

螺旋流和缓蚀剂协同作用抑制管道冲刷腐蚀

周昊^{1,2a}, 吉庆丰¹, 马鸿雁³, 刘雯^{2a}, 雷云^{2a}, 杨足膺⁴, 朱科钤^{2b}

(1.扬州大学 水利科学与工程学院, 江苏 扬州 225009; 2.常州大学

a.江苏省油气储运重点实验室 b.机械与轨道交通学院, 江苏 常州 213164;

3.建东职业技术学院, 江苏 常州 213032; 4.常州大学 商学院, 江苏 常州 213159)

摘要: **目的** 探讨螺旋流和缓蚀剂协同作用下的减蚀机理, 为开发基于螺旋流的新型冲刷腐蚀控制方法提供理论支撑。**方法** 利用循环式管流冲刷腐蚀试验装置, 结合失重测试法、电化学测试法、形貌分析、高速摄像和 XPS 腐蚀产物分析开展非螺旋流和螺旋流条件下加入水溶性咪唑啉缓蚀剂的管道冲刷腐蚀对比试验研究。**结果** 失重法和电化学测量结果一致表明: 在非螺旋流和螺旋流条件下缓蚀剂对 20 号钢冲刷腐蚀的纯冲刷速率、纯腐蚀速率、腐蚀促进冲刷速率和冲刷促进腐蚀速率均具有有效的抑制作用, 但对纯冲刷的缓蚀率均小于对其他三者的缓蚀率。螺旋流和缓蚀剂协同作用对纯冲刷速率、纯腐蚀速率、腐蚀促进冲刷速率和冲刷促进腐蚀速率 4 个分量的协同缓蚀率均高于缓蚀剂单独作用对 4 个分量的缓蚀率。其中对冲刷促进腐蚀分量的缓蚀率最高, 达到 93.75%。高速摄像结果表明扭带产生的螺旋流使砂粒切向速度增大, 产生砂粒悬浮效应, 改善了砂粒的分布状态。从形貌观察来看, 螺旋流和缓蚀剂协同作用下工作电极表面腐蚀产物层最为完整致密且蚀坑数量最少。XPS 分析证明了螺旋流和非螺旋流条件下缓蚀剂在电极表面的吸附且螺旋流促进了氧气和缓蚀剂的传质。**结论** 螺旋流产生的砂粒悬浮效应和传质增强效应进一步促进缓蚀剂对纯冲刷速率、纯腐蚀速率、腐蚀促进冲刷速率和冲刷促进腐蚀速率 4 个分量的抑制, 更充分地发挥了缓蚀剂的缓蚀效果。螺旋流与缓蚀剂的协同作用在降低管道冲刷腐蚀方面具有潜在的优势。

关键词: 冲刷腐蚀; 螺旋流; 缓蚀剂; 协同作用; SEM; XPS

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)08-0307-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.08.027



扫码查看文章讲解

Erosion-corrosion Inhibition of Pipeline under the Synergistic Action of Swirling Flow and Inhibitor

ZHOU Hao^{1,2a}, JI Qing-feng¹, MA Hong-yan³, LIU Wen^{2a}, LEI Yun^{2a},
YANG Zu-ying⁴, ZHU Ke-qian^{2b}

收稿日期: 2022-06-07; 修订日期: 2022-08-16

Received: 2022-06-07; Revised: 2022-08-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52174057, 41801194, 51905049, 51706024); 江苏省油气储运重点实验室开放课题项目 (CDYQCY202004); 江苏省高等学校自然科学研究面上项目 (20KJB440004)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (52174057, 41801194, 51905049, 51706024); Jiangsu Key Laboratory Found of Oil-Gas Storage and Transportation Technology (CDYQCY202004); the General Project of Natural Science Research in Jiangsu Universities (20KJB440004)

作者简介: 周昊 (1979—), 男, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为油气储运设备腐蚀与防护。

Biography: ZHOU Hao (1979-), Male, Doctoral student, Lecturer, Research focus: corrosion and protection of oil and gas storage and transportation equipment.

通讯作者: 吉庆丰 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为多相流流动腐蚀。

Corresponding author: JI Qing-feng (1964-), Male, Doctor, Professor, Research focus: multiphase flow corrosion.

引文格式: 周昊, 吉庆丰, 马鸿雁, 等. 螺旋流和缓蚀剂协同作用抑制管道冲刷腐蚀[J]. 表面技术, 2022, 51(8): 307-318.

ZHOU Hao, JI Qing-feng, MA Hong-yan, et al. Erosion-corrosion Inhibition of Pipeline under the Synergistic Action of Swirling Flow and Inhibitor[J]. Surface Technology, 2022, 51(8): 307-318.

(1. College of Hydraulic Science and Engineering, Yangzhou University, Jiangsu Yangzhou 225009, China; 2. a. Jiangsu Key Laboratory of Oil-Gas Storage and Transportation Technology, b. School of Mechanical Engineering and Rail Transit, Changzhou University, Jiangsu Changzhou 213164, China; 3. Jiandong College, Jiangsu Changzhou 213032, China; 4. School of Business, Changzhou University, Jiangsu Changzhou 213159, China)

ABSTRACT: The main purpose of this work is to explore the erosion-corrosion reduction mechanism under the synergistic action of swirling flow and inhibitor, and to provide theoretical support for the development of new erosion-corrosion control method based on swirling flow. The comparative experiments research of using inhibitor to inhibit pipeline erosion-corrosion under the conditions of liquid-solid non-swirling flow and swirling flow was carried out to evaluate the potential for the synergistic use of swirling flow and inhibitors by using a circulating loop system in combination with weight loss test, electrochemical test, morphology analysis, high-speed photography and XPS corrosion product analysis. The results of weight loss method and electrochemical measurement show that under non-swirling flow and swirling flow conditions, the inhibitor has an effective inhibitory effect on the four components (pure corrosion, pure erosion, corrosion-enhanced erosion, and erosion-enhanced corrosion) of No. 20 steel erosion-corrosion, but the inhibition efficiency for pure erosion is less than the inhibition efficiencies for the other three components. The synergistic inhibition efficiencies of swirling flow and inhibitor on the four components of pure erosion, pure corrosion, corrosion-enhanced erosion and erosion-enhanced corrosion are higher than those of inhibitor on the four components alone. Among them, the synergistic action of swirling flow and inhibitor has the highest inhibition efficiency for erosion-enhanced corrosion component, reaching 93.75%. The results of high-speed camera show that swirling flow generated by the twist tape increases the tangential velocity of the sand and produces the sand particle suspension effect, which improves the distribution of sand particles. It is concluded by microstructural examination that the corrosion product layer on the working electrode surface is the most complete and compact and the number of corrosion pits is the least under the synergistic action of swirling flow and inhibitor. XPS analysis proves that the inhibitor is adsorbed on the electrode surface under swirling flow and non-swirling flow conditions, and swirling flow promotes the mass transfer of dissolved O_2 and inhibitor to the electrode surface and the adsorption of inhibitor on the electrode surface. The potential fluid dynamics advantages of swirling flow produce the sand suspension effect and mass transfer enhancement effect which facilitate the adsorption of inhibitor on the working electrode surface and acting in conjunction with the oxide film to form a more complete and dense protective corrosion product layer. This furtherly promotes the inhibition on pure corrosion, pure erosion, corrosion-enhanced erosion, and erosion-enhanced corrosion, and give full play to the inhibition effect of the inhibitor. The synergistic action of swirling flow and inhibitor has potential advantages in reducing pipeline erosion-corrosion.

