

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.03.001

复合缓蚀剂在软化水中对低碳钢的协同缓蚀作用

康保生¹, 齐心², 齐千一³, 杨红健^{1*}

(1. 河北工业大学 化工学院, 天津 300400; 2. 承德盛金维保温材料有限公司, 河北 承德 067400;
3. 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 511442)

摘要: 采用静态失重法、电化学测试和表面表征技术研究了环境友好型复合缓蚀剂对低碳钢在软化水中的缓蚀作用。结果表明, 钼酸钠、硅酸钠、四硼酸钠和葡萄糖酸钠4种单组分缓蚀剂在成本和缓蚀率上都不具有优势, 复合缓蚀剂的缓蚀率远高于相同剂量的单组分缓蚀剂。浓度为140 mg/L的复合缓蚀剂在温度50 °C和浸泡时间72 h条件下的缓蚀率为84.77%。当温度改变后, 缓蚀率变化较小, 说明复合缓蚀剂具有一定的稳定性。扫描电镜(SEM)表面观察证实了复合缓蚀剂在碳钢表面的腐蚀抑制作用, 通过光电子能谱(XPS)分析推测了复合缓蚀剂对腐蚀的抑制机理, 从而阐明碳钢表面缓蚀剂的协同保护机制。

关键词: 复合缓蚀剂; 低碳钢; 软化水; 缓蚀机理

中图分类号: TG174.42

文献标识码: A

Synergistic corrosion inhibition effect of composite corrosion inhibitor on carbonsteel in softened water

Kang Baosheng¹, Qi Xin², Qi Qianyi³, Yang Hongjian^{1*}

(1. School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300400, China;
2. Chengde Shengjinwei Thermal Insulation Materials Co. Ltd., Chengde 067400, China; 3.
School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 511442, China)

Abstract: The corrosion inhibition effect of environmentally friendly compound corrosion inhibitor on carbon steel in softened water was studied by static weight loss method, electrochemical test and surface characterization. The results show that sodium molybdate, sodium silicate, sodium tetraborate and sodium gluconate have no advantages in terms of cost and inhibition efficiency, and the inhibition efficiency of the composite inhibitor is much higher than that of the single component inhibitor at the same dose. The corrosion inhibition efficiency of the composite inhibitor with concentration of 140 mg/L was 84.77% at the temperature of 50 °C and soaking time of 72 h. When the temperature changes, the corrosion inhibition efficiency changes little, indicating that the composite corrosion inhibitor has a certain stability. SEM surface observation confirmed the corrosion inhibition effect of the composite corrosion inhibitor on the surface of carbon steel, and XPS analysis was used to speculate the corrosion inhibition mechanism of the composite corrosion inhibitor, so as to clarify the synergistic protection mechanism of carbon steel surface corrosion inhibitor.

Keywords: composite corrosion inhibitor; carbon steel; softened water; corrosion mechanism

收稿日期: 2022-10-20

修回日期: 2022-11-08

作者简介: 康保生(1998—), 男, 硕士研究生, e-mail: kbs1966836546@163.com

通信作者: 杨红健, 博士, 副教授, e-mail: 1991033@hebut.edu.cn

碳钢强度高、价格相对便宜且来源广泛,因此被广泛用作锅炉、储罐和管道的结构材料。缓蚀剂因其高抑制效率和易于处理的特点而被应用于减缓碳钢管道的腐蚀^[1-2]。近年来,复合缓蚀剂在软化水中对碳钢的缓蚀行为和缓蚀机理被许多学者研究^[3-5],而且都取得了较好的效果。

钼酸盐作为环境友好型缓蚀剂^[6],不仅可以促进形成保护性好且稳定的钝化膜,还可以与氯化物竞争优先吸附在碳钢表面,从而减缓腐蚀^[7],而钼酸盐单独使用时,因其缓蚀效果较差而需要增加用量导致成本高。四硼酸钠对合金具有较好的缓蚀作用^[8],有研究显示Fe可以与B-O阴离子结合形成稳定的结构,从而在碳钢表面形成保护膜^[9]。硅酸盐是一种资源丰富、成本低廉的环保型缓蚀剂^[10],通常与其他化合物一起使用,以获得所需的缓蚀性能,克服硅酸盐成膜缓慢、多孔膜和硅化等缺陷^[3]。葡萄糖酸钠是一种对低碳钢有效的缓蚀阻垢剂,其对环境和成本友好,并且由于葡萄糖酸盐与碳钢表面的氯离子竞争,其被认为是抑制点蚀的优良材料^[11]。而这4种缓蚀剂的协同缓蚀作用尚未有学者研究,本实验复配了一种新型环保型缓蚀剂,该缓蚀剂在软水介质中能以相对较低的剂量有效抑制碳钢的腐蚀,且弥补了单一组分在碳钢缓蚀上存在的缺陷。

1 实验

1.1 材料、试剂和仪器

实验用Q235碳钢试样各元素含量(质量分数)为:C(0.12~0.20)、Si(≤0.30)、Mn(0.30~0.70)、S(≤0.045)、P(≤0.045)、Cr(≤0.30)、Ni(≤0.30)、Cu(≤0.30);钼酸钠、四硼酸钠、硅酸钠、葡萄糖酸钠、无水乙醇和丙酮均为分析纯,购买于天津市科密欧化学试剂有限公司。实验用水取自现场软化水,pH值为9.43。

CHI760电化学工作站(上海辰华)、万分之一电子天平(瑞士梅特勒-托利多)、扫描电子显微镜(捷克TESCAN MIRA LMS)、K-Alpha X-射线光电子能谱仪(美国赛默飞)、恒温水浴箱(浙江绍兴)。

1.2 失重测试

根据JB/T 7091—2001金属腐蚀全浸实验方法,试样尺寸50 mm×25 mm×2 mm,测试前分别用100目→200目→400目→600目金相砂纸逐级打磨,丙酮清洗→无水乙醇清洗→冷风吹干,吹干的试片用

