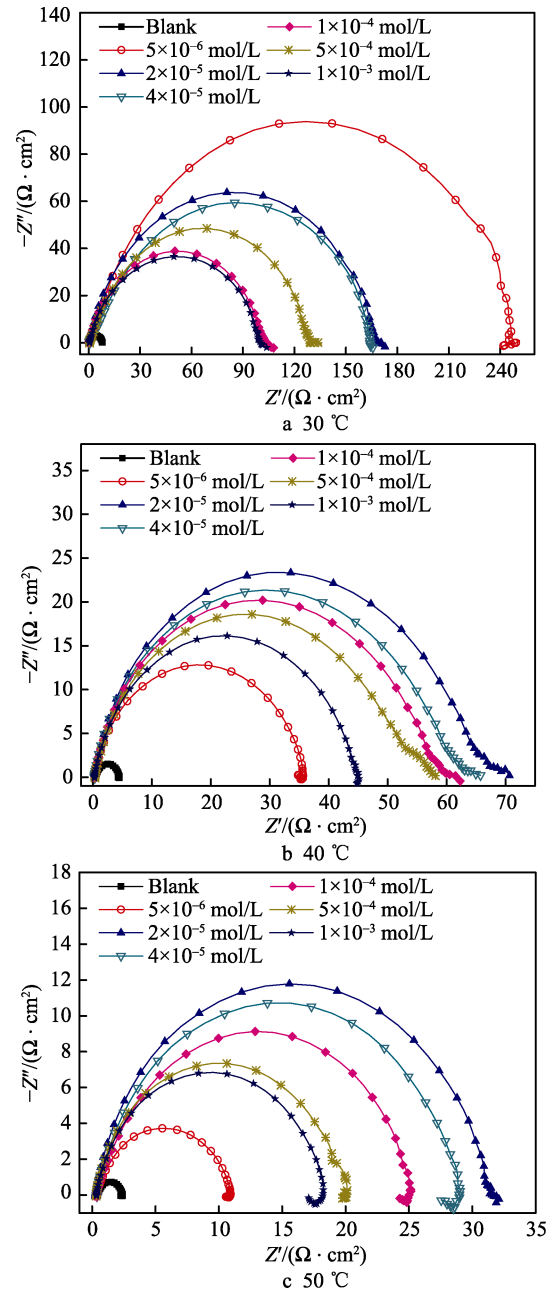


图 7 不同温度下工作电极在含不同浓度 Tween-80 和 2×10^{-5} mol/L CTAB 的 1mol/L 盐酸溶液中的 Nyquist 图谱
Fig.7 Nyquist plots for working electrode in 1mol/L HCl solution containing different concentrations of Tween-80 and 2×10^{-5} mol/L CTAB at different temperatures

法如式 (6) [35]:

$$S=\frac{1-\eta_1-\eta_2+\eta_1\eta_2}{1-\eta_{12}} \tag{6}$$

式中： S 为协同参数； η_1 为缓蚀剂 1 单独作用时的缓蚀效率； η_2 为缓蚀剂 2 单独作用时的缓蚀效率； η_{12} 为缓蚀剂 1 和 2 共同作用时的缓蚀效率。

若 $S\leq 1$ ，表明两种缓蚀剂共同作用时协同效应不明显或两者之间存在拮抗效应。若 $S>1$ 时，表明两种缓蚀剂共同作用时存在明显的协同作用，且 S 的值越大，协同作用程度越明显[35]。

表 8 不同温度下工作电极在含不同浓度 Tween-80 和 2×10^{-5} mol/L CTAB 的 1 mol/L 盐酸溶液中的电化学阻抗参数

Tab.8 Electrochemical impedance parameters for working electrode in 1 mol/L HCl solution containing different concentrations of Tween-80 and 2×10^{-5} mol/L CTAB at different temperatures

