

利用 FFV 预测缓蚀剂在不同体系中的协同效应

陆原^{1,2}, 赵景茂², 李明杰², 张晨³, Vahdat Zahedi Asl²,
Yahya Palizdar⁴, 樊保民⁵

(1.中海油(天津)油田化工有限公司, 天津 300450; 2.北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 3.国家石油天然气管网集团有限公司 华南分公司, 广州 510620;
4.Nanotechnology and Advanced Materials Department, Materials and Energy Research Center, Karaj 31787-316, Iran; 5.北京工商大学 材料与机械工程学院, 北京 100048)

摘要: **目的** 研究一种分析缓蚀组分间协同效应的新方法。**方法** 使用 Material Studio 7.0 软件中的 Amorphous Cell 模块进行对象构建, 在不同体系中利用 Discover 模块进行优化和运算, 以水分子为探针进行 FFV 值测试, 模拟计算得到 FFV, 再利用其变化率, 来预测缓蚀组分间的协同效应, 并通过传统方法验证该方法的正确性。**结果** FFV 模拟结果表明, 在 CO₂ 体系中, MTIAS 与 AB2N 具有协同效应, 当二者按照摩尔比 3:2 复配时的 FFV 最小, FFV 的变化值 D 值最大, 协同效应最好, 缓蚀效率最高, 而 MTIAS 与 CPQA 没有明显协同效应。在 CO₂/H₂S 体系中, MTIAS 与 CPQA 按照摩尔比 4:1 复配时的 FFV 最小, D 值最大, 协同效应最好, 缓蚀效率最高; 而当按照摩尔比 1:4 复配时, 却出现了明显的拮抗效应, 此时 MTIAS 与 AB2N 没有明显协同效应。失重法、极化曲线的测试结果与上述结果吻合。**结论** 通过缓蚀剂膜层的 FFV 预测缓蚀组分间的协同效应, 是一种快速有效的研究方法。

关键词: 缓蚀剂; 缓蚀率; 腐蚀; 协同效应; 自由体积分数

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)11-0058-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.007

Prediction on Synergistic Effect of Inhibitors in Different Systems by Fractional Free Volumes

LU Yuan¹, ZHAO Jing-mao², LI Ming-jie², ZHANG Chen³,
Vahdat Zahedi Asl², Yahya Palizdar⁴, FAN Bao-min⁵

(1.CenerTech Oilfield Chemical Co., Ltd, Tianjin 300450, China; 2.School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 3.South China Branch, PipeChina Co., Ltd, Guangzhou 510620, China; 4.Nanotechnology and Advanced Materials Department, Materials and Energy Research Center, Karaj 31787-316, Iran; 5.School of Materials and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

收稿日期: 2020-10-10; 修订日期: 2020-11-09

Received: 2020-10-10; Revised: 2020-11-09

作者简介: 陆原 (1982—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为油田化学、材料腐蚀与防护等。

Biography: LU Yuan (1982—), Male, Ph. D., Senior engineer, Research focus: oilfield chemistry, material corrosion and protection.

通讯作者: 赵景茂 (1965—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料腐蚀与防护等。邮箱: jingmaozhao@126.com

Corresponding author: ZHAO Jing-mao (1965—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: material corrosion and protection. E-mail: jingmaozhao@126.com

引文格式: 陆原, 赵景茂, 李明杰, 等. 利用 FFV 预测缓蚀剂在不同体系中的协同效应[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 58-65.

LU Yuan, ZHAO Jing-mao, LI Ming-jie, et al. Prediction on synergistic effect of inhibitors in different systems by fractional free volumes[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 58-65.

(第二十一届全国缓蚀剂学术讨论及应用技术经验交流会优秀论文推荐)

ABSTRACT: The work aims to study a new method to analyze the synergistic effect between inhibitors. The amorphous cell module in material studio 7.0 software was used to construct object. In different systems, discover module was employed for optimization and calculation and carry out FFV test with water molecule as the probe to obtain FFV through simulation and calculation. Then, the change rate of FFV was adopted to predict the synergistic effect between inhibitors and the correctness of the method was verified by traditional method. From the simulation result of FFV, MTIAS and AB2N had synergistic effect in CO₂ system. When these two components were combined in accordance with the mole ratio of 3 : 2, FFV was the smallest, FFV had the maximum change value *D*, the best synergistic effect and the highest inhibition efficiency, while MTIAS and CPQA had no obvious synergistic effect. In CO₂/H₂S system, when MTIAS and CPQA were combined with a mole ratio of 4:1, FFV was the smallest, *D* was the largest, the synergistic effect was the best, and the inhibition efficiency was the highest. However, when MTIAS and CPQA were combined with a mole ratio of 1 : 4, there was obvious antagonistic effect. MTIAS and AB2N had no obvious synergistic effect. The results of weight-loss method and the polarization curve test were in agreement with the above results. It is a fast and effective method to predict the synergistic effect of inhibitors by FFV of inhibitor film.