滤纸包好置于干燥器中2 h,温度降至室温后测量表面积(0.01 cm²)并称重(0.1 mg)。50 °C下将预先称重的碳钢试样浸入不添加和添加缓蚀剂的软化水介质中72 h,试验结束后用超纯水冲洗从介质中取出的试样并用乙醇清洗,然后在室温下干燥后准确称重。实验结果采用三个碳钢试样的平均失重值,腐蚀速率 v 和缓蚀率 η 可分别由式(1)和式(2)式计算:

$$v = \frac{8.76 \times 10^7 \times m}{STD} \quad (1)$$

其中: v 表示腐蚀速率(mm/a); m 表示试样质量损失(g); S 表示试样的总表面积(cm²); T 表示试验的时间(h); D 表示材料的密度(kg/m³)。

$$\eta = \frac{v_0 - v}{v_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中: v_0 和 v 分别是不含有和含有缓蚀剂时的腐蚀速率(mm/a)。

1.3 电化学测试

电化学实验是在50 °C的水浴中使用三电极系统进行动电位极化曲线(Tafel)和电化学阻抗谱(EIS)测量。暴露面积为1 cm²的抛光碳钢样品用作工作电极(WE),辅助电极(铂电极)和参比电极(标准甘汞电极)用于三电极系统。先将工作电极浸入测试溶液中1 h,在工作电极达到稳定状态后进行电化学测试。动电位极化曲线区间扫描范围为-300 mV到+300 mV(相对于开路电位),扫描速率1.0 mV/s。EIS测试频率范围为0.01 Hz~100 kHz,扰动幅度为5 mV。缓蚀率 η_i 和 η_e 可分别由式(3)和式(4)计算:

$$\eta_i = \frac{I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0} \times 100\% \quad (3)$$

其中: I_{corr}^0 和 I_{corr} 分别表示碳钢在不含有和含有缓蚀剂的溶液中的腐蚀电流密度($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)。

$$\eta_e = \frac{R_t - R_t^0}{R_t} \times 100\% \quad (4)$$

其中: R_t^0 和 R_t 分别表示在不含有和含有缓蚀剂的溶液中的极化电阻值(Ω)。

1.4 表面分析

首先将碳钢试样在50 °C下浸泡于不含和含有复合缓蚀剂的软化水介质中浸泡72 h,然后用超纯水清洗样品,并在N₂中干燥。使用扫描电子显微镜观察试样以及抛光碳钢的表面形貌。以C 1s(284.8 eV)的结合能作为内参比,用X射线光电子

能谱分析浸设在缓蚀剂溶液中的样品表面膜的元素组成。

2 结果与讨论

2.1 失重实验结果

50 °C软化水中,设置不同的浓度梯度,以缓蚀率为评价标准对四种缓蚀剂做4因素4水平正交试验。结果发现当钼酸钠 15 mg/L、四硼酸钠 120 mg/L、硅酸钠 100 mg/L和葡萄糖酸钠 80 mg/L时缓蚀率最高,达87.37%,所以实验条件下4种缓蚀剂最佳复配比为3:24:20:16。按最佳复配比设置浓度40~140 mg/L探究了复合缓蚀剂对碳钢缓蚀率的影响,实验结果如图1(a)所示。结果表明随着缓蚀剂浓度的提高,缓蚀率也在逐渐上升,当浓度为140 mg/L时,缓蚀率为84.77%。

当浓度为140 mg/L时4种单组分缓蚀剂和复合缓蚀剂的缓蚀率如图1(b)所示。结果显示单组分中四硼酸钠对腐蚀的抑制能力最强,缓蚀率为43.71%,但其远远低于复合缓蚀剂的缓蚀率,这表明复合缓蚀剂具有协同缓蚀作用。

图1(c)显示在复合缓蚀剂浓度为140 mg/L时,温度变化对碳钢缓蚀率的影响。当温度改变时,缓蚀率会有略微变化,但整体变化不大,常温下缓蚀率为90.17%,在55 °C时,缓蚀率仍达到84.52%,即复合缓蚀剂在温度变化时具有稳定性。

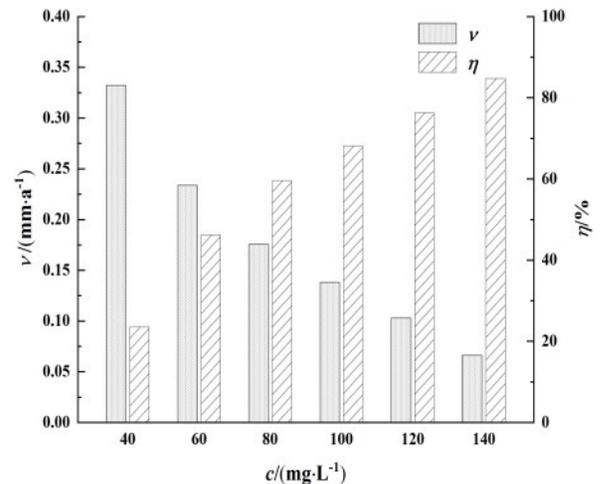
2.2 动电位极化测试

50 °C时碳钢在软水介质中的动电位极化曲线如图2(a)所示,表1显示了对极化曲线拟合所获得的极化参数,使用方程式(3)计算缓蚀剂的缓蚀率。结果表明,随着复合缓蚀剂浓度的不断提高,腐蚀电流密度明显下降,腐蚀速率显著降低,这体现了复合缓蚀剂的协同缓蚀作用。在缓蚀剂作用下,阳极极化斜率和阴极极化斜率都变化明显,表明该复合材料作为混合型缓蚀剂,可以同时延缓金属溶解和阴极过程。