$t/^{\circ}\text{C}$	Tween-80/ ($\times 10^{-5}$ mol·L $^{-1}$)	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE		$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\eta/\%$
			$C_{dl}/$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n		
30	Blank	0.51	587.98	0.86	7.43	
	0.5	0.58	63.99	0.87	251.86	97.05
	2	0.51	65.60	0.85	165.48	95.51
	4	0.52	79.47	0.85	164.75	95.49
	10	0.48	105.55	0.85	101.09	92.65
	50	0.49	93.75	0.85	129.90	94.28
	100	0.49	107.25	0.85	99.07	92.50
40	Blank	0.48	929.01	0.82	3.90	
	0.5	0.45	133.93	0.85	34.73	88.77
	2	0.47	101.90	0.86	65.00	94.00
	4	0.43	103.26	0.86	60.09	93.51
	10	0.43	106.81	0.85	56.03	93.04
	50	0.48	109.27	0.85	52.42	92.56
	100	0.46	122.44	0.85	43.62	91.06
50	Blank	0.45	1224.70	0.83	1.84	
	0.5	0.44	209.82	0.84	10.44	82.38
	2	0.45	128.14	0.86	30.46	93.96
	4	0.46	131.99	0.86	27.92	93.41
	10	0.44	153.49	0.86	24.47	92.48
	50	0.42	183.31	0.87	19.21	90.42
	100	0.43	176.72	0.86	17.37	89.41

不同实验条件下,以阻抗谱测量结果计算得到的协同参数值如表 9 所示。从表 9 可以得到,不同温度下,低浓度 Tween-80 与 2×10^{-5} mol/L CTAB 共同作用时的协同参数较大,随 Tween-80 浓度的升高,协同参数逐渐减小。这表明低浓度 Tween-80 与 CTAB 之间具有明显的协同作用,两者共同作用时能够显著提高缓蚀效率;而高浓度 Tween-80 与 CTAB 共同作用时,两者之间没有明显的协同作用,缓蚀效率不会得到显著地提高。不同温度下复配体系与 Tween-80 单一体系的缓蚀效率对比如图 8 所示,从图中可以清晰地看出缓蚀效率随浓度的变化。

表 9 协同作用参数
Tab.9 Synergistic parameters

$c/(\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$		S		
CTAB	Tween-80	30 $^{\circ}\text{C}$	40 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}$
2	0.5	3.40	4.54	3.31
2	2	1.09	3.52	3.79
2	4	0.83	1.76	2.34
2	10	0.49	1.36	1.30
2	50	0.45	0.96	0.89
2	100	0.40	0.98	0.81

