

# 环己胺甲基脲气相缓蚀剂的缓蚀作用研究

张宏亮<sup>1</sup>, 冯礼奎<sup>2</sup>, 宋小宁<sup>2</sup>, 钱洲亥<sup>3</sup>, 高立新<sup>1</sup>, 李凯帆<sup>1</sup>, 张大全<sup>1</sup>

(1. 上海电力学院 环境与化学工程学院, 上海 200090; 2. 国网浙江省电力公司电力科学研究院, 浙江 杭州 310014; 3. 杭州意能电力技术有限公司, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** **目的** 考察环己胺甲基脲 (CAU) 气相缓蚀剂的防腐蚀性能和成膜特性。**方法** 采用密闭空间挥发减量实验考察了 CAU 气相挥发能力, 通过气相缓蚀能力实验和气相防锈甄别实验研究了它对碳钢的气相缓蚀保护作用, 采用 ACM 电极技术考察了 CAU 预膜对碳钢电极腐蚀电化学行为的影响, 通过 XPS 技术分析了其在碳钢表面的吸附成膜特性。**结果** 环己胺甲基脲的挥发性较小, 72 h、50 °C 条件下密闭空间挥发减量大约为 1.0%。经过 20 h 诱导期, 气相缓蚀实验的碳钢试片无锈蚀。气相防锈甄别实验中, CAU 可以使碳钢的腐蚀率从 311.9 mg/(m<sup>2</sup>·h) 降低至 64.76 mg/(m<sup>2</sup>·h), 对碳钢缓蚀效率为 79.24%。CAU 预膜电极电化学阻抗谱呈现弥散效应, 经过 30 min 的 CAU 预膜, 碳钢电极的电荷传递电阻从 1.32 kΩ·cm<sup>2</sup> 提高到 3.81 kΩ·cm<sup>2</sup>。环己胺甲基脲可以挥发到达碳钢表面, 通过分子中的 N 原子、O 原子和 Fe 原子发生化学配位作用, 吸附在碳钢表面形成保护膜。**结论** 环己胺甲基脲是性能优良的碳钢气相缓蚀剂。

**关键词:** 气相缓蚀剂; 大气腐蚀; 碳钢; 吸附; 挥发; 预膜

**中图分类号:** TG174.42+5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0045-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.006

## Corrosion Inhibition of Cyclohexyl-aminomethyl-urea as Volatile Corrosion Inhibitor

ZHANG Hong-liang<sup>1</sup>, FENG Li-kui<sup>2</sup>, SONG Xiao-ning<sup>2</sup>, QIAN Zhou-hai<sup>3</sup>,  
GAO Li-xin<sup>1</sup>, LI Kai-fan<sup>1</sup>, ZHANG Da-quan<sup>1</sup>

(1. School of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China;

2. Zhejiang Electric Power Research Institute of State Grid Corporation of China, Hangzhou 310014, China;

3. E. Energy Technology Co. Ltd, Hangzhou 310014, China)

**ABSTRACT:** The work aims to investigate the anticorrosion properties and film formation properties of cyclohexyl-aminomethyl-urea (CAU) as a volatile corrosion inhibitor (VCI). The gas volatility of CAU was investigated by volatility reduction experiment in confined space and the corrosion inhibition for mild steel was evaluated by volatile inhibiting ability (VIA) test and volatile inhibiting sieve (VIS) test. ACM scanning vibrating electrode technique was applied to study the effect of CAU on the corrosion inhibition of mild steel under a thin electrolyte layer. In addition, X-ray photoelectron spectrometry (XPS) was used to

收稿日期: 2018-03-21; 修订日期: 2018-05-25

Received: 2018-03-21; Revised: 2018-05-25

基金项目: 上海市产业化标准项目 (14DZ0500700)

Fund: Shanghai Industrialization Standard Project (14DZ0500700)

作者简介: 张宏亮 (1994—), 男, 硕士生, 主要研究方向为气相防锈材料。

Biography: ZHANG Hong-liang (1994—), Male, Master student, Research focus: volatile corrosion inhibition materials.