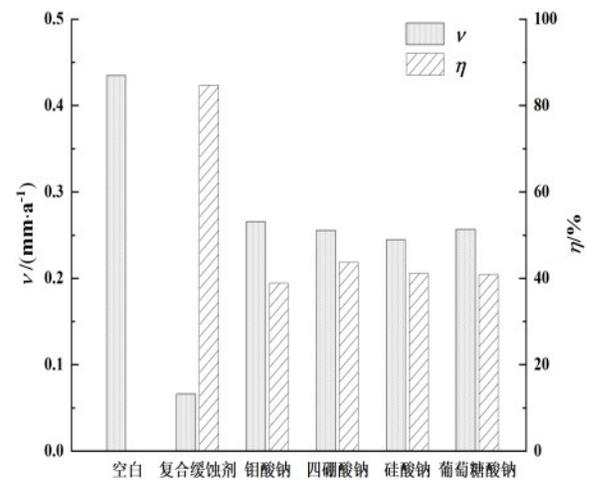
图2(b)和表2表明碳钢在添加浓度为140 mg/L复合缓蚀剂的软化水中随温度变化时的动电位极化曲线和极化拟合参数。结果显示随着温度的升高,腐蚀电流密度略微增大,整体上变化不大,表明复合缓蚀剂在温度变化时具有一定的稳定性。

2.3 电化学阻抗测试

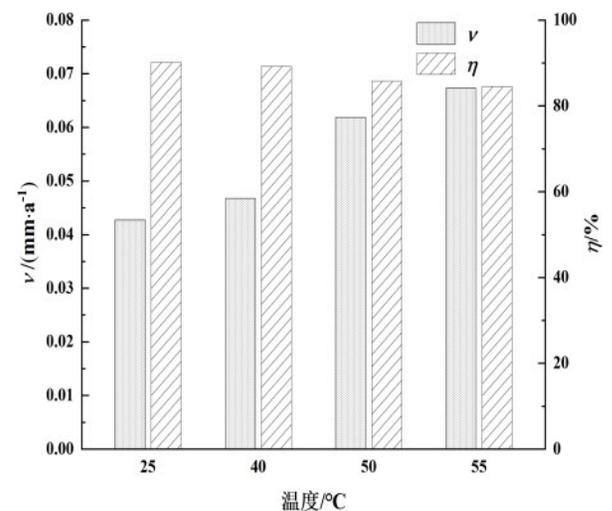
通过EIS测试了缓蚀剂对碳钢的缓蚀性在图3



(a) 缓蚀剂浓度对腐蚀速率和缓蚀率的影响



(b) 不同缓蚀剂的腐蚀速率和缓蚀率



(c) 温度变化对腐蚀速率和缓蚀率的影响

图1 失重实验结果

Fig.1 Results of weightlessness experiment

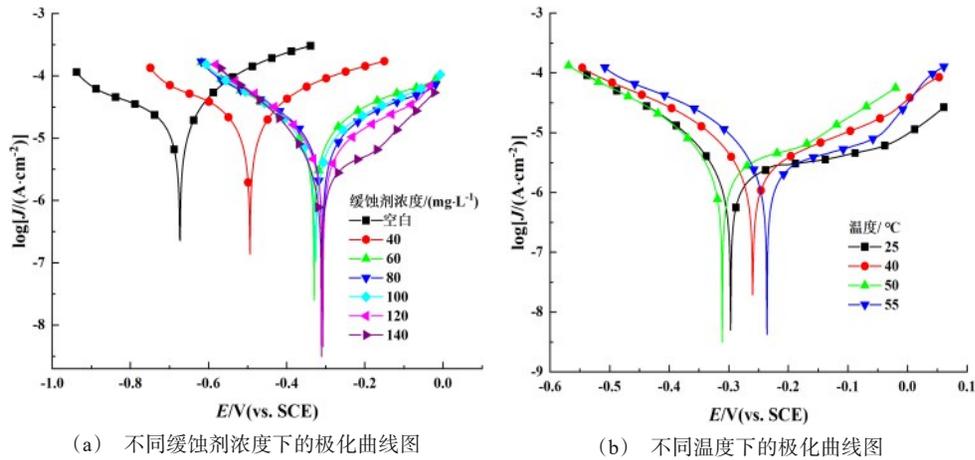


图2 碳钢在软化水介质中的动电位极化曲线

Fig.2 Electropotential polarization curves of carbon steel in softened water

表1 不同浓度下的动电位极化曲线拟合参数

Tab.1 Fitting parameters of potentiodynamic polarization curve at different concentrations

$c/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$-b_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$b_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\eta_i/\%$
0	-673	22.3	284.5	168.3	-
40	-494	19.4	234.0	194.5	13.0
60	-330	10.8	186.1	206.7	51.4
80	-309	9.6	186.8	213.4	56.7
100	-325	8.9	171.3	213.9	60.1
120	-307	6.8	165.6	224.1	69.4
140	-311	3.7	128.8	358.0	83.3

表2 不同温度下的动电位极化曲线拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of potentiodynamic polarization curves at different temperatures

温度/°C	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$-b_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$b_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\eta_i/\%$
25	-297	2.99	125.47	220.83	86.59
40	-260	3.18	136.99	222.72	85.74
50	-311	3.72	128.87	358.42	83.32
55	-236	3.85	135.50	349.65	82.74

中给出。其中Nyquist曲线均由带有高频电容回路的凹陷半圆组成,不是标准的半圆,这可能是由于碳钢电极表面的不平整所致^[12]。图3(a)表明在测试溶液中加入缓蚀剂后,电极的阻抗响应发生了显著变化。与空白组相比,Nyquist图中半圆的直径随着缓蚀剂浓度的增加而增加,表明了缓蚀剂分子在金属表面的形成了保护膜,缓蚀剂产生了缓蚀活性,保