KEY WORDS: erosion-corrosion; swirling flow; inhibitor; synergistic action; SEM; XPS

冲刷-腐蚀是金属材料破坏的一种形式, 涉及机械磨损和电化学腐蚀及其协同作用^[1]。暴露于流动流体尤其是含有固体颗粒的多相流中的各种设备, 包括管道、泵、阀门和叶轮, 都会受到不同程度的冲刷腐蚀^[2]。由于冲刷腐蚀造成的管道和设备失效将导致巨大的经济损失和严重的后果^[3]。因此, 在众多工业过程中, 冲刷腐蚀的缓解和预防对于管道运行的安全性和经济性至关重要。缓蚀剂作为一种经济有效的方法, 可以有效防止工业领域钢管的内部腐蚀^[4]。众所周知, 咪唑啉类缓蚀剂是一种有效的钢管腐蚀缓蚀剂, 但是在较高流速和含砂的流动流体中由于缓蚀剂吸附困难或吸附缓蚀剂膜损坏, 缓蚀效果可能会降低^[5]。因此, 流动条件下的腐蚀抑制所需要的缓蚀剂浓度要明显高于静态条件下的缓蚀剂浓度^[6]。

管道螺旋流动由于潜在的流体动力学优势, 在石油天然气开采及输送、固液分离、气力输送等工业领

域得到了极大的应用^[7-9]。螺旋流理论模型研究及部分数值模拟试验研究表明, 在湍流运动中, 大部分液滴及固体颗粒能保持悬浮状态向前输送, 能减少管道积液和积砂, 一定程度减缓冲刷腐蚀速度。Mills^[10]提出在气力输送管道系统中的弯管上游管道内插入扭带或螺旋线, 通过扭带或螺旋线赋予颗粒螺旋流运动来减少弯头侵蚀。Wood 等^[11]研究了外加螺旋流对浆液管道弯管处颗粒冲击角和冲击速度的影响。研究结果显示, 采用螺旋流的方法改变了弯管处固体颗粒的分布、冲击角和冲击速度, 减少了冲蚀。为了在管道中产生螺旋流并重新分散输送的颗粒, 相关研究人员致力于通过多种方法改变管道系统内的流场结构, 例如扭带插入法、涡流室法和螺旋管法^[12-14]。上述研究表明, 通过诱导螺旋流减缓管道内固体颗粒的冲刷作用由于其潜在的高效率和低维护成本, 越来越获得相关学者的重视。在具有高流速和强烈固体颗粒冲击

的多相流系统中, 缓蚀剂要充分发挥缓蚀效果, 需要抵抗壁面剪切应力和固体颗粒的冲击^[15]。因此, 在含固体颗粒多相流体中, 将螺旋流和缓蚀剂协同使用, 充分利用螺旋流减小固体颗粒冲刷作用的优势, 最大化的发挥缓蚀剂的缓蚀功能是一个值得探讨的新课题。而且, 在含固体颗粒多相流系统中, 螺旋流和缓蚀剂协同作用对冲刷腐蚀 4 个分量(纯冲刷、纯腐蚀、腐蚀促进冲刷和冲刷促进腐蚀) 的影响也值得深入研究。本文利用循环式管流冲刷腐蚀试验装置, 结合失重测试法、电化学测试法、形貌分析、高速摄像和 XPS 腐蚀产物分析, 开展非螺旋流和螺旋流条件下加入水溶性咪唑啉缓蚀剂的管道冲刷腐蚀对比试验研究, 量化螺旋流条件下缓蚀剂对冲刷腐蚀 4 个分量的抑制作用, 探讨螺旋流和缓蚀剂协同作用下的减蚀机理, 为开发基于螺旋流的新型冲刷腐蚀控制方法提供理论支撑。

1 试验

1.1 装置及材料

试验采用循环式管流冲刷腐蚀试验装置, 如图 1 所示, 主要由渣浆泵、不锈钢储罐、压力表、电磁流量计、螺旋流发生器、冲刷腐蚀试验段和温度控制系统组成。为防止砂粒沉积, 容量为 80 L 的不锈钢储罐设计为锥形底储罐。溶液的温度由安装在不锈钢储

罐中的热电偶进行检测并通过温度控制系统进行控制。渣浆泵进出口分别设置泵入口阀和泵出口阀, 并在出口管道上设置回流阀, 用于流量控制。为了消除流动干扰, 在起旋器上游和冲刷腐蚀试验段下游分别设置了 1 m 长的直管段。螺旋流发生器为放置在管道中的聚合物扭带, 宽度 W 为 20 mm, 厚度 δ 为 0.8 mm, 长度 L 为 0.4 m, 扭率为 7.4, 如图 2 所示。扭率定义为全螺距 P (扭带扭转 360° 的长度) 与扭带的宽度 W 之比^[16]。扭带与管壁紧密接触。

冲刷腐蚀试验段采用类似于李强设计的三电极系统, 以 20 号钢电极作为工作电极 (WE), 铂电极为对电极 (CE), Ag/AgCl 电极为参比电极 (RE), 如图 3 所示^[17]。插入电极安装管的工作电极的周向部分涂有硅胶并用聚四氟乙烯胶带缠绕, 以确保只有弧面接触管道中的流体。将 3 种类型的电极插入各自的安装管中, 并用螺帽密封。在试验过程中, 将工作电极安装在管道底部, 距扭带出口的轴向距离为 0.3 m, 冲刷腐蚀试验段通过法兰连入循环式管流冲刷腐蚀试验装置。

工作电极如图 4 所示, 其化学成分见表 1。电极上端的弧面为工作面, 面积为 1.403 cm², 其曲率半径 R 与冲刷腐蚀试验段有机玻璃管的内径相同。每个电极的工作面均用 320#—2000# 的碳化硅纸抛光, 以提供均匀的表面, 并用丙酮和去离子水清洗。