通讯作者: 高立新 (1967—), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为金属腐蚀与防护研究。邮箱: glx2010@shiep.edu.cn

Corresponding author: GAO Li-xin (1967—), Female, Master, Associate professor, Research focus: corrosion prevention for metal materials.  
E-mail: glx2010@shiep.edu.cn

illuminate the mechanism of the film formation for CAU on the steel surface. The volatility of CAU was less and the volatile quantity was about 1.0% after 72 h in a closed space at 50 °C. The steel specimens had no rust after 20 h volatilization period in the VIA test. CAU promoted the corrosion rate of mild steel to decrease from 311.9 mg/(m<sup>2</sup>·h) to 64.76 mg/(m<sup>2</sup>·h) in the VIS test and the corrosion inhibition rate of CAU on mild steel was 79.24%. Nyquist plots of EIS rendered a dispersion effect and the charge transfer resistance of mild steel increased from 1.32 kΩ·cm<sup>2</sup> to 3.81 kΩ·cm<sup>2</sup> after 30 min CAU pre-film process. CAU could volatilize to the surface of mild steel and formed chemical coordination on the surface through atoms N, O and Fe to form a protective film. CAU has good inhibition effect against the atmospheric corrosion of mild steel.

**KEY WORDS:** volatile corrosion inhibitor; atmospheric corrosion; mild steel; adsorption; volatilization; pre-film

气相缓蚀剂又称气相防锈剂 (Volatile corrosion inhibitor, 简称 VCI), 是一种在常温下易挥发的腐蚀抑制剂, 可以扩散并吸附到金属表面, 抑制金属的大气腐蚀<sup>[1-2]</sup>。作为一种非涂装的防腐蚀保护技术, 气相缓蚀剂挥发的气体无孔不入, 可以进入复杂形状和结构的金属制品内部, 从而起到良好的防锈作用<sup>[3-4]</sup>。气相缓蚀剂使用方便、干净清洁, 防锈效果好, 是一种防止金属大气腐蚀的绿色技术。气相缓蚀剂在使用过程中不和金属材料直接接触, 本质上是通过气相自组装在金属表面, 形成缓蚀功能膜的过程<sup>[5-8]</sup>。

亚硝酸二环己胺 (DICHAN) 是广泛使用的黑色金属特效气相缓蚀剂, 但是由于其在使用过程中, 可能形成亚硝胺致癌物质, 所以其应用受到了越来越多的限制。尿素是气相防锈剂配方中的常用药剂之一, 具有价格低廉、安全无毒的特点, 但是尿素的饱和蒸汽压太大、易潮解, 不能单独作为气相缓蚀剂使用。本文研究了环己胺甲基脲 (CAU) 气相缓蚀剂的性能, 它同时含有尿素单元和环己胺单元, 结构式见图 1。采用密闭空间挥发减量实验考察了其气相挥发能力, 通过气相缓蚀能力实验和气相防锈甄别实验研究了它对碳钢的气相缓蚀保护作用。采用 ACM 电极技术考察了预膜对碳钢腐蚀电化学行为的影响。通过 XPS 技术分析了其在碳钢表面的吸附成膜特性<sup>[9-12]</sup>。

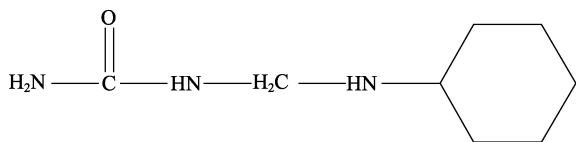


图 1 环己胺甲基脲 (CAU) 结构式

Fig.1 Molecule structure of cyclohexyl-aminoethyl-urea (CAU)

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品及仪器

药品均为化学纯试剂, 实验用水为实验室自制的去离子水。电化学阻抗测试仪器为 EG&G283 型恒电位仪和 M1025 型频谱分析仪, 数据处理采用 M398 阻抗分析软件<sup>[13]</sup>。XPS 测量采用 PHI550ESCA/SAM 多功能电子能谱仪。

### 1.2 挥发减量实验

气相缓蚀剂的挥发扩散性对其应用有决定性影响, 通过密闭空间挥发减量实验间接考察其挥发性能。将 2 g 的气相缓蚀剂均匀铺于直径 5 cm 的表面皿中, 将表面皿置于入 50 °C 的烘箱中连续加热 72 h, 每 24 h 称取质量一次, 计算失重率。