护层得到了加强。从图3(b)可以看出,添加缓蚀剂后相角增加,这归因于缓蚀剂分子在碳钢表面形成保护层后表面更加均匀。从图3(c)中观察到,随着缓蚀剂浓度的增加,低频区的阻抗量增加,进一步说明加入复合缓蚀剂后达到了更好的缓蚀效果。图4为电化学阻抗电极过程。针对电化学阻抗谱图特征,采用图5所示的等效电路图对EIS数据进行拟合,其中CPE(用Q表示)为常相位角元件,n表示弥散效应系数,主要来模拟与频率分散、表面异质性和保护层形成有关的凹陷现象^[13]。 R_s 为测试溶液的电阻, R_t 为钢/溶液界面发生腐蚀反应的电荷转移电阻。阻抗拟合参数表3所示,腐蚀抑制效率由式(4)计算,随缓蚀剂浓度的提高, η_c 从30.27%增加到87.97%。双层电容 C_{dl} 通过以公式(5)计算。 C_{dl} 的降低可能是由于局部介电常数的降低和双层厚度的增加,这有利于抑制腐蚀。

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{\text{max}} R_t} \quad (5)$$

式中 f_{max} 为Nyquist图谱上虚轴($-Z_{\text{im}}$)最大值时的特征频率(Hz)。

图3(d)~(f)表示浓度为140 mg/L的复合缓蚀剂下,碳钢在不同温度软化水介质中的Nyquist图和Bode图,阻抗拟合参数如表4所示。其结果显示与失重测试和电化学极化测试所获得的结果一致,温度升高时,缓蚀率略有降低,这可能与温度升高后碳钢的腐蚀倾向性增强有关。

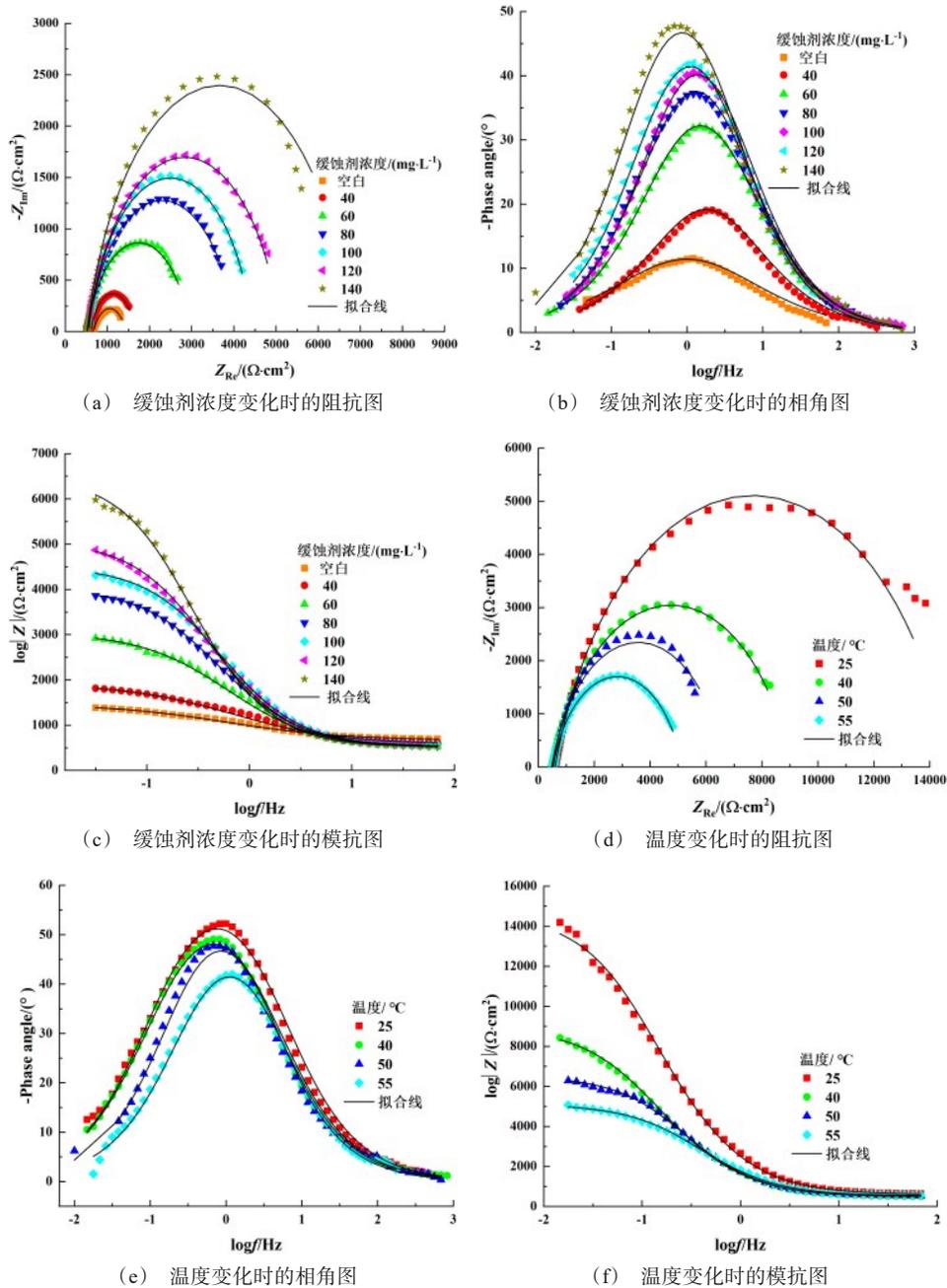


图 3 碳钢在软化水介质中的电化学阻抗测试

Fig.3 Electrochemical impedance measurement of carbon steel in softened water

2.4 表面形貌分析

2.4.1 SEM/EDS 分析

图 6 为碳钢样品在含和不含缓蚀剂溶液中浸泡 72 h 后的 SEM 形貌图和 EDX 元素组成。图 6(a) 是碳钢在被打磨后的表面状态。未加缓蚀剂溶液中的碳钢表面受损严重,宏观上呈红褐色,从图 6(b) 中可以看出,表面出现大量腐蚀产物。图 6(c) 表示浸