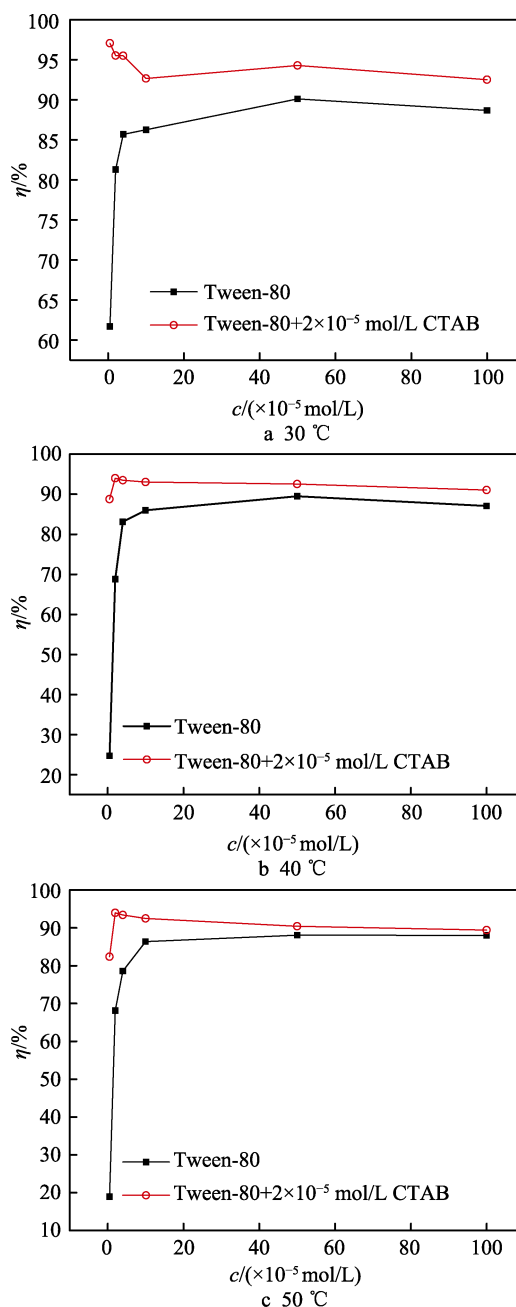


图 8 不同温度下复配体系与 Tween-80 单一体系的缓蚀效率对比

Fig.8 Comparison of corrosion inhibition efficiency between compound system and Tween-80 system at different temperatures

2.2.5 表面微观形貌分析

反应温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 时,钢材在含不同缓蚀剂的 1 mol/L 盐酸溶液中腐蚀后表面的 SEM 图如图 9 所示。从图 9 可以得到,在纯盐酸溶液中,钢材受到较为严重的腐蚀,腐蚀后表面非常粗糙。在含有 2×10^{-5} mol/L Tween-80 的盐酸溶液中,钢材的腐蚀受到一定程度的抑制,腐蚀后表面相对平坦。在含有 2×10^{-5} mol/L Tween-80 和 2×10^{-5} mol/L CTAB 的盐酸溶液中,钢材的腐蚀得到有效抑制,腐蚀后钢材表面更加平坦且完整,表面粗糙度很小。

反应温度为 40 °C 时, 钢材在含不同缓蚀剂的 1 mol/L 盐酸溶液中的腐蚀后表面的 AFM 图和沿图中对角线 (虚线处) 所作高度剖面图如图 10 所示, 图 10 以所测范围内相对高度的平均高度作为基础

线。从图 10 可以得到, 在纯盐酸溶液中, 钢材腐蚀后表面非常粗糙, 起伏很大; 在高度剖面图中, 起伏高度可达到 600 nm 左右, 平均粗糙度 Ra 达到 219.00 nm。在含有 2×10^{-5} mol/L Tween-80 的盐酸溶液中, 钢材腐