### 1.3 气相缓蚀实验

#### 1.3.1 气相缓蚀能力实验

按 JB/T 6071—1992《气相缓蚀剂技术条件》进行测试: 将打磨好的凹型碳钢试片压入橡皮塞内, 试片试验面暴露高度不超过 3 mm, 并用乙醚脱脂、冷风吹干<sup>[14]</sup>。将 10 mL 的 35% 甘油水溶液注入 1000 mL 的广口瓶内, 控制瓶内的相对湿度为 90%。将 0.5 g 的环己胺甲基脲气相缓蚀剂均匀撒布于直径为 40 mm 左右的培养皿中, 并将培养皿放入广口瓶中。然后将整个试验装置放于 (20±2) °C 恒温槽中, 20 h 后向凹型试片上部的铝管内注满 2.0 °C 冰水, 再将装置放于 (20±2) °C 下保持 3 h, 取出试片并用酒精棉球擦洗试样, 吹干后立即检查试片表面有无锈蚀<sup>[14]</sup>。

#### 1.3.2 气相防锈甄别实验

按 JB/T 6071—1992《气相缓蚀剂技术条件》进行测试: 将 1 g 气相缓蚀剂均匀分布于浅口器皿, 然后将浅口器皿置于锥形瓶中。将 50 mm×25 mm×2 mm 的 Q235 钢试片挂入锥形瓶中。将锥形瓶放入 50 °C 烘箱中恒温饱和 2 h, 然后用移液管向锥形瓶注入 15 mL 蒸馏水, 将锥形瓶置于 50 °C 恒温箱中, 每天保温 8 h。每天为一周期, 共进行 7 周期试验, 每天观察 1 次, 记录锈蚀状况<sup>[14]</sup>。试验结束后用橡皮清除试片表面的腐蚀产物, 称取质重。同时做不加缓蚀剂的对比实验, 计算气相缓蚀剂的缓蚀率。

### 1.4 电化学实验

大气腐蚀监控电极 (Atmospheric corrosion minitor, ACM) 采用 20 片 80.0 mm×8.0 mm×0.5 mm 的 Q235 钢片叠叠组装而成, 相邻钢片之间用涤纶绝缘片隔离, 并用万用表检查相邻两片之间的电阻, 确保各片之间电绝缘。把奇数片和偶数片试片分别焊接联通,

各自引出一根导线，其中一组为工作电极，另一组为辅助电极和参比电极，然后用环氧树脂将 ACM 电极整体胶封<sup>[13]</sup>。用金相砂纸 1—6 号逐级打磨，乙醇脱脂，去离子水冲洗，干燥后置于装有 5 g CAU 气相缓蚀剂的 300 mL 烧杯顶部，工作面向下，距离气相缓蚀剂 15 cm，在室温下预膜 30 min。在预膜电极表面覆盖一层浸有模拟大气腐蚀水（100 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ +100 mg/L  $\text{Cl}^-$ +100 mg/L  $\text{HCO}_3^-$ ）的滤纸，然后安装在盛有 13% 甘油水溶液的有机玻璃容器中，室温下进行电化学阻抗测试<sup>[13]</sup>。测试过程中，保持相对湿度为 90%，测试频率范围为 0.05 Hz~10<sup>5</sup> Hz，交流激变信号为 5 mV。

1.5 XPS 测量

采用 1 cm×1 cm 的 Q235 碳钢试片，依次用 1—6 号金相砂纸打磨、绒布抛光、超声波清洗、冷风吹干，立即放入装有 1 g CAU 气相缓蚀剂袋的密闭小瓶中预膜 48 h，气相缓蚀剂距碳钢试片的距离为 5 cm，预膜温度为 50 ℃。将预膜试片用于 XPS 测量，XPS 测量采用 Mg 的 K $\alpha$  射线，X 光电压  $U_x$ =10 kV，电流  $I$ =40 mA，EP（同能）=50 eV，Sn（放大倍数）=40，RC（时间常数）=0.01。

2 结果与讨论

2.1 挥发减量实验

气相缓蚀剂应具有一定饱和蒸汽压，以确保在给定的条件下能够挥发，扩散吸附到金属表面，抑制金属锈蚀。一般说来，饱和蒸汽压大的气相缓蚀剂，挥发速度快，有利于快速发挥防锈作用，但扩散损失较大，不利于金属的长期保护。而饱和蒸汽压小的气相缓蚀剂，具有持久的防锈效果，但防锈的诱导期长，不利于快速发挥防锈作用<sup>[14]</sup>。通常气相缓蚀剂的蒸汽压都很小（常温下 0.133~0.013 Pa），不易测量<sup>[15]</sup>。用挥发减量实验间接比较 CAU 和亚硝酸二环己胺（DICHAN）气相缓蚀剂的挥发能力，实验结果见图 2。