泡在添加复合缓蚀剂的溶液后,碳钢表面明显光滑,带有抛光划痕,这表明混合抑制剂在碳钢表面形成了致密均匀的保护膜。EDX 分析显示了碳钢表面元素的变化。与抛光碳钢相比,未添加缓蚀剂的碳钢表面 O 元素含量的增加代表了腐蚀产物的形成,而添加缓蚀剂的碳钢表面 O 元素含量的降低证明了腐蚀产物的减少。C、Si、Mo、B 元素的存在进

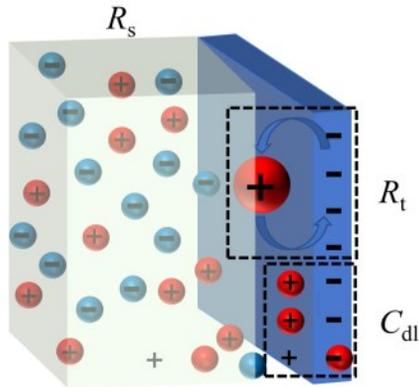


图4 电化学阻抗电极过程示意图

Fig.4 Schematic diagram of electrochemical impedance electrode process

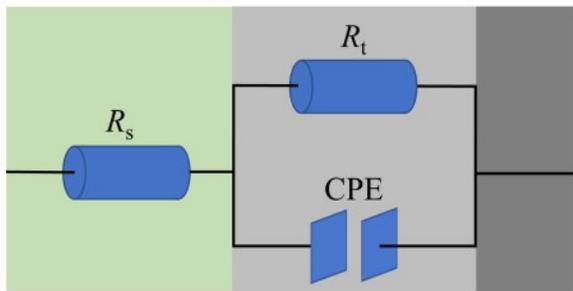


图5 电化学阻抗等效电路图

Fig.5 Diagram of electrochemical impedance equivalent circuit

一步证明了复合缓蚀剂在碳钢表面的协同保护作用。

2.4.2 碳钢表面XPS分析

图7显示了在含有复合缓蚀剂的软化水中浸泡72 h后碳钢表面XPS光谱图,在缓蚀剂保护的碳钢表面捕集了Fe 2p、Mo 3d、C 1s、O 1s、Si 2p、B 1s峰,用于确认复合缓蚀剂保护膜的形成。从图7(a)的Fe 2p高分辨率拟合谱峰可知,碳钢表面存在Fe₂O₃ (710.6 eV)、FeOOH (713.0 eV)、Fe₃O₄ (718.7 eV)和FeOOH/Fe₂O₃ (724.8 eV)^[14],说明铁已经发生了氧化,这可能是由于XPS测试为非原位测试,其表面吸收了空气中O₂和H₂O所致。

图7(b)显示了Mo的特征双峰,分别为232.0 eV的Mo 3d5/2和在235.0 eV的Mo 3d3/2^[15]。232.4 eV和235.6 eV处的结合能对应于中的Mo⁶⁺态,231.5eV和234.7 eV处的结合能峰属于Mo⁴⁺态^[16]。这一结果证实了阳极氧化过程中氧化层中含有Mo。图7(c)中提供了Si 2p的XPS曲线,结合能为100.8 eV和102.0 eV处观察到的两个峰与碳钢表面上SiO_x的存在相关^[12]。C 1s光谱拟合成三个峰,如图7(d)所示。位于284.8 eV的第一个峰可归因于C-C或C-H键^[17],第二个峰在286.4 eV的位置可能与C-O键有关^[14]。较高结合能(288.7 eV)的最后一个峰可能是C=O结构^[13],它的存在证实了葡萄糖酸钠分子吸附在了Q235钢表面上。在O 1s光谱如图7(e)所示,529.9 eV处尖峰可归因于Fe-O中的氧,例如Fe₂O₃或Fe₃O₄。结合能位于531.7 eV峰可归因于

表3 不同浓度下EIS拟合参数

Tab.3 EIS fitting parameters at different concentrations

$c/(mg \cdot L^{-1})$	$R_s/(\Omega \cdot cm^2)$	$R_t/(\Omega \cdot cm^2)$	$Q/(\mu\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot s^{-n})$	n	f_{max}/Hz	$C_{dl}/(\mu F \cdot cm^2)$	$\eta_e/\%$
0	681.7	735.6	527.02	0.6692	0.6813	317.6	-
40	607.1	1055	221.97	0.7794	0.8254	182.9	30.27
60	516.1	2451	165.92	0.7835	0.4642	140.0	69.21
80	525.0	3539	146.87	0.7959	0.3831	117.4	79.21
100	549.1	3898	122.08	0.8336	0.3831	106.6	81.13
120	539.5	4577	139.13	0.8131	0.2610	133.3	83.93
140	517.6	6117	143.69	0.8328	0.1778	146.4	87.97

表4 不同温度下EIS拟合参数

Tab.4 EIS fitting parameters at different temperatures

温度/ $^{\circ}C$	$R_s/(\Omega \cdot cm^2)$	$R_t/(\Omega \cdot cm^2)$	$Q/(\mu\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot s^{-n})$	n	f_{max}/Hz	$C_{dl}/(\mu F \cdot cm^2)$	$\eta_e/\%$
25	604.9	14137	100.28	0.7968	0.1000	112.6	94.80
40	577.1	8544	161.66	0.7884	0.1000	186.4	91.39
50	517.6	6117	143.69	0.8328	0.1778	146.4	87.97
55	534.6	4598	139.27	0.8106	0.2610	132.7	84.00