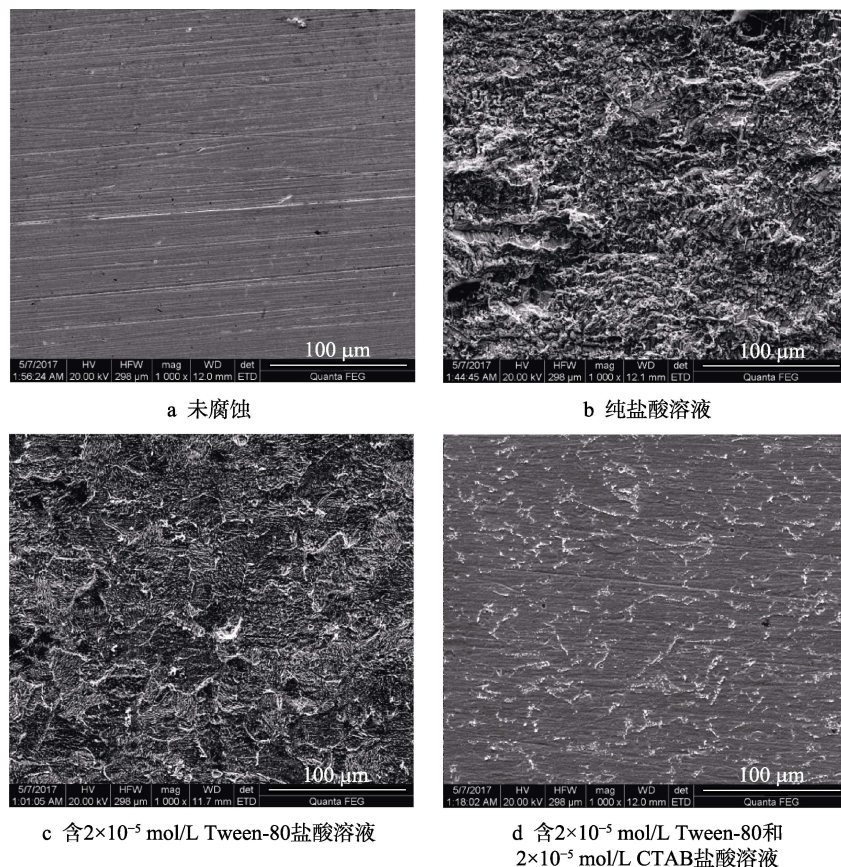


图 9 40 °C 下钢材在含不同缓蚀剂的 1 mol/L 盐酸溶液中腐蚀后的 SEM 图

Fig.9 SEM images of steel after corrosion in 1mol/L HCl solution containing different inhibitors at 40 °C: a) before corrosion, b) blank solution, c) with 2×10^{-5} mol/L Tween-80, d) with 2×10^{-5} mol/L Tween-80 and 2×10^{-5} mol/L CTAB

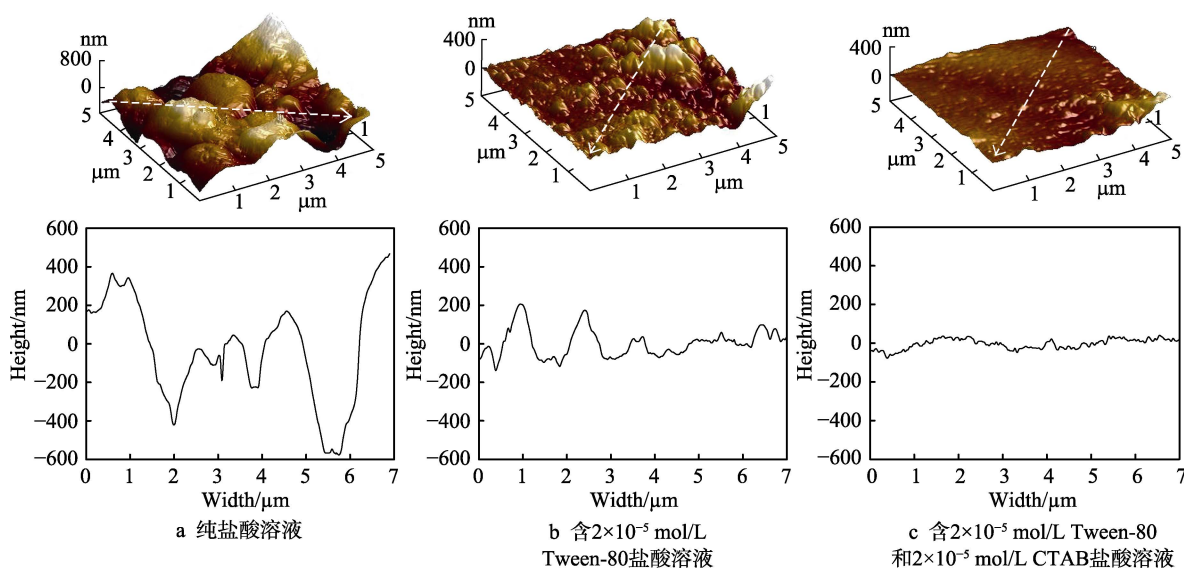


图 10 40 °C 下钢材在含不同缓蚀剂的 1 mol/L 盐酸溶液中腐蚀后的 AFM 图和高度剖面图

Fig.10 AFM images and corresponding height profile graphs of steel after corrosion in 1mol/L HCl solution containing different inhibitors at 40 °C: a) blank solution, b) with 2×10^{-5} mol/L Tween-80, c) with 2×10^{-5} mol/L Tween-80 and 2×10^{-5} mol/L CTAB