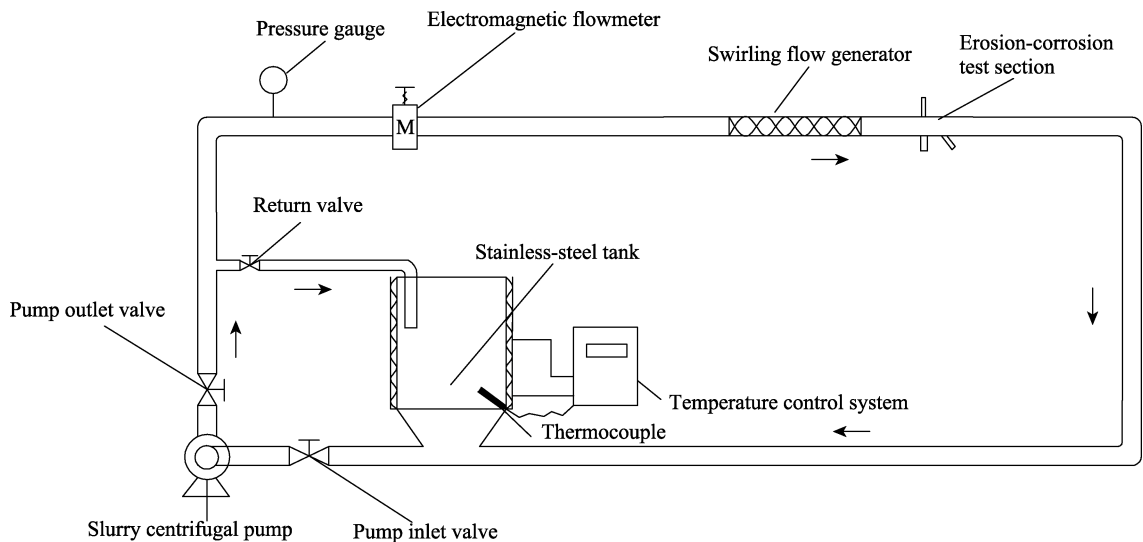


图 1 循环式管流冲刷腐蚀试验装置示意图
Fig.1 Schematic diagram of the circulating loop system

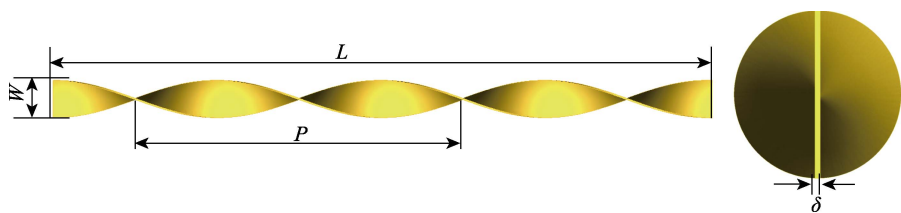


图 2 扭带螺旋流发生器示意图
Fig.2 Schematic diagram of twist tape

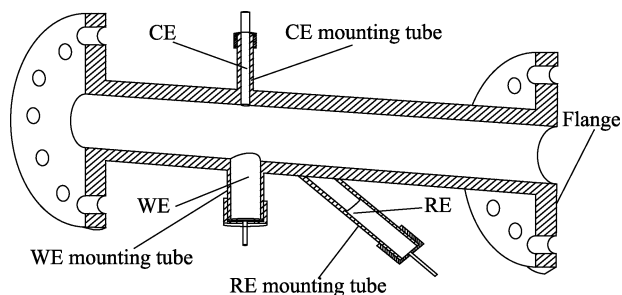


图3 冲刷-腐蚀试验管段的示意图

Fig.3 Schematic diagram of the erosion-corrosion test section

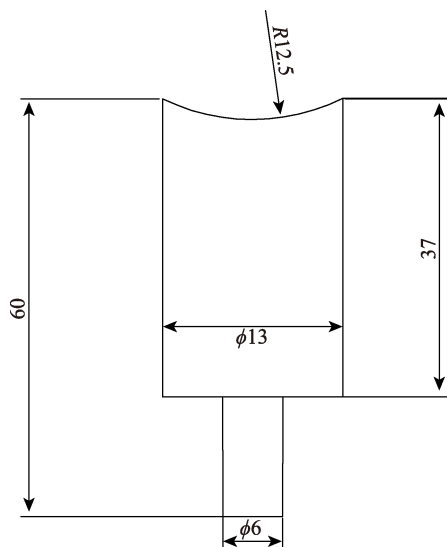


图4 工作电极结构示意图

Fig.4 Structure diagram of the working electrode

表1 试验中使用的20号钢的化学成分
Tab.1 Chemical composition of No. 20 steel used in the experiment

wt. %								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Fe
0.18	0.18	0.39	0.014	0.005	0.01	0.01	0.01	Bal.

使用分析纯试剂和去离子水配制试验溶液模拟油田采出水，其组成如表2所示。试验采用粒径为120~212 μm的石英砂，砂粒质量分数为2.5%。试验前，将石英砂颗粒用盐酸、丙酮和去离子水冲洗，以去除杂质并干燥。根据试验溶液的性质，选用青岛孚迈斯高新材料有限公司生产的水溶性咪唑啉缓蚀剂作为本次试验所添加的缓蚀剂，主要成分为咪唑啉季铵盐化合物，其分子结构如图5所示，添加质量浓度为100 mg/L。

表2 试验溶液化学成分

Tab.2 Chemical composition of experimental solution g/L

NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃
40	0.5	0.5	0.4	0.6

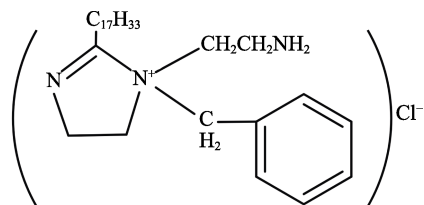


图5 水溶性咪唑啉缓蚀剂的分子结构

Fig.5 Molecular structure of water soluble imidazoline inhibitor

1.2 方法

考虑到缓蚀剂的作用时效，冲刷腐蚀试验持续时间设置为8 h。试验温度设置为(25±0.50)℃，流速为1.5 m/s。纯冲刷试验对试样采用外加电流阴极保护的方法，为了使阴极保护度达到最优程度(98%以上)，试验时可将其电位控制在自腐蚀电位负250 mV以上，负300 mV为最优^[18]。纯腐蚀试验的溶液与冲刷腐蚀试验所用溶液相同，但不加入砂粒。在进行冲刷腐蚀、纯腐蚀和纯冲刷试验后，通过各工作电极的失重得到总冲刷腐蚀速率(v_t)、纯腐蚀速率(v_c)和纯冲刷速率(v_e)。

在冲刷腐蚀试验期间，通过原位电化学测量结合Stern-Geary方程和法拉第定律可得到总腐蚀速率(v'_c)^[19]。总冲刷速率(v'_e)可以通过 $v_t - v'_c$ 获得。电化学阻抗谱测量在开路电位下按0.01~10⁵ Hz的测量范围进行，振幅为10 mV，以获得电荷传递电阻值。通过以1 mV/s的扫描速率从相对于开路电位-250 mV扫描到相对于开路电位+250 mV，在工作电极上进行极化曲线测试。冲刷促进腐蚀分量(Δv_c)由 $v'_c - v_c$ 确定，而腐蚀促进冲刷分量(Δv_e)由 $v'_e - v_e$ 确定。为保证试验结果的可重复性，在螺旋流未加缓释剂的条件下进行3次试验，其标准偏差值为0.014 mg/(cm²·h)，近似为试验误差值。

通过失重法计算总冲刷腐蚀速率并按照式(1)获得咪唑啉缓蚀剂对工作电极在液固两相流中冲刷腐蚀的缓蚀效率。

$$\eta = \frac{R_{E-C}^0 - R_{E-C}}{R_{E-C}^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： η 为咪唑啉缓蚀剂的缓蚀效率，%； R_{E-C}^0 为未加入缓蚀剂的工作电极的总冲刷腐蚀速率，mg/(cm²·h)； R_{E-C} 为加入缓蚀剂后工作电极的总冲刷腐蚀速率，mg/(cm²·h)。

缓蚀剂的缓蚀效率也可以分别根据式(2)和式(3)，通过电化学测量的相关参数来确定。

$$\eta = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： R_{ct}^0 和 R_{ct} 分别为未加入和加入缓蚀剂拟合工作电极的电化学阻抗谱获得的电荷传递电阻值，Ω·cm²。

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

式中: J_{corr}^0 和 J_{corr} 分别为未加入和加入缓蚀剂拟合工作电极的极化曲线获得的腐蚀电流密度, A/cm^2 。

为了进一步分析螺旋流与缓蚀剂的协同作用对 20 号钢冲刷腐蚀的缓蚀效果, 定义协同缓蚀率 C_η , 如式 (4) 所示。类似的 C_η 也可通过电荷传递电阻值和腐蚀电流密度来确定。

$$C_\eta = \frac{R_{\text{E-C}}^A - R_{\text{E-C}}^C}{R_{\text{E-C}}^A} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $R_{\text{E-C}}^A$ 为非螺旋流未加缓蚀剂的工作电极的总冲刷腐蚀速率, $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$; $R_{\text{E-C}}^C$ 为螺旋流中加入缓蚀剂后工作电极的总冲刷腐蚀速率, $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。

1.3 表面分析和高速摄像分析

采用 ZEISS MERLIN Compact 扫描电子显微镜对工作电极在不同试验条件下冲刷腐蚀后的表面腐蚀产物层进行观察, 并利用 Smart zoom 5 超景深三维数码显微镜观察工作电极在清除腐蚀产物层后表面形貌的差别。腐蚀产物层化学成分采用 Thermo Scientific Nexsa X 射线光电子能谱仪 (XPS) 进行分析。