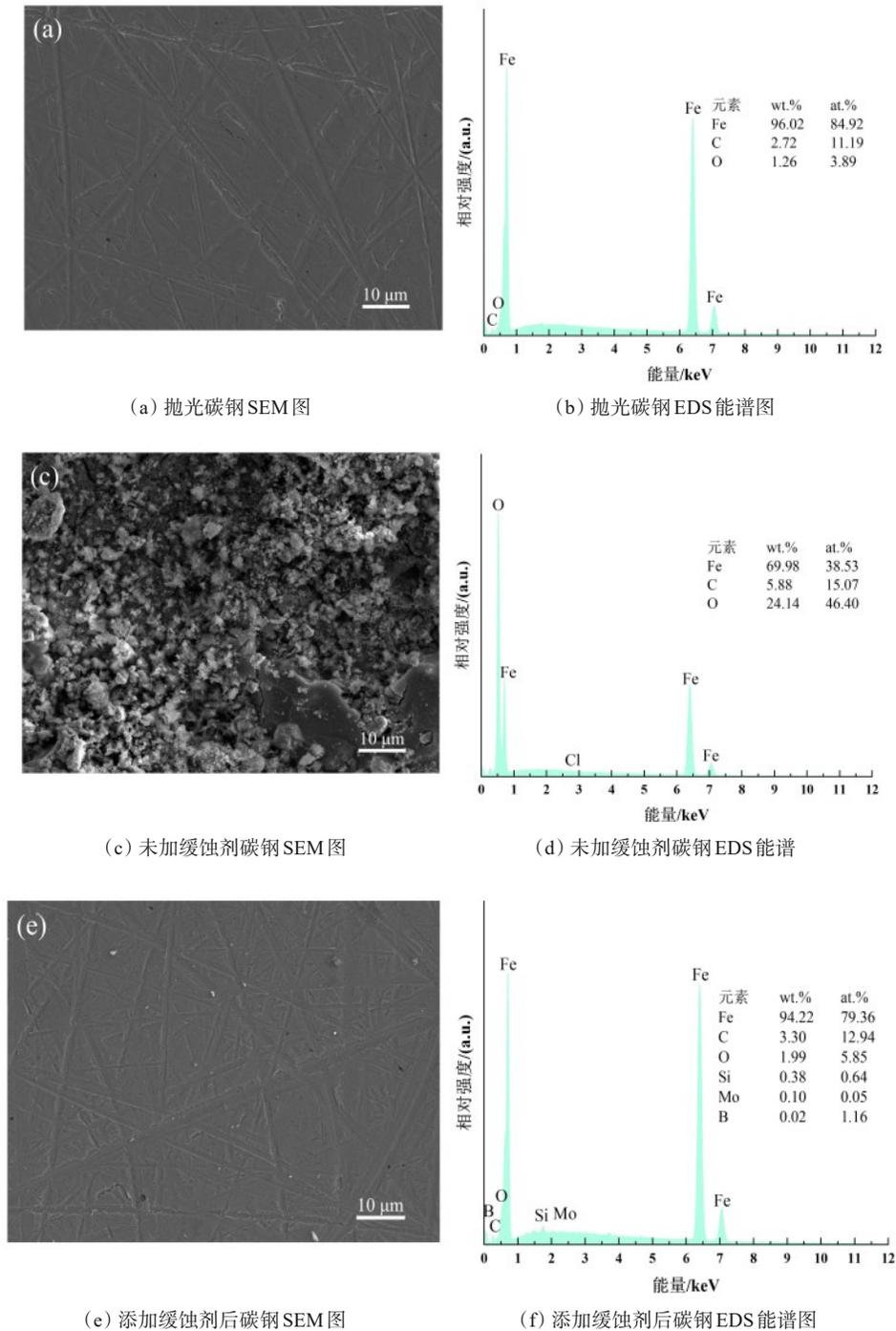


图6 碳钢表面SEM图像和EDX分析

Fig.6 SEM images and EDX analysis of carbon steel surface

含水氧化铁中的氧,例如 FeOOH ^[18]。530.9 eV归因于葡萄糖酸钠的羟基或羧基中的氧^[11],532.9 eV处的峰被认为是来自硅酸盐的Si-O键^[12],这证实了葡萄糖酸盐和硅酸盐与碳钢表面牢固结合的事实。在B 1s谱(图7(f))中检测到约结合能为188.8 eV和

192.3 eV的两个峰,这分别对应Fe-B键^[19]和B-O键^[9],说明在碳钢表面形成了一层Fe-O-B结构的钝化膜。XPS分析表明这4种缓蚀剂存在协同缓蚀作用。