蚀后表面较为平坦和均匀,粗糙下降;在高度剖面图中,起伏高度减小为 200 nm 左右,平均粗糙度 R_a 减小为 56.58 nm。在含有 2×10^{-5} mol/L Tween-80 和 2×10^{-5} mol/L CTAB 的盐酸溶液中,钢材腐蚀后表面变得更加平坦和均匀,粗糙度进一步下降;在高度剖面图中,起伏高度进一步减小为 100 nm 左右,平均粗糙度 R_a 进一步减小为 22.08 nm。

SEM 和 AFM 形貌分析所得结果与电化学分析结果相一致,表明 Tween-80 和 CTAB 在一定浓度下共同作用时,两者之间具有很好的缓蚀协同作用,能在钢材表面形成完整且致密的吸附膜,有效地抑制钢材的腐蚀。

2.3 Tween-80 与 CTAB 的缓蚀协同作用机理

Tween-80 作用于盐酸溶液中时,其分子中的一 OH 会与钢材表面吸附的水分子之间产生氢键,进而吸附于钢材表面。由于在酸性溶液中带正电的钢材表面会吸附溶液中的 Cl^- 而带负电,这样在盐酸溶液中质子化后带正电的 Tween-80 又可以通过静电作用吸附于钢材表面^[13]。同样,在盐酸溶液中电离后带正电的 CTAB 也是通过静电作用吸附于带负电的钢材表面^[14]。

在 Tween-80 与 CTAB 共同作用于盐酸溶液中的条件下,当 Tween-80 浓度较低时,由于空间位阻的作用,使其在钢材表面吸附时的分布较为分散,因此会留下许多较大的空隙。CTAB 吸附于钢材表面时,则会很容易地吸附于这些空隙处。此时两者属于共同吸附,可在钢材表面形成致密的吸附膜,有效地阻止腐蚀性粒子向钢材表面扩散。当复配缓蚀剂中的 Tween-80 浓度较高时,Tween-80 与 CTAB 可能会产生竞争吸附,高浓度的 Tween-80 会优先吸附于钢材表面^[36]。此时 Tween-80 的吸附量较大,覆盖面较大,且其在钢材表面的分布相对浓度低时变得密集,因此留下的是许多较小的空隙。由于空间位阻的作用,此时 CTAB 较难吸附于这些较小的空隙处,难以使缓蚀剂吸附膜变得致密,而腐蚀性粒子则可以较为容易地穿过这些较小的空隙。因此 Tween-80 浓度越高,则越不利于 CTAB 的吸附,使得复配缓蚀剂在钢材表面形成的吸附膜与 Tween-80 单独作用时的吸附膜相似,从而使得 Tween-80 与 CTAB 之间的协同作用逐渐减弱,缓蚀效率逐渐降低。不同温度下的协同作用效果可以解释为:反应温度较低时,Tween-80 更易于吸附于钢材表面。因此,使复配缓蚀剂具有协同作用效果的 Tween-80 的浓度应较低。

3 结论

1) Tween-80 和复配缓蚀剂都属于混合型缓蚀剂,能够同时抑制阴极和阳极反应。随反应温度升高,

Tween-80 和复配缓蚀剂的缓蚀效率都降低。

2) 低浓度 Tween-80 和 CTAB 共同作用时,两者之间具有很好的缓蚀协同作用,能够显著提高缓蚀效率。但随着 Tween-80 浓度的升高,复配体系缓蚀效率逐渐减小,协同作用逐渐减弱。

3) Tween-80 和 CATB 在一定浓度下组成的复配缓蚀剂能够在钢材表面形成致密的保护膜,有效地抑制钢材的腐蚀。

参考文献:

- [1] YILDIZ R. An electrochemical and theoretical evaluation of 4,6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions[J]. Corrosion science, 2015, 90: 544-553.
- [2] NNAJI N J N, UJAM O T, IBISI N E, et al. Morpholine and piperazine based carboxamide derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in HCl medium[J]. Journal of molecular liquids, 2017, 230: 652-661.
- [3] ALJOURANI J, RAEISSI K, GOLOZAR M A. Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution[J]. Corrosion science, 2009, 51(8): 1836-1843.
- [4] EL-MAKSoud S A A, FOUda A S. Some pyridine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium[J]. Materials chemistry & physics, 2005, 93(1): 84-90.
- [5] OUICI H B, BELKHOUDA M, BENALI O, et al. Adsorption and inhibition effect of 5-phenyl-1,2,4-triazole-3-thione on C38 steel corrosion in 1 M HCl[J]. Research on chemical intermediates, 2015, 41(7): 1-18.
- [6] ALI A M, WOOLLEY G A. Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the TRITON-X series—Part III. Immersion time effects and theoretical studies[J]. Corrosion science, 2011, 53(5): 1895-1909.
- [7] AMIN M A, KHALED K F. Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the TRITON-X series—Part I. Tafel polarisation, ICP-AES and EFM studies[J]. Corrosion science, 2010, 52(5): 1762-1770.
- [8] LI X H, DENG S D, MU G N, et al. Inhibition effect of nonionic surfactant on the corrosion of cold rolled steel in hydrochloric acid[J]. Corrosion science, 2008, 50(2): 420-430.
- [9] FUCHS-GODEC R, PAVLOVIĆ M G, TOMIĆ M V. Effect of temperature on the corrosion inhibition of nonionic surfactant TRITON-X-405 on ferritic stainless steel in 1.0 M H_2SO_4 [J]. Industrial & engineering chemistry research, 2012, 51(1): 274-284.
- [10] FARAG A A, EL-DIN M R N. The adsorption and corrosion inhibition of some nonionic surfactants on API X65 steel surface in hydrochloric acid[J]. Corrosion science, 2012, 64(6): 174-183.