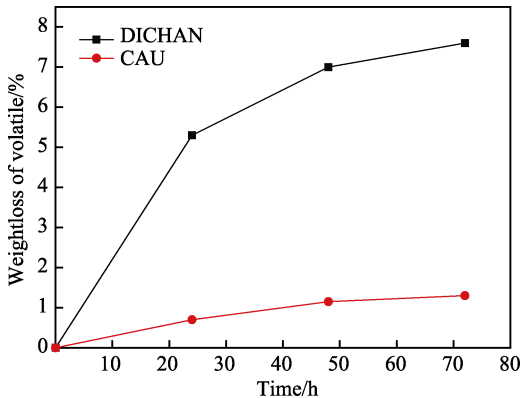


图 2 密闭空间挥发减量试验  
Fig.2 Volatile weight-loss test in a closed space

由图 2 可知，CAU 的挥发减量小于 DICHAN，经过 72 h 的挥发，其失重大约为 1%。已知亚硝酸二环己胺（DICHAN）气相缓蚀剂的饱和蒸汽压是中等强度<sup>[16]</sup>，可见 CAU 应属饱和蒸汽压较小的气相缓蚀剂，更有利于金属的长期封存<sup>[13]</sup>。

2.2 气相缓蚀实验

气相缓蚀能力实验是模拟由于昼夜温差变化导致的金属表面凝露情况，评价气相缓蚀剂在凝露条件下对金属试片的保护能力。CAU 经过 20 h 诱导期，碳钢试样表面无锈蚀，表明 CAU 属于长效型气相缓蚀剂。气相防锈甄别实验是模拟高温、高湿条件下，检查气相缓蚀剂对金属的不接触防护能力。经过 7 个周期的实验，空白试片都被红锈覆盖，而有 CAU 存在时，碳钢试片大部分区域保持光亮，实验结果见表 1。可见 MCAU 对碳钢有很好的气相缓蚀能力。

表 1 碳钢试片的气相防锈甄别实验结果  
Tab.1 Results of volatile corrosion inhibition sieve test for carbon steel

Test block	Rust early time/h	Weight loss/g	Corrosion rate /(mg·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Inhibition rate/%
Blank	4	0.0655	311.9	—
CAU	32	0.0136	64.76	79.24

2.3 电化学阻抗测量

大气腐蚀是发生在金属表面薄层电解质中的电化学腐蚀，通过预膜和不预膜 ACM 电极的电化学阻抗谱比较，考察 CAU 气相缓蚀剂对薄层电解液下腐蚀电化学过程的抑制作用。图 3 是所得电化学阻抗 Nyquist 图，可以看出，ACM 电极 Nyquist 图是一段圆心向下的圆弧，呈弥散效应，这和电极表面的不均性相关，弥散效应大小可用弥散指数  $n$  表示。电化学阻抗表明，在薄层电解液中碳钢腐蚀是一个电荷转移过程，其半圆的直径对应于电化学反应电荷转移电阻，其值越大，腐蚀电化学反应过程越慢<sup>[13]</sup>。

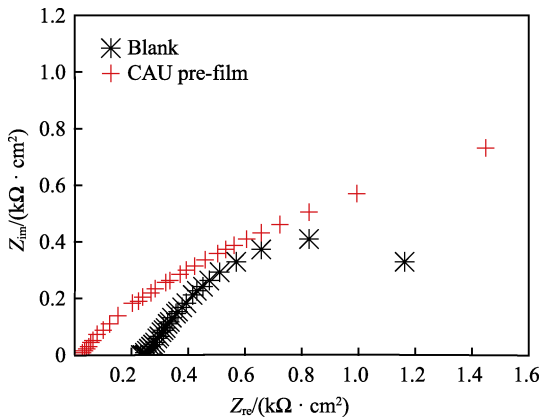


图 3 薄层电解液中 ACM 电极的电化学阻抗 Nyquist 图  
Fig.3 Nyquist plots of ACM electrode EIS under thin-layer of electrolyte

用图4中所示电化学等效电路进行拟合,其中, $R_s$ 为薄层电解液电阻, $Q$ 为电极双电层电容, $R_t$ 为电荷转移电阻。由Eequivrt拟合软件所得阻抗参数见表2。