KEY WORDS: corrosion; synergistic effect; fraction free volume; corrosion inhibitor; inhibition efficiency

缓蚀剂作为重要的腐蚀防护方法，具有加注量少、效果好、见效快、投资少、使用方便等特点，因而在石油天然气开采、集输、加工，钢铁的酸洗，石化企业的循环水处理等领域得到了广泛的应用。工业中应用的缓蚀剂大多为两种或两种以上具有协同效应的缓蚀单体复配而成。研究表明^[1-7]，利用协同效应得到的复配缓蚀剂，可以有效降低缓蚀剂的使用浓度，显著提升缓蚀剂的缓蚀效率，因此研究缓蚀剂的协同效应具有重要的实际意义。

关于缓蚀剂之间的协同效应，以及它们之间最佳的复配比例，前人已进行了大量工作，也发现了许多协同体系。如在盐酸或硫酸体系中，含氮的缓蚀剂与碘离子、甲醛、丙炔醇等具有协同效应^[4-9]；在 CO₂ 饱和的盐水体系中，含氮的缓蚀剂与硫脲、蛋氨酸、半胱氨酸等具有协同效应^[10-20]。通过复配得到的缓蚀剂在工业中得到了大量实际应用。

之前的研究，大多凭经验以及大量的室内评价试验进行，不仅费时费力，而且往往事倍功半，因此如果能找到一种预测缓蚀剂之间协同效应的理论方法，就显得尤为重要。其中，利用计算机模拟技术快速预测和评估协同效应是目前研究的热点^[20-25]。有机缓蚀剂会自发地吸附在金属表面成膜，虽然膜层可以有效防止腐蚀介质向金属基体表面的扩散，但腐蚀介质依然可以通过缓蚀剂膜中较大的孔洞，扩散至基体表面。缓蚀剂膜中的孔洞越大，腐蚀粒子的扩散速度就会越快。因此，缓蚀剂膜中孔洞的大小直接影响了缓蚀剂的性能^[19,20,24]。缓蚀剂膜中的孔洞可以用自由体积这个概念来描述，自由体积与缓蚀剂膜的总体积之比称为自由体积分数（Fractional Free Volume, FFV）^[19,20,24]。缓蚀剂吸附膜越致密，FFV 越小，腐蚀介质（如 H₂O、H₃O⁺、Cl⁻、HS⁻ 等）越难穿透膜层到达金属表面，从而具有更好的缓蚀效果。因此可以通过对两种甚至多种缓蚀组分复配后的 FFV 的计算，来判断它们之间是否具有协同效应^[24]。然而，利用

FFV 的变化率预测相同缓蚀剂组分在不同腐蚀体系中的协同效应是否依然有效，尚无相关研究。

本文通过计算缓蚀剂膜层的 FFV，预测了改性硫脲基咪唑啉（MTIAS）在不同体系下的协同效应，并利用失重法和电化学方法验证了该方法的有效性。

1 实验

1.1 实验溶液与材料

实验溶液为中国南海某油田生产水样，水样各离子组分如表 1 所示。实验使用材料为 Q235 碳钢挂片。实验前，依次用乙醇和丙酮对挂片进行清洗，然后放入干燥器中烘烤 4 h，再用 MS20S 型天平进行称量。实验研究的缓蚀剂包括改性硫脲基咪唑啉（MTIAS）、烷基丙撑二胺（AB2N）和十六烷基吡啶季铵盐（CPQA），其分子结构分别如图 1 所示。

表 1 水样各离子组分

Tab.1 Ionic components of water sample

mg/L					
HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺
160	21 978	852	1345	1000	13 033

1.2 自由体积分数（FFV）

使用 Material Studio 7.0 软件中的 Amorphous Cell 模块进行对象构建^[24]，在三维模型中先放入一定比例的各种缓蚀剂单分子或离子，其总数固定为 50 个，再放入 1000 个 H₂O 分子、50 个 H₃O⁺ 离子、50 个(HCO₃⁻+HS⁻)。采用 Discover^[26]模块进行优化和运算，模拟温度为 333 K，模拟压力为 1 MPa，模拟过程采用 pcff 力场，截断半径设为 1.25 nm，以水分子为探针进行 FFV 值测试^[27-29]。根据体系温度和能量稳定与否，来判定体系是否平衡。

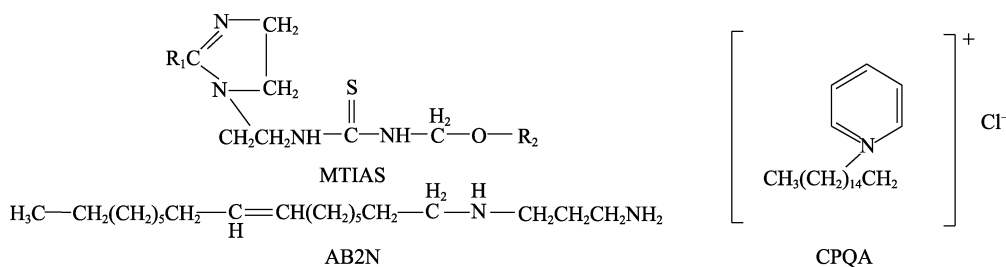


图 1 分子结构式
Fig.1 Molecular formula

运算得到缓蚀剂膜层的占有体积 V_o 、自由体积 V_f 和总体积 V_a 。

自由体积分数 FFV 公式如式(1)所示,膜层 FFV 的减小率 D 计算公式如式(2)^[24]。

$$\text{FFV} = \frac{V_a - V_o}{V_a} \times 100\% \quad (1)$$

$$D = \frac{\text{FFV}_{\text{Surf}} - \text{FFV}_{\text{com}}}{\text{FFV}_{\text{Surf}}} \times 100\% \quad (2)$$

其中, D 代表 FFV 减小的百分比(%) ; FFV_{surf} 和 FFV_{com} 分别代表单一缓蚀剂膜和复合缓蚀剂膜的 FFV 值。

1.3 动态失重实验

实验装置示意图如图 1。在釜体中盛装 2 L 某南海油田现场水,加注缓蚀剂总质量浓度 50 mg/L,将 Q235 试片浸没其中,通 CO_2 1 h 除氧后,升温至 60 °C,通入 0.7 MPa CO_2 或 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 混合气(含 2000 mg/L H_2S),总压为 1 MPa,试验时间 72 h,流速 1 m/s。实验结束后,通过挂片失重,计算腐蚀速率和缓蚀率。