在冲刷腐蚀试验中, 利用高速摄影机拍摄试验段含颗粒流体的流动状态, 以确定不同试验条件下砂粒分布位置和砂粒与管壁的碰撞状态。

2 结果与讨论

2.1 总冲刷腐蚀速率 (κ) 及其 4 个组成部分

在液固两相非螺旋流和螺旋流中, 工作电极在空白溶液和缓蚀剂溶液中的总冲刷腐蚀速率、总冲刷速率及总腐蚀速率的分布规律如图 6 所示。可见无论是在非螺旋流还是螺旋流中, 缓蚀剂的加入都降低了工作电极的总冲刷腐蚀速率、总冲刷速率及总腐蚀速率, 说明缓蚀剂对工作电极产生了较明显的缓蚀效果。另外, 螺旋流空白溶液和螺旋流缓蚀剂溶液中的总冲刷腐蚀速率和总冲刷速率均小于非螺旋流空白溶液中的总冲刷腐蚀速率和总冲刷速率, 表明螺旋流能够有效抑制冲刷腐蚀中的冲刷部分并协助缓蚀剂抑制材料的总冲刷腐蚀。此外, 相较于空白溶液中的腐蚀速率分布, 缓蚀剂对工作电极的总腐蚀速率影响程度明显大于对总冲刷速率的影响。

图 7 为非螺旋流和螺旋流条件下工作电极在空白溶液和缓蚀剂溶液中的腐蚀促进冲刷速率 Δv_e 、冲刷促进腐蚀速率 Δv_c 、纯冲刷速率 v_e 和纯腐蚀速率 v_c 的分布规律。从图中可以看出, 螺旋流条件下空白溶液和缓蚀剂溶液中 4 个分量速率均小于非螺旋流空白溶液中 4 个分量速率, 可见螺旋流单独作用和螺旋流缓蚀剂协同作用对材料的冲刷和腐蚀都有一定的

抑制作用。对比空白和加入缓蚀剂溶液的 4 个分量的速率分布可见, 缓蚀剂对纯冲刷速率 v_e 的抑制作用最小, 对纯腐蚀速率 v_c 、腐蚀促进冲刷速率 Δv_e 和冲刷促进腐蚀速率 Δv_c 抑制作用较大, 尤其对纯腐蚀速率 v_c 和冲刷促进腐蚀速率 Δv_c 的影响最大, 说明加入缓蚀剂后腐蚀分量受到了明显抑制, 对冲刷腐蚀的贡献作用变小。

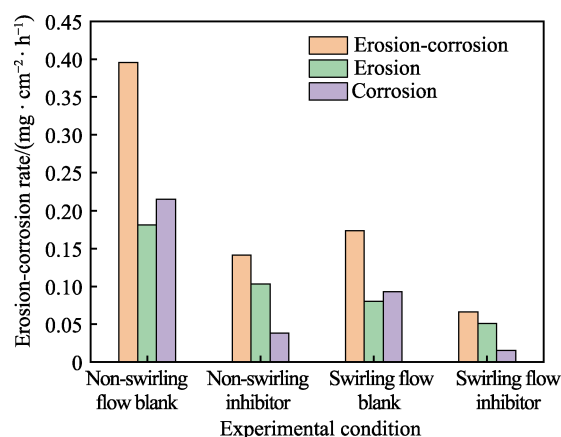


图 6 工作电极在不同试验条件下的冲刷腐蚀速率、总冲刷速率和总腐蚀速率

Fig.6 v_e , v_c and v_e' of working electrode under different experimental conditions

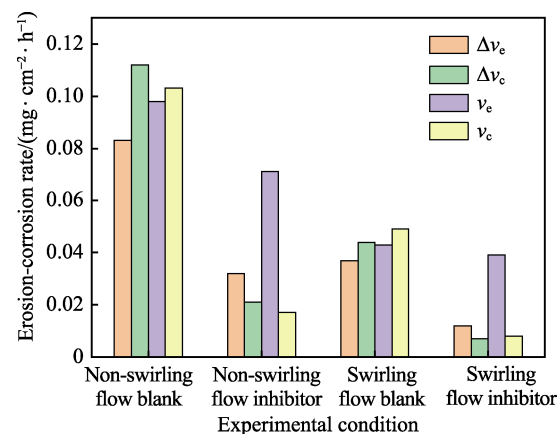


图 7 工作电极在不同试验条件下冲刷腐蚀速率 4 个分量的分布

Fig.7 Distribution of four components of erosion-corrosion rate of working electrode under different experimental conditions

咪唑啉缓蚀剂对工作电极在液固两相非螺旋流和螺旋流中总冲刷腐蚀、总冲刷和总腐蚀的缓蚀率以及对三者的协同缓蚀率, 如图 8 所示。从图 8 中可以看出, 在非螺旋流加缓蚀剂相对于非螺旋流空白溶液、螺旋流加缓蚀剂相对于螺旋流空白溶液和螺旋流加缓蚀剂相对于非螺旋流空白溶液 3 种情况下, 缓蚀剂对总冲刷腐蚀、总冲刷及总腐蚀的缓蚀效率有相似的规律。对总腐蚀的缓蚀率最高, 对总冲刷的缓蚀率

最低。表明咪唑啉缓蚀剂主要保护材料免于发生腐蚀破坏。另外,螺旋流和咪唑啉缓蚀剂的协同作用对总冲刷腐蚀、总冲刷和总腐蚀的协同缓蚀率均高于缓蚀剂单独作用的缓蚀率,可见在螺旋流与缓蚀剂的协同作用下,工作电极在液固两相流中的冲刷腐蚀得到了更有效的抑制。

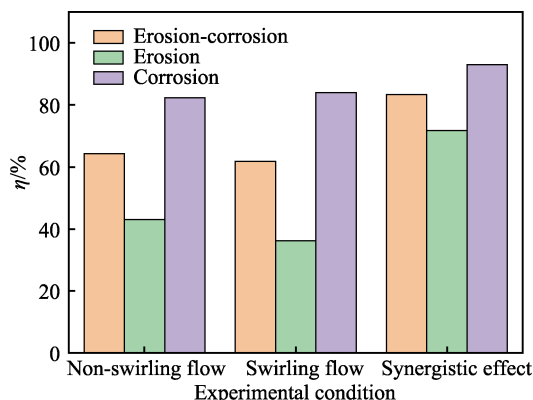


图 8 工作电极在不同条件下总冲刷腐蚀、总冲刷和总腐蚀的缓蚀率

Fig.8 Inhibition efficiency of inhibitor on v_t , v_e and v_c of working electrode under different conditions

图 9 为缓蚀剂对工作电极在不同试验条件下冲刷腐蚀 4 个分量的缓蚀率。缓蚀剂对纯冲刷的缓蚀率均小于对其他三者的缓蚀率,且远小于对纯腐蚀和冲刷促进腐蚀的缓蚀率。此外,螺旋流和缓蚀剂协同作用对冲刷腐蚀 4 个分量的协同缓蚀率高于非螺旋流加缓蚀剂相对于非螺旋流空白溶液和螺旋流加缓蚀剂相对于螺旋流空白溶液对 4 个分量的缓蚀率,表明缓蚀剂和螺旋流的协同作用对 20 号钢在液固两相流中的冲刷腐蚀 4 个分量均起到了更显著的缓蚀效果。螺旋流和缓蚀剂协同作用对冲刷促进腐蚀分量的缓蚀率最高,达到 93.75%。