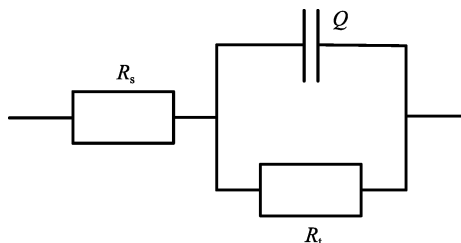


图4 具有弥散效应电极系统的电化学等效电路  
Fig.4 Electrochemical equivalent circuit with dispersion effect for electrode system

表2 薄层电解液中 ACM 电极的电化学阻抗参数  
Tab.2 EIS parameters of ACM electrode under thin-layer of electrolyte

Samples	$R_t/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$n$
Black	1.32	933	0.677
CAU pre-film	3.81	274	0.623

可以看出,预膜电极具有较大的电荷转移电阻( $R_t$ )和较小的界面电容( $Q$ ),这表明 CAU 具有较好的吸附成膜性和较好的缓蚀性能。一般认为有机胺类缓蚀剂吸附在金属表面,水解成季铵盐正离子,对金属起到保护作用。但是单一季铵盐离子型缓蚀剂,季铵盐正离子之间存在相互排斥,导致它们在金属表面的覆盖度较低,从而导致其缓蚀能力下降。CAU 分子含有多个 N 原子,本身具有较大的分子体积和较小的介电常数,在电极界面可以逐渐取代吸附的水分子,形成保护膜,因此预膜电极的电荷转移电阻( $R_t$ )很大,界面电容( $Q$ )很小。这样,CAU 可以在金属表面形成多中心吸附,具有较大的覆盖度,对腐蚀电化学过程的离子传输具有阻滞作用,从而起到很好的缓蚀作用<sup>[13]</sup>。

CAU 预膜电极的电化学阻抗参数随电解液浸润时间变化而变化,见图5。预膜电极上吸附的 CAU 缓蚀剂被侵蚀性介质作用后,逐渐被脱附,其标志是  $Q$  逐渐增大。缓蚀剂膜的破坏,使电荷转移电阻  $R_t$  减小,电极上的腐蚀反应速率加快。

CAU 缓蚀剂预膜的 ACM 电极,在侵蚀性介质的作用下, $R_t$  逐渐减小, $Q$  逐渐增大,说明缓蚀剂在电极表面逐渐脱附,保护作用下降。随着时间的延长, $R_t$  衰减速度减慢,CAU 预膜电极在电解质浸润 24 h,  $R_t$  基本不变,表明 CAU 缓蚀剂已在电极表面达到一个平衡态。所以气相缓蚀剂通常使用于密闭系统和半密闭系统,在应用气相缓蚀剂时,应确保系统中有足够的缓蚀剂补膜浓度。

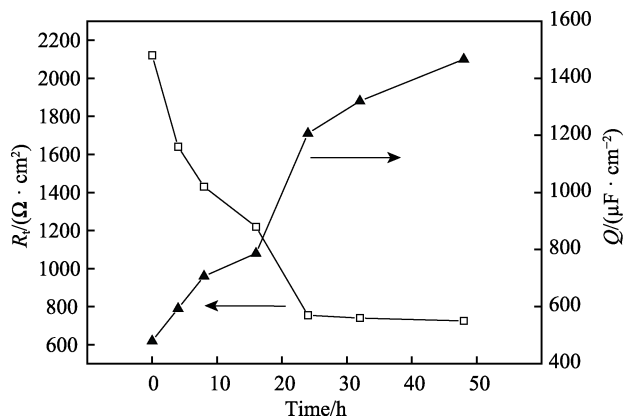


图5 预膜 ACM 电极的电化学参数随时间的变化图  
Fig.5 Variation of electrochemistry parameters of pre-film ACM electrode along with immersed time

## 2.4 XPS

通过 XPS 检测气相缓蚀剂在碳钢表面的吸附成膜特性。图6是 CAU 预膜 48 h 碳钢试片的 N、Fe 和 O 元素的 XPS 谱。可知,XPS 图出现了 N 元素峰,预膜碳钢表面和未预膜的碳钢相比,Fe 元素强度减弱,而 C 元素峰强度增强,这表明在预膜碳钢上存在 CAU 缓蚀剂的吸附。对 XPS 谱进行分峰处理还可以看出,N 元素峰和 Fe 元素峰在碳钢表面存在两种价态。