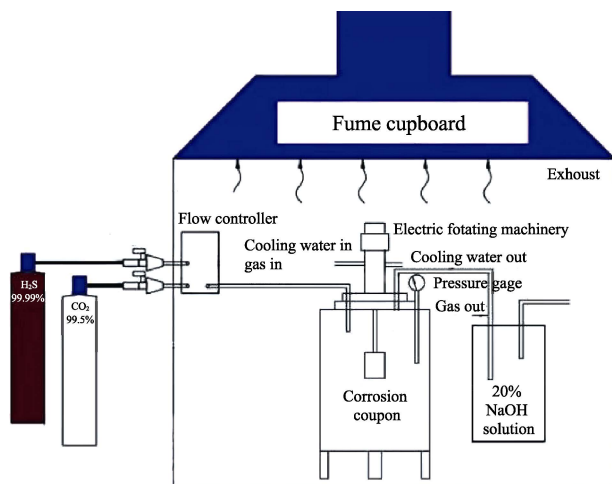


图 2 实验装置示意图
Fig.2 Schematic diagram of experimental device

对于缓蚀组分间的协同效应,可以通过计算协同参数 S ^[24,30-32]来体现,计算公式如式(3)所示:

$$S = \frac{1 - \eta_1 - \eta_2 + \eta_1\eta_2}{1 - \eta_{12}} \quad (3)$$

式中, η_1 、 η_2 、 η_{12} 分别为添加组分 1、组分 2、

组分 1 和组分 2 混合后的缓蚀率。

1.4 电化学测试

电化学测试均使用 Gamry Interface1000 电化学工作站,采用三电极体系,其中铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,自制的 Q235 碳钢圆片电极为工作电极。实验温度为 60 °C。扫描范围为开路电位 ± 200 mV,扫描速率为 0.5 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 FFV 计算和预测

2.1.1 CO_2 体系

MTIAS 分别与 AB2N 和 CPQA 按摩尔比 4 : 1 的比例进行复配,得到缓蚀 MA41 和 MD41。图 3 为 MTIAS、MA41 和 MD41 的缓蚀剂膜层的模拟计算终态模拟图,其中蓝色部分为自由体积,并计算膜层的 FFV 值和 D 值,结果如表 2 所示。

根据 LU 等^[24]研究表明,当 D 值大于 0 时,具有协同效应,且数值越大,协同效应越明显; D 值小于 0 时,表现为拮抗效应,绝对值越大,拮抗效应越明显。因此运算结果表明,在 CO_2 体系下,MTIAS 与 AB2N 有明显协同效应,而 MTIAS 与 CPQA 并没有协同效应。这是因为在 CO_2 体系中,MTIAS 和 AB2N 的吸附均以未质子化的分子状态吸附^[7],二者相互填充空补强,从而产生明显的协同效应;而 CPQA 作为阳离子季铵盐,与基体表面相互作用更强^[24],成为金属基体表面主要的吸附物质,与 MTIAS 产生了竞争吸附,故二者没有产生协同效应。

图 4 为 MTIAS 与 AB2N 在不同比例下复配后,得到缓蚀膜层的终态模拟图,并计算膜层的 FFV 值和 D 值,如表 3 所示。计算结果显示,当 MTIAS 与 AB2N 按照摩尔比 3 : 2 进行复配时,二者的协同效应最强。

2.1.2 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 体系

MTIAS 分别与 AB2N 和 CPQA 按摩尔比 4 : 1 的比例进行复配,分别得到缓蚀 MA41 和 MB41。图 5 为 MTIAS、MA41 和 MB41 的缓蚀剂膜层的模拟计算结果,并计算膜层的 FFV 值和 D 值,结果如表 4 所示。

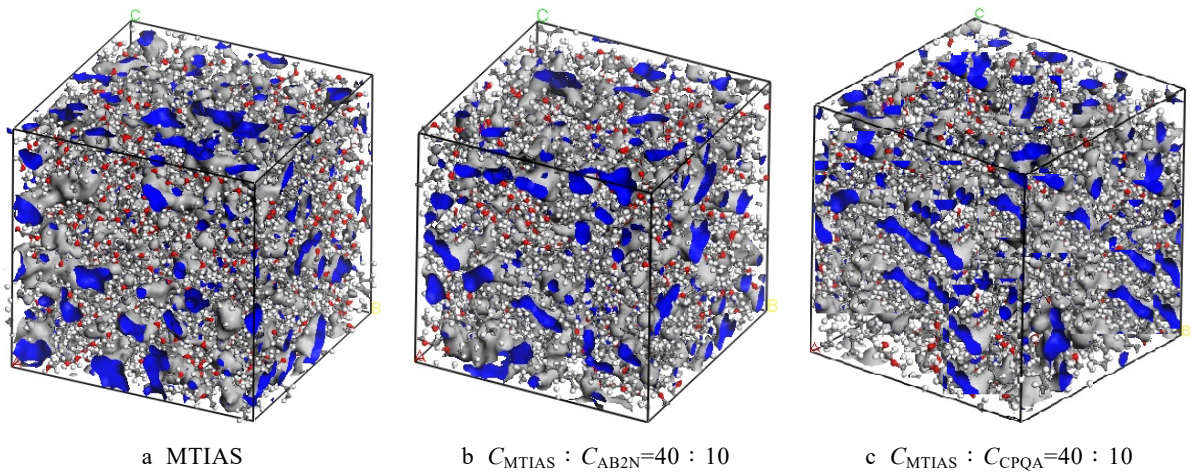


图 3 CO₂ 体系中缓蚀剂膜层终态模拟图
Fig.3 Final state simulation diagram of the inhibitor film in CO₂ system