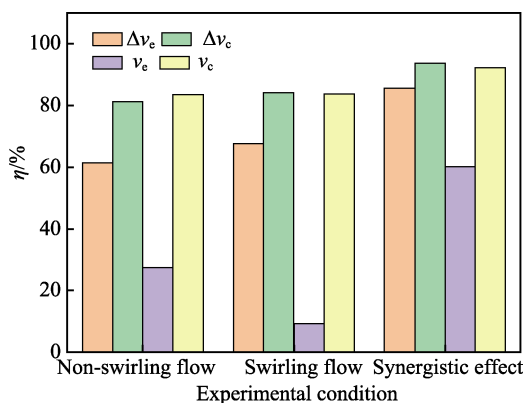


图 9 工作电极在不同条件下冲刷腐蚀 4 个分量的缓蚀率

Fig.9 Inhibition efficiency of inhibitor on four components of v_t for working electrode under different conditions

2.2 电化学阻抗谱测量

图 10 为工作电极在不同试验条件下冲刷腐蚀的电化学阻抗谱。如图 10 所示,在不同试验条件下电化学阻抗谱均呈现单容抗弧特征。非螺旋流和螺旋流条件下,缓蚀剂存在时的容抗弧半径均比空白溶液中的大,说明缓蚀剂在冲刷腐蚀过程中具有缓蚀效果。同时,螺旋流和缓蚀剂协同作用下的容抗弧半径大于非螺旋流缓蚀剂条件下的容抗弧半径,说明螺旋流和缓蚀剂协同作用的缓蚀效果更为明显。螺旋流空白溶液的容抗弧半径也大于非螺旋流空白溶液的容抗弧半径,表面螺旋流单独作用也具有一定的减蚀效果。表 3 为根据图 11 所示的等效电路对冲刷腐蚀电化学阻抗谱进行拟合而得到的结果。表中“*”代表螺旋流和缓蚀剂相对于螺旋流空白的缓蚀率,此缓蚀率较低主要是由于螺旋流自身的减蚀作用使得螺旋流空白条件下的冲刷腐蚀速率相对较低。

缓蚀剂溶液中的电荷传递电阻 R_{ct} 均比空白溶液中的大,螺旋流和缓蚀剂协同作用下的 R_{ct} 大于非螺旋流缓蚀剂溶液的 R_{ct} ,表明协同缓蚀效率更高,同失重法得到的缓蚀率一致。

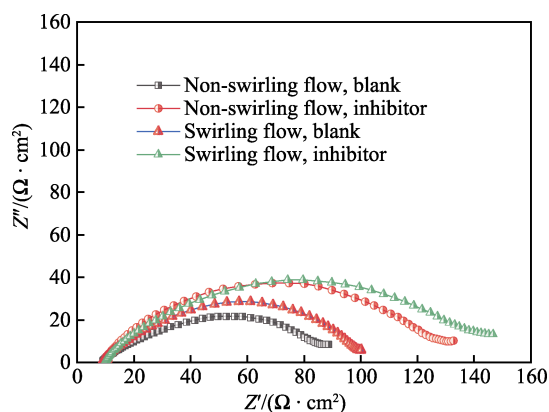


图 10 工作电极在不同试验条件下冲刷腐蚀的电化学阻抗谱

Fig.10 Electrochemical impedance spectroscopy of erosion-corrosion for working electrode under different experimental conditions

表 3 工作电极在不同试验条件下冲刷腐蚀的电化学阻抗谱拟合数据

Tab.3 Fitting data of electrochemical impedance spectroscopy for erosion-corrosion of working electrode under different experimental conditions

Experimental conditions	Non-swirling flow, blank	Non-swirling flow, inhibitor	Swirling flow, blank	Swirling flow, inhibitor
$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	12.99	13.49	13.21	14.32
$\text{CPE}-Y_0/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	3.379×10^{-3}	1.088×10^{-3}	1.908×10^{-3}	1.485×10^{-3}
n	0.593 8	0.722	0.677 6	0.673 3
$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	76.8	168.4	130.7	238.5
$\eta/\%$		54.394		40.183*
$C_\eta/\%$				67.798

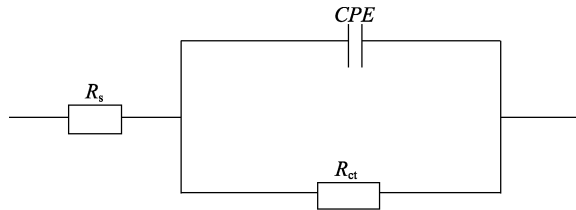


图 11 电化学阻抗谱拟合等效电路图
Fig.11 Fitting equivalent circuit diagram of electrochemical impedance spectroscopy

2.3 极化曲线测量

图 12 为工作电极在不同试验条件下冲刷腐蚀的极化曲线。如图 12 所示, 在各试验条件下工作电极均表现出活性溶解状态。空白溶液下的阴极和阳极电流密度均高于加入缓蚀剂溶液的阴极和阳极电流密度, 阳极电流密度的变化尤为明显。在非螺旋和螺旋流条件下缓蚀剂的加入使得工作电极的腐蚀电位正移, 表明水溶性咪唑啉缓蚀剂为一种阳极型缓蚀剂, 主要抑制阳极反应过程^[20]。不同试验条件下工作电极冲刷腐蚀极化曲线拟合数据如表 4 所示, 表中 “*” 代表螺旋流和缓蚀剂相对于螺旋流空白的缓蚀率。

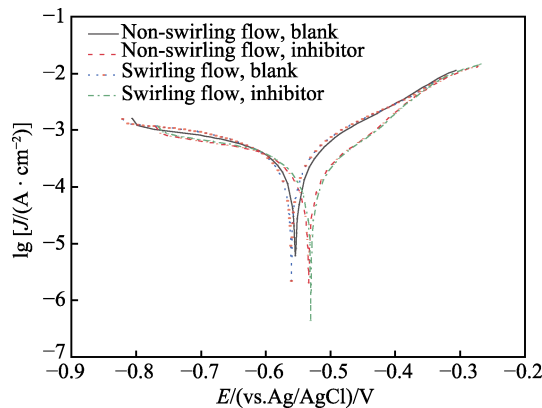


图 12 工作电极在不同试验条件下冲刷腐蚀的极化曲线
Fig.12 Polarization curves of erosion-corrosion for working electrode under different experimental conditions

表 4 工作电极在不同试验条件下冲刷腐蚀的极化曲线拟合数据

Tab.4 Fitting data of polarization curve for erosion-corrosion of working electrode under different experimental conditions

Experimental conditions	Corrosion potential E_{corr}/V	Corrosion current density $J_{\text{corr}}/(10^{-5}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$	$C_{\eta}/\%$
Non-swirling flow, blank	-0.554	0.148 61		
Non-swirling flow, inhibitor	-0.534	7.428	50.017	
Swirling flow, blank	-0.560	9.334		
Swirling flow, inhibitor	-0.531	5.319	43.015*	64.21

缓蚀剂的存在导致腐蚀电流密度显著降低, 其中螺旋流和缓蚀剂协同作用下的腐蚀电流密度小于非螺旋流缓蚀剂溶液的腐蚀电流密度, 缓蚀效率较高, 同阻抗谱及失重法测量的结果一致。