对分峰结果进行解析,见表3。由表3可知,缓蚀剂中的 O、部分 N 都与 Fe 发生了化学吸附,形成了配位键。N 元素有两个化合态,较低结合能对于有机胺中未发生化学配位的 N 原子,较高结合能峰对应于与  $\text{Fe}^{3+}$  发生化学配位的 N 原子。N 原子与 Fe 原子发生配位后, N 原子的电子云密度向 Fe 原子部分转移, N 原子的电子云密度降低,从而使 N 原子的 1s 电子激发变得困难, N 原子的结合能升高。同样, O 原子的结合能也出现了无机态的 O 原子、有机态的 O 原子以及与 Fe 原子配位的 O 原子三种状态。Fe 原子配位后,将导致其结合能降低,出现了 Fe 原子的低结合能的峰<sup>[17]</sup>。这与文献得到的结果类似<sup>[18-20]</sup>。从图6还可以看出,各个元素价态所占的百分比也不相同。由 N 元素和 O 元素在高结合能、Fe 元素在低结合能的峰的面积结果见表4。

根据灵敏度因子可以计算出碳钢表面 CAU 分子中各原子配位的个数比,为  $n_N:n_O:n_{\text{Fe}}=0.3:1:1$ 。由此可以推断其吸附方式如图7。由图7可知,环己胺甲基脒(CAU)的吸附方式有图7a和7b两种形式,二者比例大约为 3:7。图7a的吸附方式表示 CAU 通过 N、O 原子的配位作用,形成了一个六元环。图7b的吸附方式表示 CAU 中的 O 原子与 Fe 发生了配合,而 N 原子与 Fe 只发生物理吸附,图中虚线即表示物理吸附,物理吸附的结果使 N 原子的结合能不升高, Fe 的结合能不降低。这表明 CAU 通过挥发到达碳钢表面,在碳钢表面发生物理吸附和化学吸附,形成保护膜,从而抑制了大气腐蚀的电化学过程。

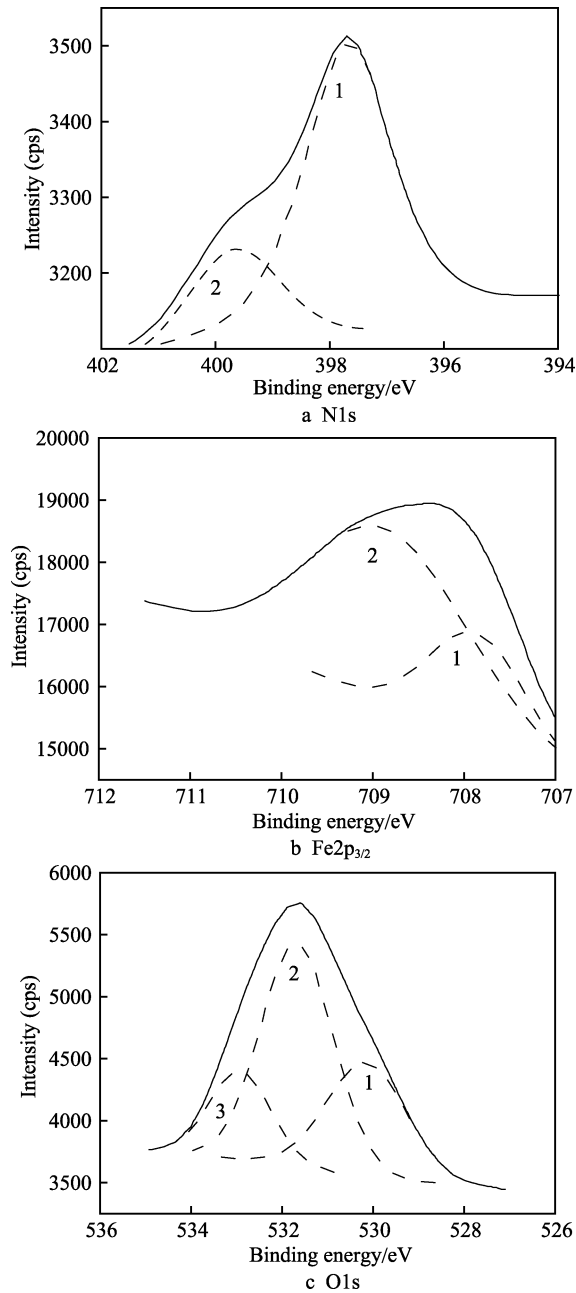


图 6 碳钢表面吸附单环己胺甲基脒的 XPS 图  
Fig.6 XPS plots of single CAU adsorbed on the mild steel surface