表 2 CO₂ 体系中缓蚀剂膜层 FFV 模拟结果
Tab.2 FFV simulation results of inhibitor film in CO₂ system

Number	Inhibitor	$C_{MTIAS} : C_{Inhibitor}$	V_o/nm^3	V_f/nm^3	FFV/%	$D/\%$
a	MTIAS	50 : 0	81.27	8.25	10.16	—
c	AB2N	40 : 10	54.76	4.80	8.76	13.78
e	CPQA	40 : 10	57.24	6.03	10.53	-0.04

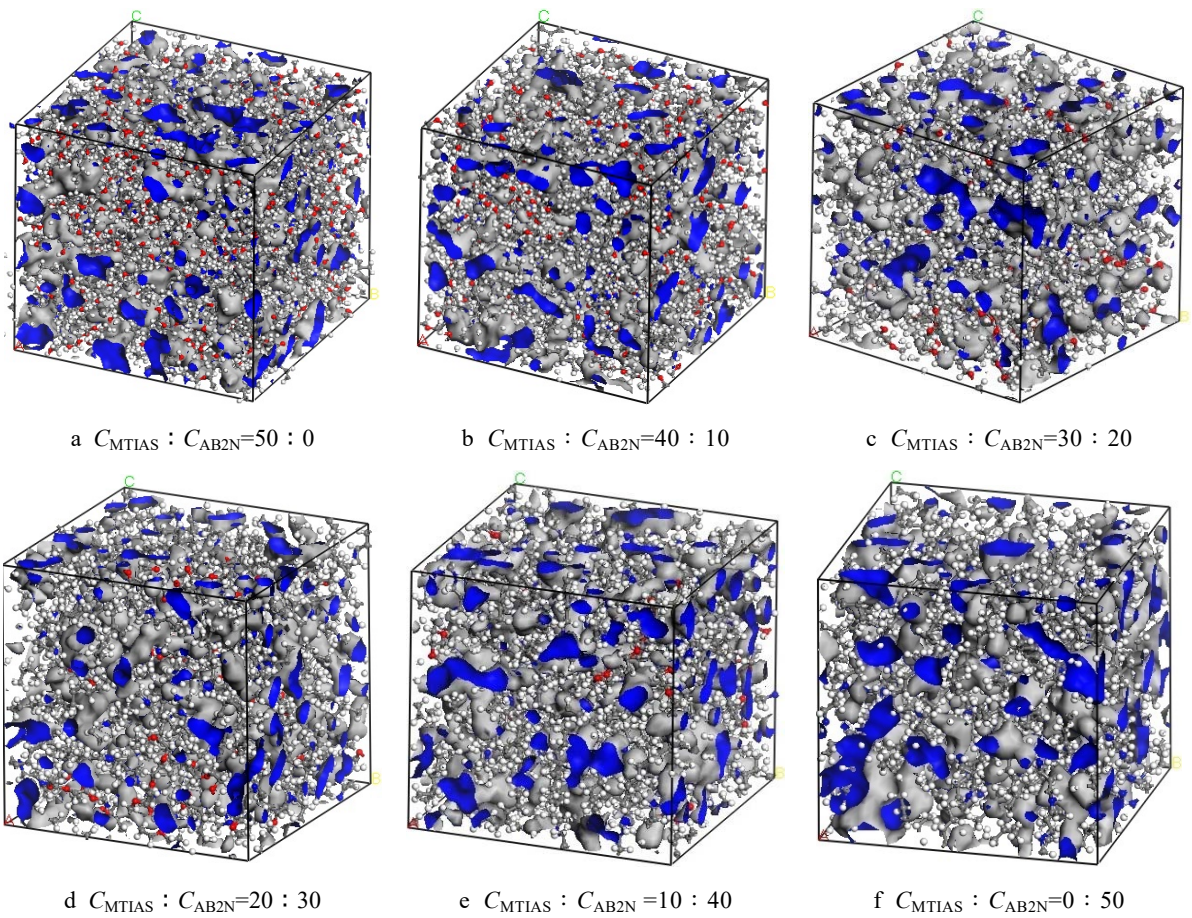


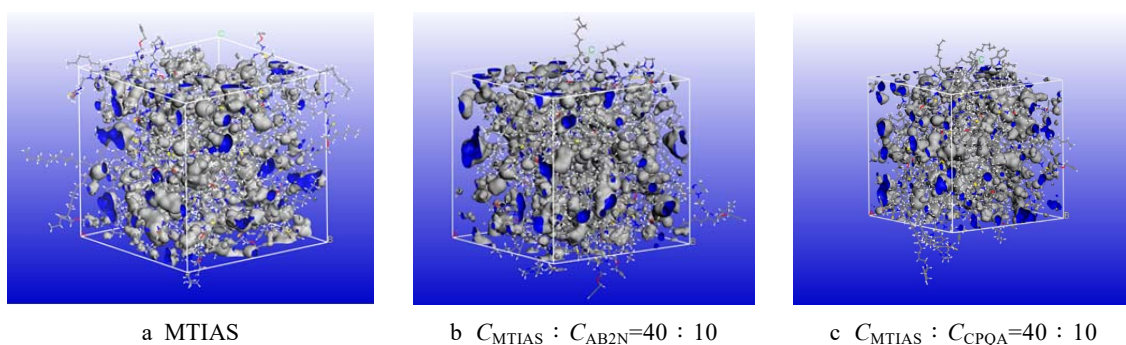
图 4 CO₂ 体系中不同比例的复合缓蚀剂膜层终态模拟图
Fig.4 Final state simulation diagram of the composite inhibitor films in CO₂ system