2.4 形貌分析

图 13 为不同试验条件下工作电极冲刷腐蚀后的 SEM 表面形貌。如图 13a 和图 13b 所示, 非螺旋流空白条件下电极表面的腐蚀产物层相对较疏松, 带有一些腐蚀坑 (Pit) 和少量的漏斗状 (Funnel) 腐蚀产物。Sapre 和 Sedano-de la Rosa 在他们的研究报告中指出, 在高湍流或固体颗粒撞击条件下, 腐蚀产物层不太可能粘附在表面上, 显示出间歇的漏斗状生长, 腐蚀介质更容易通过这些漏斗到达金属表面, 从而促进局部腐蚀^[21-22]。非螺旋流加入缓释剂后试样表面的腐蚀产物层变得比较薄和致密, 但由于颗粒的冲击作用, 仍然存在少量分散的漏斗状腐蚀产物。螺旋流空白和加入缓蚀剂条件下工作电极表面的腐蚀产物层总体来看变化不是很明显, 螺旋流和缓蚀剂协同作用下腐蚀层稍显致密一下, 说明在螺旋流的作用下, 更易形成致密完整的氧化膜。图 14 为螺旋流空白和螺旋流与缓蚀剂协同作用下腐蚀产物层的高倍 SEM 图像。缓蚀剂加入后, 金属表面附着大量微小晶粒的腐蚀产物。可能是缓蚀剂吸附在腐蚀产物膜的孔隙中, 形成更多的活性晶核, 从而使继续生长的晶粒细化, 腐蚀产物由片状多孔变得完整、细密^[23]。可见螺旋流条件下加入缓蚀剂后, 由于固体颗粒的冲刷磨损作用减弱, 缓蚀剂也更易吸附在工作电极表面同氧化膜协同作用促进更为完整致密的腐蚀产物层形成, 从而更有效的抑制冲刷腐蚀。图 15 为不同试验条件下工作电极在清除腐蚀产物层后的表面形貌。如图所示, 非螺旋流和螺旋流条件下, 缓蚀剂的加入均使得工作电极表面的蚀坑数量明显减少。而螺旋流条件, 工作电极表面逐渐呈现均匀腐蚀的形态, 局部腐蚀减弱, 尤其是螺旋流和缓蚀剂协同作用, 腐蚀痕迹最为均匀, 蚀坑数量最少。应该注意的是, 蚀坑周围湍流的增加导致点蚀状局部腐蚀比均匀腐蚀对总腐蚀腐蚀速率的贡献更大。清除腐蚀产物层后的表面形貌观测结果同腐蚀产物层的 SEM 观测结果一致。

2.5 XPS 分析

进行 XPS 测量以分析在螺旋流和非旋流条件下加入缓蚀剂后冲刷腐蚀产物的化学成分。螺旋流和非螺旋流条件下加入缓蚀剂后工作电极表面的 XPS 扫描全谱 (图 16) 显示 N 元素的存在, 表明缓蚀剂在样品表面上的吸附。螺旋流和非螺旋流条件下 C、O、Fe 和 N 的高分辨率 XPS 光谱分别如图 17 和图 18 所示。C 1s 位于 284.8、286.2、288.7 eV 的峰, 分别代表吸附在钢样品表面的碳氢化合物污染物, C—O/C—N 基团中的碳原子和 O=C—O 基团中的碳原子^[24]。

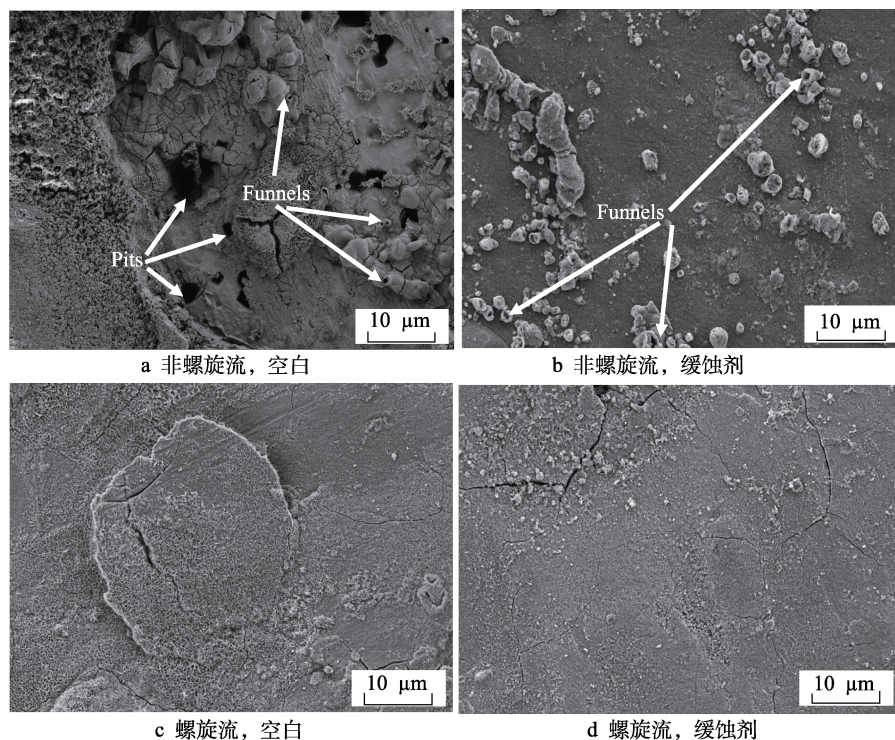


图 13 不同试验条件下工作电极冲刷腐蚀后的 SEM 表面形貌

Fig.13 SEM images of working electrode after erosion-corrosion test under different experimental conditions: a) non-swirling flow, blank; b) non-swirling flow, inhibitor; c) swirling flow, blank; d) swirling flow, inhibitor

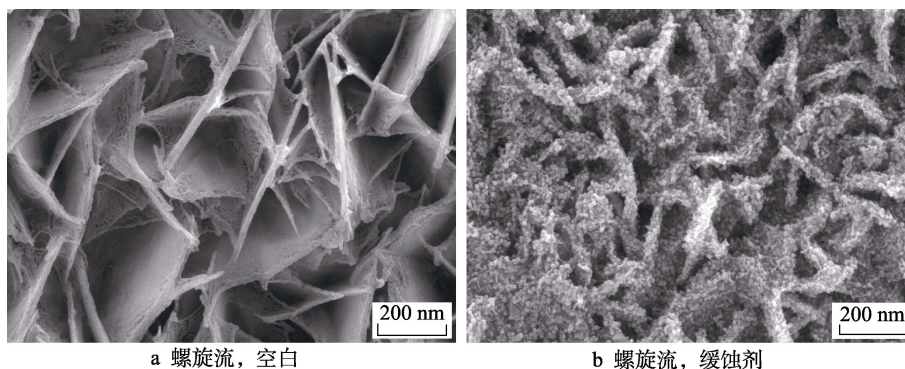


图 14 螺旋流空白和螺旋流+缓蚀剂协同作用下腐蚀产物层的高倍 SEM 图像

Fig.14 High magnification SEM images of corrosion product layer under the condition of swirling flow (blank) (a) and the synergistic effect of swirling flow and inhibitor (b)

图 17b 和图 18b 中的 O 1s 高分辨率谱图可分解为 4 个峰。529.9 eV 或 530.1 eV 处的峰对应为 Fe 的氧化物, 例如 Fe_2O_3 ^[25]; 531.4 eV 或 531.7 eV 处的峰为 C=O 基团或碳酸根离子; 在 533.0 eV 或 533.2 eV 处的第 3 个峰对应于 C—O 基团; 533.5 eV 处的最后一个峰为俄歇钠峰。Fe 2p 的高分辨率 XPS 光谱(图 17d 和图 18d) 显示存在 8 个峰。双峰结构是由于 Fe 2p 光谱多重分裂成 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2}。大约 710.2 eV 或 710.3 eV 处的 Fe 2p_{3/2} 峰和大约 723.4 eV 或 723.6 eV 处的 Fe 2p_{1/2} 峰表示 FeO, 而在 714.5 eV 和 727.9 eV 或 728.3 eV 处的 2 个卫星峰也归因于 FeO 中的 Fe^{2+} 。大约 711.5 eV 处的 Fe 2p_{3/2} 峰和 725.2 eV 或 725.3 eV 处的 Fe 2p_{1/2} 峰表示 Fe_2O_3 , 而在 719.1 eV 或 719.4 eV