表 3 预膜碳钢表面 N、O 和 Fe 元素结合能数据 Tab.3 Binding energy of N, O and Fe elements on CAU pre-filmed carbon steel surface							
N1s/eV		O1s/eV			Fe2p <sub>3/2</sub> /eV		
1	2	1	2	3	1	2	
CAU	398.77	400.69	530.06	531.68	532.93	707.75	709.73

表 4 配位元素的峰面积 Tab.4 Area of peak of conjugated elements			
	N	O	Fe
CAU	247	1193	4633

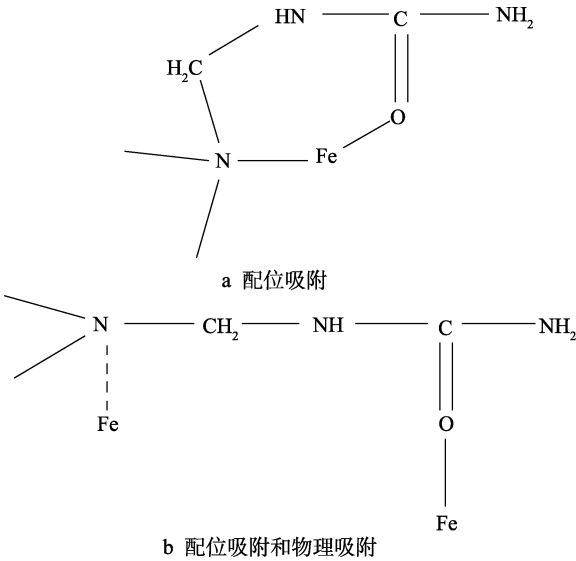


图 7 CAU 在碳钢表面吸附成膜的结构  
Fig.7 Adsorption mode of CAU on carbon steel surface:  
a) coordination adsorption, b) coordination adsorption and physical adsorption

3 结论

1) 环己胺甲基脒 (CAU) 分子含有两个活性单元, 可以形成多吸附中心, 对碳钢具有良好的吸附作用。

2) 环己胺甲基脒 (CAU) 具有一定的挥发性, CAU 分子能够挥发扩散到碳钢表面, 在碳钢表面发生化学吸附和物理吸附, 通过分子中的 N 原子、O 原子和 Fe 原子发生配位作用, 形成螯合性保护膜, 从而抑制薄层电解液下碳钢的腐蚀电化学过程, 是一种性能优良的碳钢气相缓蚀剂。

参考文献:

[1] OLAJIRE A A. Corrosion inhibition of offshore oil and gas production facilities using organic compound inhibitors—A review[J]. Journal of molecular liquids, 2017, 248: 775-808.

[2] 张大全. 气相防锈材料的开发与应用[J]. 腐蚀与防护, 2007(7): 325-328.

ZHANG Da-quan. Application and development of volatile corrosion inhibition materials[J]. Corrosion & protection, 2007(7): 325-328.

[3] 张阔, 杜敏, 张静. 在模拟酸性海洋大气环境中锌缓蚀剂的研制[J]. 装备环境工程, 2016, 13(5): 140-146.

ZHANG Kuo, DU Min, ZHANG Jing. The development of corrosion inhibitor for zinc in simulated acidic marine atmosphere[J]. Equipment enviromental engineering, 2016, 13(5): 140-146.

[4] 张军锋, 李晓妮, 张小红, 等. 曼尼希碱类缓蚀剂缓蚀性能及其影响因素[J]. 清洗世界, 2016, 32(2): 18-26.