表 3 CO₂体系中复合缓蚀剂膜层 FFV 模拟结果Tab.3 FFV simulation results of composite inhibitor film in CO₂ system

$C_{MTIAS} : C_{AB2N}$	Occupied volume/nm ³	Free volume/nm ³	FFV/%	D/%
50 : 0	81.27	8.25	10.16	—
40 : 10	54.76	4.80	8.76	13.78
30 : 20	37.30	1.79	4.79	52.85
20 : 30	38.25	2.47	6.45	36.52
10 : 40	34.49	2.42	7.02	30.90
0 : 50	31.34	3.15	10.06	—

运算结果表明,在 CO₂/H₂S 体系下,MTIAS 与 CPQA 有明显协同效应,而 MTIAS 与 AB2N 并没有协同效应。

图 6 为 MTIAS 与 CPQA 按不同比例复配后得到的缓蚀膜层的终态模拟图,并计算膜层的 FFV 值和 D 值,结果见表 5。计算结果显示,在 CO₂/H₂S 体系中,当 MTIAS 与 CPQA 按照摩尔比 4 : 1 进行复配时,二者的协同效应最强,而当二者按照摩尔比 2 : 3 和 1 : 4 复配时出现了拮抗效应。这是因为 MTIAS 和 HS⁻竞争吸附于钢铁表面,吸附膜有一定缺陷,而

图 5 CO₂/H₂S 体系中缓蚀剂膜层终态模拟图Fig.5 Final state simulation diagram of inhibitor film in CO₂/H₂S system表 4 CO₂/H₂S 体系中缓蚀剂膜层 FFV 模拟结果Tab.4 FFV simulation results of inhibitor film in CO₂/H₂S system

Number	Inhibitor	$C_{MTIAS} : C_{Inhibitor}$	V_o/nm^3	V_f/nm^3	FFV/%	D/%
a	MTIAS	50 : 0	38.46	4.88	12.68	—
b	AB2N	40 : 10	42.23	5.30	12.54	0.01
c	CPQA	40 : 10	37.24	4.43	11.67	7.97

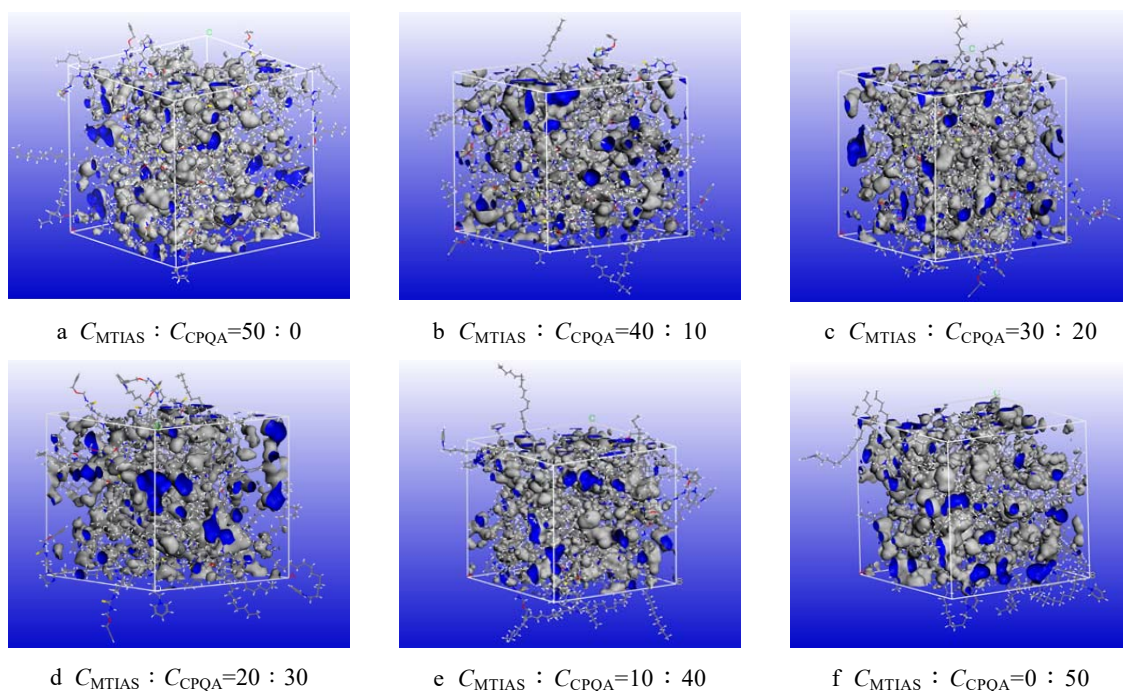
图 6 CO₂ 体系中不同比例的复合缓蚀剂膜层的终态模拟图Fig.6 Final state simulation diagram of the composite inhibitor films in the CO₂ system

表 5 CO₂/H₂S 体系中复合缓蚀剂膜层 FFV 模拟结果
Tab.5 FFV simulation results of composite inhibitor film in CO₂/H₂S system

Number	C _{MTIAS} : C _{CPQA}	V ₀ /nm ³	V _f /nm ³	FFV/%	D/%
a	50 : 0	42.75	6.09	12.68	
b	40 : 10	40.51	4.54	10.37	18.22
c	30 : 20	37.24	4.43	11.67	7.97
d	20 : 30	34.00	4.15	13.21	-4.18
e	10 : 40	30.45	4.31	14.69	-15.85
f	0 : 50	27.30	3.95	14.47	