和 732.6 eV 或 733.2 eV 处的 2 个卫星峰也归因于 Fe_2O_3 中的 Fe^{3+} ^[26]。一般来说, FeO、 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 等化合物对应结合能峰的存在, 表明工作电极氧化导致电极表面形成腐蚀产物。在 398.7 eV 或 399.3 eV 的 N 1s 峰归属于咪唑啉环, 即含氮五元杂环化合物, 是水溶性咪唑啉缓蚀剂的特征峰, 400.1 eV 处的峰源于缓蚀剂中的氨基 ($-\text{NH}_2$)^[20]。表 5 为 XPS 测试分析得到的工作电极表面的元素原子百分含量。XPS 分析证明螺旋流和非螺旋流冲刷腐蚀条件下咪唑啉缓蚀剂在电极表面的吸附。螺旋流条件下电极表面 O 和 N 元素的原子含量百分比比非螺旋流条件下电极表面的高, 表明螺旋流促进了溶解的 O_2 向钢电极表面的质量转移和缓蚀剂在电极表面的吸附。

表 5 螺旋流和非螺旋流条件下工作电极表面的高分辨率 XPS 光谱分析列表
Tab.5 High-resolution XPS spectrum analysis list of working electrode surfaces under swirling flow and non-swirling flow conditions

Elements			at. %	Elements			at. %
Electrode under swirling flow conditions	C 1s		54.21	Electrode under non-swirling flow conditions	C 1s		60.21
	O 1s		35.41		O 1s		31.22
	N 1s		1.13		N 1s		0.95
	Fe 2p		8.00		Fe 2p		5.81
	Ca 2p		1.25		Ca 2p		1.81

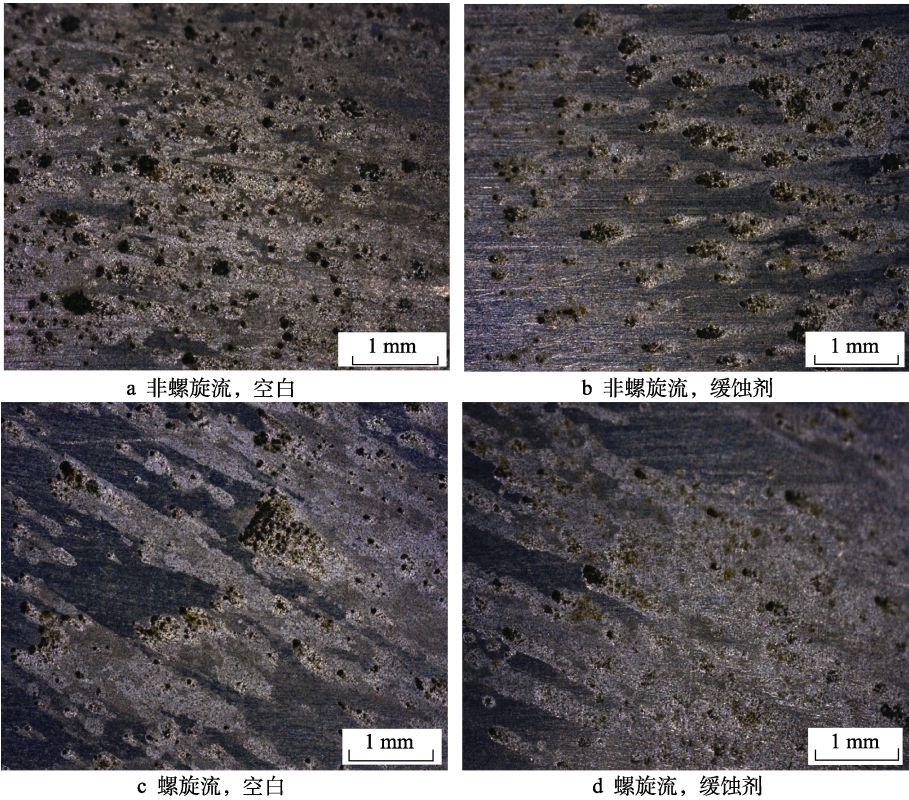


图 15 不同试验条件下工作电极除腐蚀产物层后的表面形貌

Fig.15 Surface morphology of working electrode after removing corrosion product layer under different experimental conditions: a) non-swirling flow, blank; b) non-swirling flow, inhibitor; c) swirling flow, blank; d) swirling flow, inhibitor

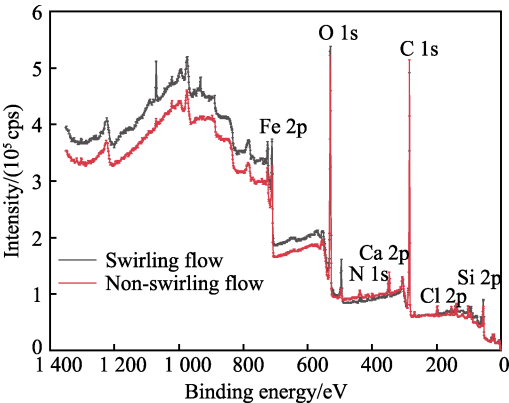


图 16 螺旋流和非螺旋流条件下加入缓蚀剂工作电极表面的 XPS 全谱

Fig.16 XPS spectra of working electrode surfaces with inhibitor under swirling flow and non-swirling flow conditions

2.6 螺旋流和缓蚀剂协同作用抑制冲刷腐蚀机理分析

2.6.1 缓蚀剂对工作电极冲刷腐蚀的抑制作用

冲刷腐蚀测试结果表明非螺旋流和螺旋流条件下加入缓蚀剂后对冲刷腐蚀 4 个分量均有所抑制,且缓蚀剂对腐蚀的抑制作用远远大于对冲刷的抑制作用。咪唑啉缓蚀剂可通过氮原子为铁原子提供电子形成配位键从而在电极表面产生化学吸附,带正电的咪唑啉季铵盐阳离子也可通过与金属表面的库仑力发生物理吸附,在腐蚀性介质和金属基体之间起到屏蔽效应,从而抑制纯腐蚀作用^[27]。另一方面,缓蚀剂在工作电极和砂粒上的吸附可以降低砂粒的冲击动能,减弱砂粒对缓蚀剂膜、氧化膜及金属的破坏作用,从