- ZHANG Jun-feng, LI Xiao-ni, ZHANG Xiao-hong, et al. Corrosion inhibition performance and influencing factors of mannich base corrosion inhibitors[J]. *Cleaning world*, 2016, 32(2): 18-26.
- [5] BELARBI Z, FARELAS F, SINGER M, et al. Role of amines in the mitigation of CO<sub>2</sub> top of the line corrosion[J]. *Corrosion*, 2016, 72(10): 1300-1310.
- [6] 张大全. 缓蚀技术研究进展及在能源工业中的应用[J]. *上海电力学院学报*, 2013, 29(4): 355-363.
- ZHANG Da-quan. Research progress for corrosion inhibitor science and technology and its application in energy industry[J]. *Journal of Shanghai university of electric power*, 2013, 29(4): 355-363.
- [7] 刘志辉, 王霞, 吴艺琛. 曼尼希碱型酸化缓蚀剂研究进展[J]. *应用化工*, 2014, 43(1): 148-150.
- LIU Zhi-hui, WANG Xia, WU Yi-chen. Research progress of mannich base inhibitors for acidification[J]. *Applied chemical industry*, 2014, 43(1): 148-150.
- [8] 李海清, 钱静, 王彤. 一种气相缓蚀剂的密闭空间定量评价方法[J]. *包装工程*, 2012, 33(19): 94-98.
- LI Hai-qing, QIAN Jing, WANG Tong. A confined space quantitative evaluation method of vapor phase corrosion inhibitors[J]. *Packaging engineering*, 2012, 33(19): 94-98.
- [9] GAO Guo, LIANG Cheng-hao, WANG Hua. Synthesis of tertiary amines and their inhibitive performance on carbon steel corrosion[J]. *Corrosion science*, 2007, 49(4): 1833-1846.
- [10] 陶蕾, 郑书忠, 秦立娟, 等. 电化学测试技术在缓蚀剂缓蚀行为研究中的应用[J]. *工业水处理*, 2010, 30(8): 1-5.
- TAO Lei, ZHENG Shu-zhong, QIN Li-juan, et al. Application of electrochemical measurement technology in the inhibition behavior research of corrosion inhibitors[J]. *Industrial water treatment*, 2010, 30(8): 1-5.
- [11] BELARBI Z, VU T N, FARELAS F, et al. Thiols as volatile corrosion inhibitors for top-of-the-line corrosion[J]. *Corrosion*, 2017, 73(7): 892-899.
- [12] 滕飞, 胡钢. WB-1 复合气相缓蚀剂对清代带锈铁质钱币文物的保护研究[J]. *文物保护与考古科学*, 2016, 28(1): 18-23.
- TENG Fei, HU Gang. Performance of volatile compound WB-1 corrosion inhibitor on rusty iron coins of qing dynasty[J]. *Science of conservation and archaeology*, 2016, 28(1): 18-23.
- [13] 安仲勋, 潘庆谊, 张大全, 等. 新型吗啉类气相缓蚀剂的电化学阻抗研究[J]. *材料保护*, 2003(5): 14-16.
- AN Zhong-xun, PAN Qing-yi, ZHANG Da-quan, et al. Electrochemical behavior of morpholine derivative volatile corrosion inhibitor[J]. *Materials protection*, 2003(5): 14-16.
- [14] 张大全, 高立新, 周国定. 多单元气相缓蚀剂的合成, 气相缓蚀能力及电化学研究[J]. *电化学*, 2003(3): 308-313.
- ZHANG Da-quan, GAO Li-xin, ZHOU Guo-ding. Synthesis of polyunit vapor phase inhibitor and its volatile corrosion inhibition performance[J]. *Journal of electrochemistry*, 2003(3): 308-313.
- [15] EIBL S, REINER D. Correlation of content and corrosion protection of volatile corrosion inhibitors in packaging material-regaining trust in VCI[J]. *Materials & corrosion*, 2011, 62(8): 745-752.
- [16] ZHANG Da-quan, GAO Li-xin, ZHOU Guo-ding. Polyamine compound as a volatile corrosion inhibitor for atmospheric corrosion of mild steel[J]. *Materials & corrosion*, 2007, 58(8): 594-598.
- [17] 董晓静. 乙醇胺化合物缓蚀性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- DONG Xiao-jing. The study on inhibitor capability of ethanolamines compound[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.
- [18] VALENTE M A G, TEIXEIRA D A, AZEVEDO D L, et al. Caprylate salts based on amines as volatile corrosion inhibitors for metallic zinc: Theoretical and experimental studies[J]. *Frontiers in chemistry*, 2017, 5: 1-18.
- [19] ZHANG Da-quan, GAO Li-xin, ZHOU Guo-ding. Self-assembled urea-amine compound as vapor phase corrosion inhibitor for mild steel[J]. *Surface & coatings technology*, 2010, 204(9): 1646-1650.
- [20] KASHKOVSKIY R V, KUZNETSOV Y I, KAZANSKY L P. Inhibition of hydrogen sulfide corrosion of steel in gas phase by tributylamine[J]. *Corrosion science*, 2012, 64: 126-136.