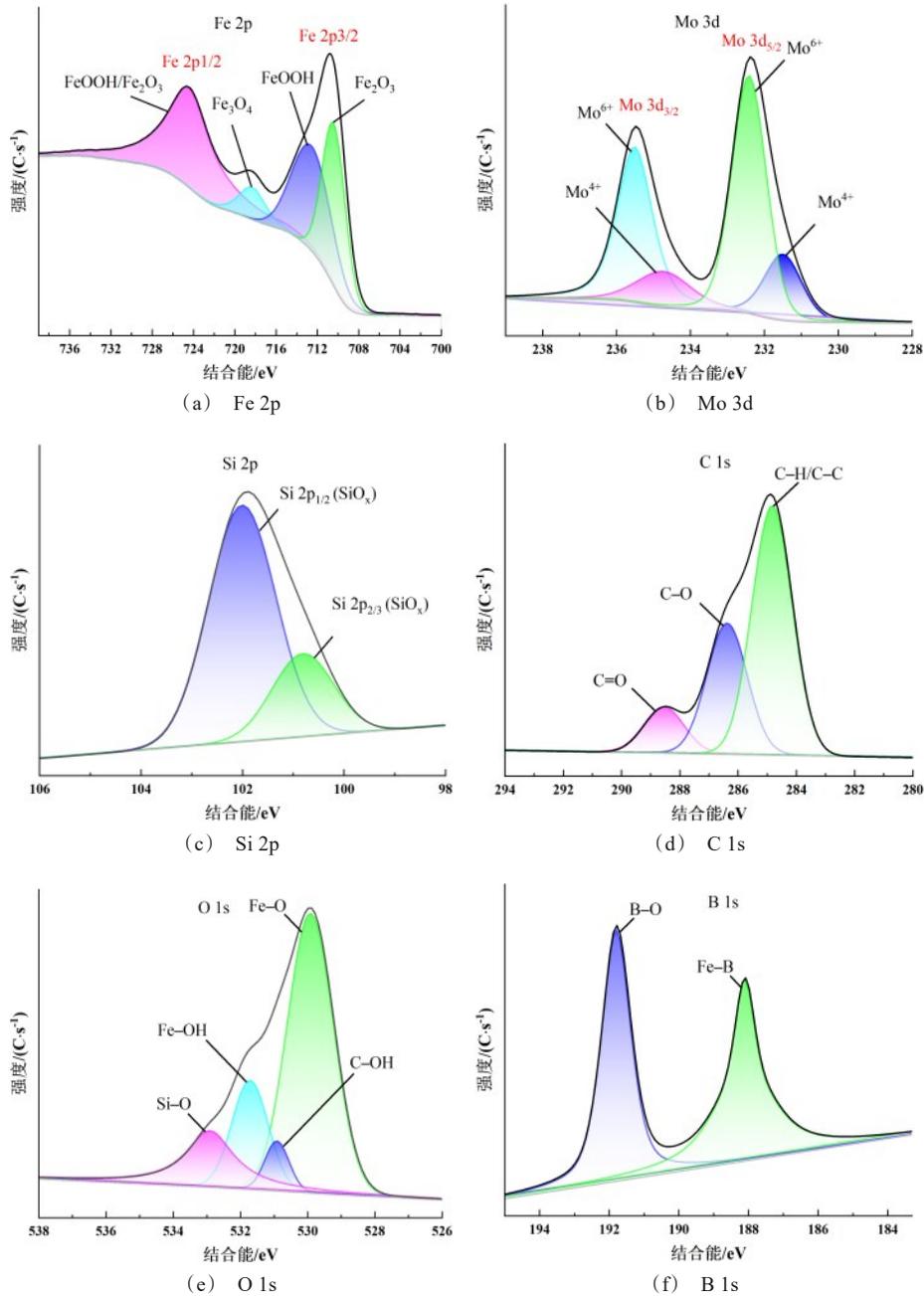


图7 50°C下碳钢在复合缓蚀剂中浸泡 72 h 后表面XPS 光谱

Fig.7 Surface XPS spectra of carbon steel immersed in composite corrosion inhibitor for 72 h at 50 °C

3 缓蚀过程分析

当碳钢表面阳极附近的状况改变,钼酸盐通过与氯离子竞争在碳钢表面上优先吸附^[7],在Fe表面形成不溶性的钼酸铁重新钝化腐蚀坑^[20]。硅酸钠在软化水中对碳钢的保护机制主要是游离的SiO₃²⁻扩

散到碳钢表面与Fe²⁺发生反应,从而形成不溶性的铁硅酸盐沉积物,防止腐蚀溶液的侵蚀^[12]。葡萄糖酸钠可与铁配位形成一系列络合物,然后吸附在金属铁上形成保护膜,起到缓蚀作用^[21]。葡萄糖酸盐结构中的一个或多个羟基还可与多钼酸盐阴离子相互作用,可充当与多钼酸盐离子和亚铁络合的桥

梁^[22]。硼酸盐有可能在范德华力的驱动下吸附在碳钢表面上,并且B-O可以与Fe反应,在碳钢表面形成网状结构^[23]。通过物理和化学过程在碳钢表面形成了具有Fe-O-B结构的钝化膜以抑制腐蚀,并且该过程以化学过程为主^[9]。

由此可推测4种缓蚀剂的协同缓蚀机制可能是以某种相互作用的方式在碳钢表面形成保护膜,腐蚀抑制机制示意图如图8所示。钼酸钠和硅酸钠主要在碳钢表面形成沉淀钝化膜,钼酸钠形成的钝化膜可以弥补硅酸钠形成的沉淀膜多孔和硅化的缺陷,从而有效地阻止了具有穿透性的阴离子通过膜

层向金属表面迁移。四硼酸钠和葡萄糖酸钠主要在碳钢表面形成吸附膜,四硼酸钠成膜较快,一定程度上弥补了葡萄糖酸钠成膜慢的缺点,且成膜更加均匀的葡萄糖酸钠弥补了硼酸盐成膜不均匀的缺陷。吸附膜可弥补沉淀钝化膜对碳钢表面保护性的不足,使碳钢表面的保护膜更加完整。4种缓蚀剂的协同作用使形成的缓蚀膜更完整,更致密,从而提高了缓蚀率。复合缓蚀剂表现出增强的缓蚀性可能是因为硅酸盐和钼酸盐阻断了活性位点,随后葡萄糖酸钠和四硼酸钠吸附在碳钢表面形成保护层。

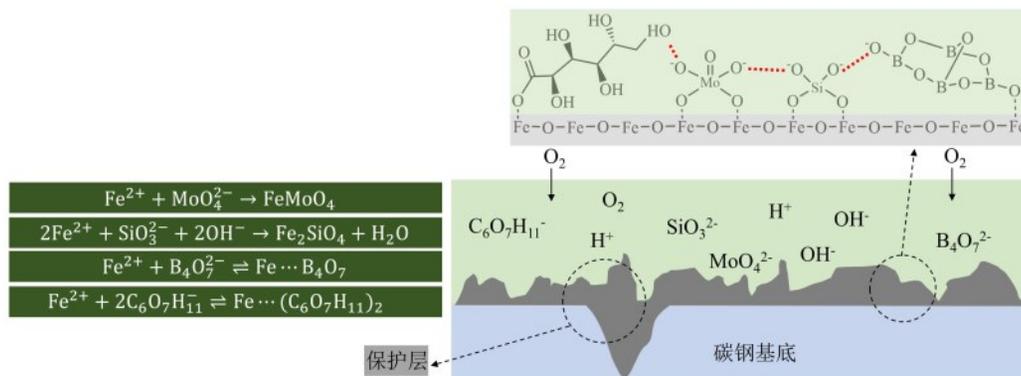


图8 复合缓蚀剂对碳钢浸泡在50℃软化水中的腐蚀抑制机制示意图

Fig.8 Schematic diagram of corrosion inhibition mechanism of composite corrosion inhibitor to carbon steel immersed in 50 °C softening water