CPQA 由于与 HS⁻ 的静电作用，可以填补 MTIAS 膜的缺陷，提升了缓蚀效果，二者产生了协同效应。当 CPQA 配比过大，碳钢表面主要为 CPQA 吸附，而 CPQA 的吸附膜层致密度较低，因而缓蚀率降低，发生了拮抗效应。

2.2 失重法

利用失重法，评价了总加药质量浓度为 50 mg/L 时，MTIAS 与 AB2N 不同比例复配下的抗 CO₂ 腐蚀性能，结果见表 6。其中，MTIAS 与 AB2N 按照 4 : 1、3 : 2、2 : 3、1 : 4 复配得到的缓蚀剂型号分别定为 MA41、MA32、MA23、MA14。MTIAS 与 CPQA 不同比例复配下的抗 CO₂/H₂S 腐蚀性能结果见表 7。其中，MTIAS 与 CPQA 按照摩尔比 4 : 1、3 : 2、2 : 3、1 : 4 复配得到的缓蚀剂型号分别定为 MB41、MB32、MB23、MB14。

表 6 CO₂ 体系中复合缓蚀剂的缓蚀效果
Tab.6 Corrosion inhibition effect of composite inhibitors in CO₂ system

Number type	C _{MTIAS} : C _{AB2N}	Mean corrosion rate/(mm·a ⁻¹)	Inhibition efficiency/%	Synergistic effect parameter S
Blank	—	2.4120		
MTIAS	5 : 0	0.4072	83.12	—
MA41	4 : 1	0.0966	96.00	1.16
MA32	3 : 2	0.0536	97.78	2.09
MA23	2 : 3	0.0675	97.20	1.66
MA14	1 : 4	0.0812	96.63	1.38
AB2N	0 : 5	0.6635	72.49	

表 7 CO₂/H₂S 体系中复合缓蚀剂的缓蚀效果
Tab.7 Corrosion inhibition effect of composite inhibitors in CO₂/H₂S system

Number type	C _{MTIAS} : C _{CPQA}	V/(mm·a ⁻¹)	η/%	S
Blank		0.6101		
MTIAS	50 : 0	0.0582	90.46	
MB41	40 : 10	0.0202	96.69	1.25
MB32	30 : 20	0.0508	91.67	0.49
MB23	20 : 30	0.1709	71.99	0.15
MB14	10 : 40	0.3122	48.83	0.08
CPQA	0 : 50	0.2635	56.81	

研究认为^[24,30-32]，当 S>1，缓蚀剂组分间存在协同作用，且数值越大，协同作用越明显；而 S<0.1 时，则二者间存在明显拮抗效应。从实验可以看出，在 CO₂ 体系中，MTIAS 与 AB2N 之间存在协同效应，当二者按照摩尔比 3 : 2 复配时，二者协同效应最显著。在 CO₂/H₂S 体系中，MTIAS 与 CPQA 按照摩尔比 4 : 1 复配时，协同效应最显著；而 MTIAS 与 CPQA 按照摩尔比 1 : 4 复配时，S 值为 0.08，说明已经出现了明显的拮抗效应，这与 FFV 值的降低程度 D 的计算结果相吻合。说明计算 D 值可以较好地预测缓蚀组分间的协同效应强度。

2.3 极化曲线

利用极化曲线，评价了总加药质量浓度为 50 mg/L 时，MTIAS 与 AB2N 不同比例复配下的抗 CO₂ 腐蚀性能，结果见图 7，表 8 为拟合结果。MTIAS 与 CPQA 不同比例复配下的抗 CO₂/H₂S 腐蚀性能结果见图 8，表 9 为拟合结果。

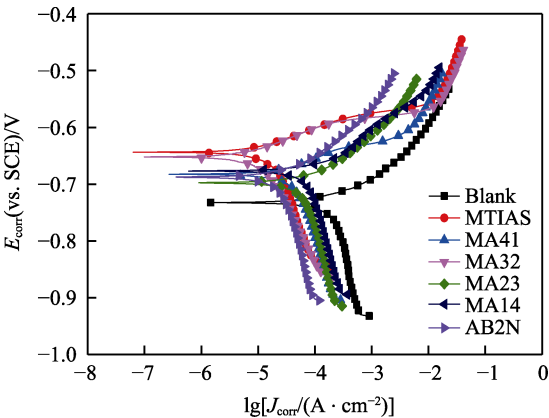
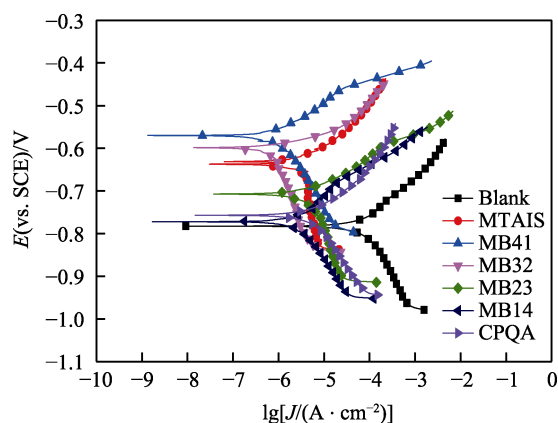


图 7 Q235 碳钢在 CO₂ 体系中的极化曲线
Fig.7 Polarization curve of Q235 carbon steel in CO₂ system

表 8 添加 MTIAS+AB2N 溶液中的极化曲线拟合结果
Tab.8 Results of polarization curve fitting in MTIAS+AB2N solution