- [11] MU G N, LI X H. Inhibition of cold rolled steel corrosion by Tween-20 in sulfuric acid: weight loss, electrochemical and AFM approaches[J]. *Journal of colloid & interface science*, 2005, 289(1): 184-192.
- [12] LI X H, MU G N. Tween-40 as corrosion inhibitor for cold rolled steel in sulphuric acid: weight loss study, electrochemical characterization, and AFM[J]. *Applied surface science*, 2005, 252(5): 1254-1265.
- [13] LI X H, DENG S D, FU H, et al. Inhibition by Tween-85 of the corrosion of cold rolled steel in 1.0 M hydrochloric acid solution[J]. *Journal of applied electrochemistry*, 2009, 39(7): 1125-1135.
- [14] SOROR T Y, EL-ZIADY M A. Effect of cetyltrimethyl ammonium bromide on the corrosion of carbon steel in acids[J]. *Materials chemistry & physics*, 2003, 77(3): 697-703.
- [15] GUO W J, CHEN S H, HUANG B D, et al. Protection of self-assembled monolayers formed from triethyl phosphate and mixed self-assembled monolayers from triethyl phosphate and cetyltrimethyl ammonium bromide for copper against corrosion[J]. *Electrochimica acta*, 2006, 52(1): 108-113.
- [16] LALITHA A, RAMESH S, RAJESWARI S. Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants[J]. *Electrochimica acta*, 2006, 51(1): 47-55.
- [17] MA H Y, CHEN S H, YIN B S, et al. Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of copper by surfactants in the acidic solutions[J]. *Corrosion science*, 2003, 45(5): 867-882.
- [18] 张漫路, 赵景茂. 缓蚀剂协同效应与协同机理的研究进展[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2016, 36(1): 1-10.
ZHANG Man-lu, ZHAO Jing-mao. Research progress of synergistic inhibition effect and mechanism[J]. *Journal of chinese society for corrosion and protection*, 2016, 36(1): 1-10.
- [19] MUSA A Y, MOHAMAD A B, KADHUM A A H, et al. Synergistic effect of potassium iodide with phthalazone on the corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl[J]. *Corrosion science*, 2011, 53(11): 3672-3677.
- [20] AZAROUAL M A, HARRAK E F E, TOUIR R, et al. Synergistic corrosion protection for galvanized steel in 3.0% NaCl solution by sodium gluconate and cationic surfactant[J]. *Journal of molecular liquids*, 2016, 220: 549-557.
- [21] QIAN B, WANG J, ZHENG M, et al. Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄[J]. *Corrosion science*, 2013, 75(7): 184-192.
- [22] SHABAN S M, AIAD I, EL-SUKKARY M M, et al. Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by vanillin cationic surfactants[J]. *Journal of molecular liquids*, 2015, 203(5): 20-28.
- [23] JAVADIAN S, YOUSEFI A, NESHATI J. Synergistic effect of mixed cationic and anionic surfactants on the corrosion inhibitor behavior of mild steel in 3.5% NaCl [J]. *Applied surface science*, 2013, 285(12): 674-681.
- [24] YESUDASS S, OLASUNKANMI L, BAHADUR I, et al. Experimental and theoretical studies on some selected ionic liquids with different cations/anions as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium[J]. *Journal of the taiwan institute of chemical engineers*, 2016, 64: 252-268.
- [25] SANGEETHA Y, MEENAKSHI S, SAIRAM S C. Corrosion inhibition of aminated hydroxyl ethyl cellulose on mild steel in acidic condition[J]. *Carbohydrate polymers*, 2016, 150: 13-20.
- [26] ZARROUK A, HAMMOUTI B, LAKHLIFI T, et al. New 1 H-pyrrole-2, 5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: electrochemical, XPS and DFT studies[J]. *Corrosion science*, 2015, 90: 572-584.
- [27] TANG Y M, ZHANG F, HU S X, et al. Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part I: Gravimetric, electrochemical, SEM and XPS studies[J]. *Corrosion science*, 2013, 74(4): 271-282.
- [28] HEGAZY M A, NAZEER A A, SHALABI K. Electrochemical studies on the inhibition behavior of copper corrosion in pickling acid using quaternary ammonium salts[J]. *Journal of molecular liquids*, 2015, 209: 419-427.
- [29] HUANG H J, WANG Z Q, GONG Y L, et al. Water soluble corrosion inhibitors for copper in 3.5 wt% sodium chloride solution[J]. *Corrosion science*, 2017, 123: 339-350.
- [30] CUI J, SHI R R, PEI Y S. Novel inorganic solid controlled-release inhibitor for Q235-b anticorrosion treatment in 1 M HCl[J]. *Applied surface science*, 2017, 416: 213-224.
- [31] KOWSARI E, ARMAN S Y, SHAHINI M H, et al. In situ synthesis, electrochemical and quantum chemical analysis of an amino acid-derived ionic liquid inhibitor for corrosion protection of mild steel in 1M HCl solution[J]. *Corrosion science*, 2016, 112: 73-85.
- [32] GUPTA N K, QURASHI M A, VERMA C, et al. Green schiff's bases as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution: experimental and theoretical approach[J]. *Rsc advances*, 2016, 6: 102076-102087.
- [33] VERMA C, QURASHI M A, EBENSO E E, et al. 3-Amino alkylated indoles as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl: Experimental and theoretical studies[J]. *Journal of molecular liquids*, 2016, 219: 647-660.
- [34] QIANG Y J, LEI G, ZHANG S T, et al. Synergistic effect of tartaric acid with 2,6-diaminopyridine on the corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M HCl[J]. *Scientific reports*, 2016, 6: 33305-33318.
- [35] PAVITHRA M K, VENKATESHA T V, KUMAR M K P, et al. Synergistic effect of colchicine and iodide ions on the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄[J]. *Research on chemical intermediates*, 2015, 41(8): 5781-5796.
- [36] ZHAO J M, DUAN H B, JIANG R J. Synergistic corrosion inhibition effect of quinoline quaternary ammonium salt and Gemini surfactant in H₂S and CO₂, saturated brine solution[J]. *Corrosion science*, 2015, 91: 108-119.