4 结论

(1)复配缓蚀剂体系在软化水对碳钢中的缓蚀效果远优于单一缓蚀剂。温度为50℃和浸泡时间72 h下,浓度为140 mg/L的复合缓蚀剂的缓蚀率达84.77%,且缓蚀剂在温度改变时具有一定的稳定性。

(2)电化学测试表明该复配体系为混合型缓蚀剂,SEM/EDX观察直观地显示了缓蚀剂的保护作用,XPS表征进一步证实了缓蚀剂在碳钢表面形成了腐蚀抑制层。

(3)试验结果表明复配体系在碳钢表面形成吸附膜和钝化膜,具有良好的协同缓蚀作用,四硼酸钠和葡萄糖酸钠主要吸附在碳钢表面,钼酸钠与硅酸钠与铁离子生成不溶性的沉积物形成钝化膜,进而形成对金属的协同保护作用。

参考文献

- [1] Shi J J, Wu M, Ming J. In-depth insight into the role of molybdate in corrosion resistance of reinforcing steel in chloride-contaminated mortars[J]. Cement and Concrete Composites, 2022, 132: 104628.
- [2] 郝鑫钰, 廖欣怡, 周晓荣, 等. 从富硒茶叶中提取碳钢酸洗缓蚀剂[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(2): 71-75.
- [3] Ghaffari S, Aliofkhaezrai M, Rouhaghdam A S. Corrosion inhibition of sodium silicate and piperazine and their synergistic effect on carbon steel in soft water media[J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2019, 55(6): 1195-1206.
- [4] Zhang B R, He C J, Wang C, et al. Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water[J]. Corrosion Science, 2015, 94: 6-20.
- [5] 陈哲, 李宾, 袁晓, 等. 低磷环保循环水处理阻垢缓蚀剂的复配、性能与机理[J]. 材料保护, 2022, 55(5): 99-105, 112.

- [6] Coelho L B, Fava E B, Kooijman A M, et al. Molybdate as corrosion inhibitor for hot dip galvanised steel scribed to the substrate: A study based on global and localised electrochemical approaches[J]. *Corrosion Science*, 2020, 175: 108893.
- [7] Wu M, Shi J J. Beneficial and detrimental impacts of molybdate on corrosion resistance of steels in alkaline concrete pore solution with high chloride contamination[J]. *Corrosion Science*, 2021, 183: 109326.
- [8] 王丽, 顾威, 郭荣, 等. 环保型无机缓蚀剂对 AZ91D 镁合金的缓蚀效果[J]. *电镀与精饰*, 2020, 42(4): 18-22.
- [9] Cui J, Shi R, Pei Y. Novel inorganic solid controlled-release inhibitor for Q235-b anticorrosion treatment in 1 M HCl[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416: 213-224.
- [10] Li C B, Sun Z Q, Kang M J, et al. Study on the synergistic corrosion inhibition effect between sodium silicate and triethanolamine for 45 steel corrosion in 3.5% NaCl solution[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2021, 16(10): 211034.
- [11] Ou H H, Tran Q T P, Lin P H. A synergistic effect between gluconate and molybdate on corrosion inhibition of recirculating cooling water systems[J]. *Corrosion Science*, 2018, 133: 231-239.
- [12] Wang C, Chen J X, Hu B S, et al. Modified chitosan-oligosaccharide and sodium silicate as efficient sustainable inhibitor for carbon steel against chloride-induced corrosion[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 238: 117823.
- [13] Teymouri F, Samiei I, Allahkaram S R, et al. Passive film alteration of reinforcing steel through $[\text{MoO}_4^{2-}]/[\text{RCOO}^-]$ interfacial cointeraction for enhanced corrosion resistance in chloride contaminated concrete pore solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 356: 119060.
- [14] Jiang S B, Jiang L H, Wang Z Y, et al. Deoxyribonucleic acid as an inhibitor for chloride-induced corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 150: 238-247.
- [15] Moutarlier V, Pelletier S, Lallemand F, et al. Characterisation of the anodic layers formed on 2024 aluminium alloy, in tetraborate electrolyte containing molybdate ions [J]. *Applied Surface Science*, 2005, 252(5): 1739-1746.
- [16] Martinez A L, Flamini D O, Saidman S B. Corrosion resistance improvement of Ti-6Al-4V alloy by anodization in the presence of inhibitor ions[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, 32(6): 1896-1909.
- [17] 魏晓静, 高秋英, 石鑫, 等. 双缩合希夫碱耐温酸化缓蚀剂的合成及性能研究 [J]. *材料保护*, 2022, 55(1): 147-158.
- [18] Zhang W W, Ma R, Liu H H, et al. Electrochemical and surface analysis studies of 2-(quinolin-2-yl)quinazolin-4(3H)-one as corrosion inhibitor for Q235 steel in hydrochloric acid[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 222: 671-679.
- [19] Li J S, Hao L F, Xu X H, et al. Tribological synergism of surface-modified calcium borate nanoparticles and sulfurized olefin [J]. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2012, 64(4): 217-223.
- [20] Wu M, Ma H F, Shi J J. Enhanced corrosion resistance of reinforcing steels in simulated concrete pore solution with low molybdate to chloride ratios[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 110: 103589.
- [21] Otani K, Islam M S, Sakairi M. Inhibition ability of gluconates for fresh water corrosion of mild steel enhanced by metal cations[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(9): C498-C504.
- [22] Larhzil H, Cisse M, Touir R, et al. Electrochemical and SEM investigations of the influence of gluconate on the electroless deposition of Ni-Cu-P alloys[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(2): 622-628.
- [23] Lopez-banet L, Santana M D, Piernas M J, et al. Structure and spectroscopic properties of nickel benzazolate complexes with hydrotris(pyrazolyl)borate ligand[J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(11): 5502-5514.