Inhibitor	C _{MTIAS} : C _{AB2N}	J _{corr} /(μA·cm ⁻²)	η _p /%	S
Blank	—	279	—	
MTIAS	50 : 0	184	34.1	—
MA41	40 : 10	56	79.9	1.87
MA32	30 : 20	13	95.3	7.99
MA23	20 : 30	20	92.8	5.22
MA14	10 : 40	55	80.3	1.91
AB2N	0 : 50	26.7	43.0	—

从实验结果可以看出，在 CO₂ 体系中，碳钢的腐蚀电位随着缓蚀剂的加入而显著正移，且腐蚀电流密度大大降低，说明缓蚀剂为抑制阳极为主的混合型缓蚀剂。同时，随着 AB2N 的加入，其对电极表面的缓蚀剂膜填充补强，在摩尔比为 3 : 2 的时候，膜层最为完整致密，二者协同效应最显著。在 CO₂/H₂S 体系

图8 Q235 碳钢在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 体系中的极化曲线Fig.8 Polarization curve of Q235 carbon steel in $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ system表9 Q235 碳钢在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 体系中的极化曲线的拟合结果
Tab.9 Fitting results of polarization curve of Q235 carbon steel in $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ system

Inhibitor	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta_p/\%$	S
Blank	76.1		
MTAIS	2.41	96.83	
MB41	0.258	99.66	1.04
MB32	1.16	98.98	0.35
MB23	7.57	90.06	0.04
MB14	14.40	81.02	0.02
CPQA	8.48	88.86	

中,MTAIS 与 CPQA 按照摩尔比 4 : 1 复配时,CPQA 通过静电引力吸附到金属表面,对 MTAIS 缓蚀剂膜进行了填充补强,导致腐蚀电流密度大大降低。而 CPQA 的继续加入,逐渐破坏了 MTAIS 缓蚀剂膜层的完整性,当 MTAIS 与 CPQA 按照摩尔比 1 : 4 复配时, S 值为 0.08,说明已经出现了明显的拮抗效应,这也与 FFV 值的降低程度 D 的计算结果相吻合。再次说明计算 D 值可以较好地预测缓蚀组分间的协同效应强度。

3 结论

1) FFV 模拟结果表明,在 CO_2 体系中,MTAIS 与 AB2N 具有协同效应,当二者按照摩尔比 3 : 2 复配时的 FFV 最小, D 值最大,协同效应最好,缓蚀效率最高,而 MTAIS 与 CPQA 没有明显协同效应。在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 体系中,MTAIS 与 CPQA 按照摩尔比 4 : 1 复配时的 FFV 最小, D 值最大,协同效应最好,缓蚀效率最高,而按照摩尔比 1 : 4 复配时,却出现了明显的拮抗效应,MTAIS 与 AB2N 没有明显协同效应。

2) 失重法、极化曲线的测试结果与 FFV 模拟计算结果吻合,说明利用模拟计算复合缓蚀剂膜层的 FFV 值,预测缓蚀组分间的协同效应,是一种合理有效的方法。

参考文献:

- [1] JEYAPRABHA C, SATHIYANARAYANAN S, VENKATACHARI G. Influence of halide ions on the adsorption of diphenylamine on iron in 0.5 M H_2SO_4 solutions[J]. Electrochimica acta, 2006, 51(19): 4080-4088.
- [2] SOLMAZ R, SAHIN E A, DONER A, et al. The investigation of synergistic inhibition effect of rhodanine and iodide ion on the corrosion of copper in sulphuric acid solution[J]. Corrosion science, 2011, 53(10): 3231-3240.
- [3] FARAG A A, HEGAZY M A. Synergistic inhibition effect of potassium iodide and novel Schiff bases on X65 steel corrosion in 0.5 M H_2SO_4 [J]. Corrosion science, 2013, 74: 168-177.
- [4] 张漫路. 高浓度 KCl 溶液及 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 共存体系中缓蚀剂协同效应的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
ZHANG Man-lu. Research of synergistic corrosion inhibition effect in high concentration KCl solution and $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ coexistence system[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 李明杰. CO_2 体系中缓蚀剂对碳钢缓蚀机理和协同效应的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
LI Ming-jie. Study of the corrosion inhibition mechanism and synergistic effect of inhibitor on carbon steel in CO_2 system[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [8] 向云刚, 崔益顺, 譙康全. 十六烷基二甲基乙基溴化铵与 NH_4SCN 缓蚀协同效应[J]. 表面技术, 2015(10): 105-110.
XIANG Yun-gang, CUI Yi-shun, QIAO Kang-quan. Synergistic corrosion inhibition effect of cetyldimethylethylammonium bromide and NH_4SCN [J]. Surface technology, 2015(10): 105-110.
- [9] SATHIYANARAYANAN S, JEYAPRABHA C, VENKATACHARI G. Influence of metal cations on the inhibitive effect of polyaniline for iron in 0.5 M H_2SO_4 [J]. Materials chemistry and physics, 2008, 107(2): 350-355.
- [10] IVUŠIĆ F, LAHODNY-ŠARC O, ČURKOVIĆ H O, et al. Synergistic inhibition of carbon steel corrosion in seawater by cerium chloride and sodium gluconate[J]. Corrosion science, 2015, 98: 88-97.
- [11] BROWN G M, HOPE G A, SCHWEINSBERG D P, et al. SERS study of the interaction of thiourea with a copper electrode in sulphuric acid solution[J]. J electroanal chem,

- 1995, 380(1): 161-166.
- [12] 赵景茂, 刘鹤霞, 狄伟, 等. 咪唑啉衍生物与硫脲之间的缓蚀协同效应研究[J]. 电化学, 2004, 10(11): 440-445.
ZHAO Jing-mao, LIU He-xia, DI Wei, et al. The inhibition synergistic effect between imidazoline derivative and thiourea[J]. Journal of electrochemistry, 2004, 10(11): 440-445.
- [13] 陆原, 刘鹤霞, 赵景茂. 缓蚀剂对电偶腐蚀的抑制作用的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2006, 33(5): 50-52.
LU Yuan, LIU He-xia, ZHAO Jing-mao. Studies of the inhibition of couple corrosion of casing steel[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (natural science edition), 2006, 33(5): 50-52.
- [14] 吕战鹏, 郑家桑, 刘江鸿, 等. 硫脲衍生物对 CO₂ 饱和水溶液中碳钢缓蚀性能的研究[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(1): 18-21.
LV Zhan-peng, ZHENG Jia-shen, LIU Jiang-hong, et al. Inhibitive effect of thiourea derivatives on corrosion of carbon steel in CO₂-saturated brine[J]. Corrosion & protection, 1999, 20(1): 18-21.
- [15] 吕战鹏, 郑家桑, 彭芳明. 利用缓蚀协同效应降低二氧化碳缓蚀剂使用浓度[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(9): 395-397.
LV Zhan-peng, ZHENG Jia-shen, PENG Fang-ming. Reducing the used concentration of CO₂ corrosion inhibitor by synergistic effect[J]. Corrosion & protection, 1999, 20(9): 395-397.
- [16] 赵景茂, 陈国浩. 咪唑啉与硫脲在 CO₂ 腐蚀体系中的缓蚀协同作用机理[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(3): 226-230.
ZHAO Jing-mao, CHEN Guo-hao. Synergistic inhibition mechanism of imidazoline and thiourea in CO₂ corrosive system[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2013, 33(3): 226-230.
- [17] ZHAO Jing-mao, CHEN Guo-hao. The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO₂-saturated brine solution[J]. Electrochimica acta, 2012, 69(5): 247-255.
- [18] 陆原, 赵景茂, 张茂, 等. 渤海某油田混合注水系统 CO₂/H₂S 腐蚀缓蚀剂的开发[J]. 表面技术, 2018, 47(10): 59-65.
LU Yuan, ZHAO Jing-mao, ZHANG Mao, et al. Development of CO₂/H₂S corrosion inhibitor for a mixed water injection system in an oilfield in Bohai sea[J]. Surface technology, 2018, 47(10): 59-65.
- [19] ZHANG Chen, ZHAO Jing-mao. Effects of pre-corrosion on the corrosion inhibition performance of three inhibitors on Q235 Steel in CO₂/H₂S saturated brine solution[J]. Int j electrochem sci, 2017, 12: 9161-9179.
- [20] CHEN Z, ZHAO J. Synergistic inhibition effects of octadecylamine and tetradecyltrimethyl ammonium bromide on carbon steel corrosion in the H₂S and CO₂ brine solution[J]. Corrosion science, 2017, 126: 247-254.
- [21] QIANG Y, ZHANG S, GUO L, et al. Experimental and theoretical studies of four allylimidazolium-based ionic liquids as green inhibitors for copper corrosion in sulfuric acid[J]. Corros sci, 2017, 119: 68-78.
- [22] SALARVAND Z, AMIRNASR M, TALEBIAN M, et al. Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M HCl solution by trace amount of 2-phenyl-benzothiazole derivatives: Experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies[J]. Corros sci, 2017, 114: 133-145.
- [23] SUN H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds[J]. J phys chem B, 1998, 102: 7338-7364.
- [24] LU Yuan, ZHANG Chen, WANG Wei, et al. Study of the synergistic effect between corrosion inhibitors by using fractional free volume[J]. Chem Res Chinese Universities, 2019, 35(6): 1046-1051.
- [25] ZHANG J, YU W, YU L, et al. Molecular dynamics simulation of corrosive particle diffusion in benzimidazole inhibitor films[J]. Corros sci, 2011, 53(4): 1331-1336.
- [26] 樊康旗, 贾建援. 经典分子动力学模拟的主要技术[J]. 微纳电子技术, 2005, 42(3): 133-138.
FAN Kang-qi, JIA Jian-yuan. An overview on classical molecular dynamics simulation[J]. MEMS device & technology, 2005, 42(3): 133-138.
- [27] ANDERSEN H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. The journal of physical chemistry A, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [28] HEERMANN D W. 理论物理学中的计算机模拟方法[M]. 秦克成译. 北京: 北京大学出版社, 1996: 1-60.
HEERMANN D W. Computer simulation method in theoretical physics[M]. QIN Ke-cheng translated. Beijing: Peking University Press, 1996: 1-60.
- [29] ALLEN M P. Computer simulation of liquids[M]. London: Clarendon Press, 1988: 85-97.
- [30] ZHAO Jing-mao, DUAN Han-bing, JIANG Rui-jing. Synergistic corrosion inhibition effect of quinoline quaternary ammonium salt and Gemini surfactant in H₂S and CO₂ saturated brine solution[J]. Corros sci, 2015, 91: 108-119.
- [31] LI X, DENG S, LIN T, et al. 2-mercaptopyrimidine as an effective inhibitor for the corrosion of cold rolled steel in HNO₃ solution[J]. Corros sci, 2017, 118: 202-216.
- [32] HOSSEINI M, MERTENS S F L, ARSHADI M R. Synergism and antagonism in mild steel corrosion inhibition by sodium dodecylbenzenesulphonate and hexamethylenetetramine[J]. Corros sci, 2003, 45: 1473.