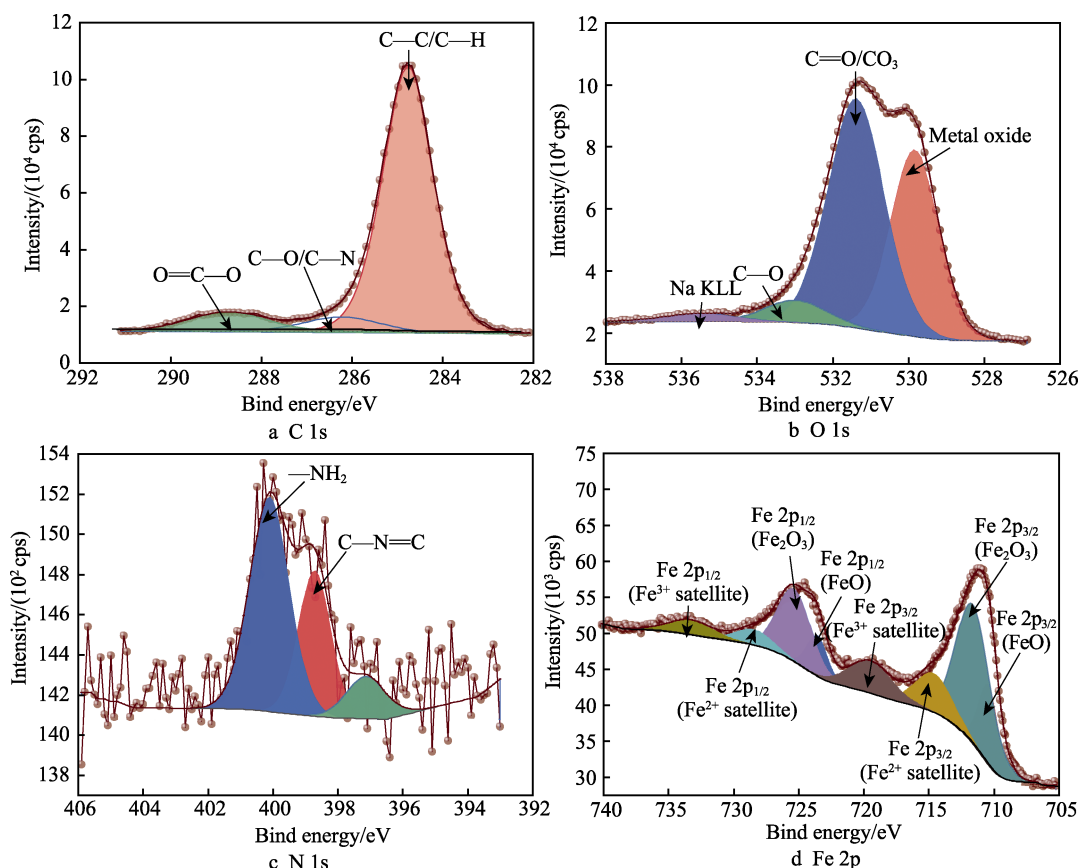


图 17 螺旋流和缓蚀剂协同作用下工作电极表面的高分辨率 XPS 光谱

Fig.17 High-resolution XPS spectra of working electrode surface under the synergistic effect of swirling flow and inhibitor

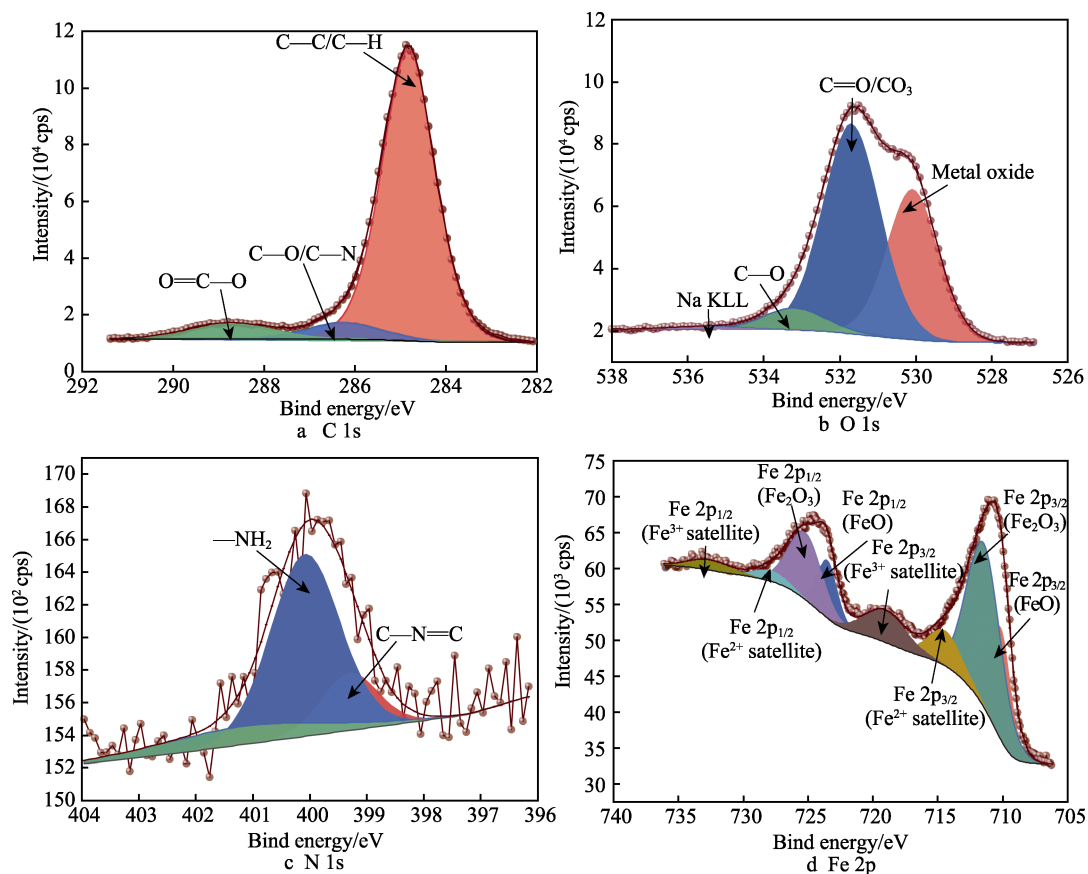


图 18 非螺旋流缓蚀剂条件下工作电极表面的高分辨率 XPS 光谱

Fig.18 High-resolution XPS spectra of working electrode surface under the condition of non-swirling flow and inhibitor

而抑制纯冲刷作用。同时缓蚀剂还可通过吸附替代水分子来降低电极表面的界面张力, 改变电极表面的润湿性, 抑制腐蚀过程并使得金属表面粗糙化程度降低, 降低金属表面湍流度, 从而一定程度上抑制了腐蚀促进冲刷作用^[28]。另外, 吸附在电极表面的缓蚀剂能抑制由于砂粒频繁冲击而形成电化学活性高的加工硬化层及金属表面粗糙化、材料比表面积增加的过程, 降低电极表面的腐蚀, 进而减弱冲刷促进腐蚀作用^[29]。SEM 表面形貌 (如图 13b 所示) 表明缓蚀剂加入后冲刷腐蚀被有效抑制。

2.6.2 螺旋流和缓蚀剂协同作用抑制冲刷腐蚀机理

在非螺旋流条件下, 缓蚀剂加入虽然能在金属表面总体形成一层缓蚀剂膜, 但由于砂粒在电极表面的高频率冲击, 破坏金属表面某些部位已经形成的缓蚀剂膜, 使金属基体重新与腐蚀介质接触, 从而形成局部腐蚀, 降低缓蚀效果。

而在螺旋流条件下, 扭带诱导产生的螺旋流使砂粒的切向速度增加, 产生环向涡流及“漂浮”的效果, 切线速度和轴向速度的组合作用提高了流体的承载能力, 并使砂粒悬浮在流体中, 从而改善了砂粒在管道横截面上的分布 (如图 19 所示)。螺旋流的悬浮效应减少了砂粒重复冲击工作电极的频率, 从而抑制了冲刷腐蚀中的冲刷部分, 同时降低了对缓蚀剂的吸附过程的影响, 电极表面能够形成较为完整的缓蚀剂膜, 可对基体提供良好的保护性。在冲刷腐蚀过程中, 腐蚀介质及缓蚀剂到达电极表面和反应产物从电极表面离开以及界面上所有电化学反应的发生均在速度边界层和浓度边界层的粘性区域内^[30]。浓度边界层厚度通常小于对应的速度边界层厚度, 因此缓蚀剂和腐蚀性介质在浓度边界层内的传质是腐蚀过程的主要控制步骤^[31]。管道内螺旋流产生的强制涡大大增强了管壁附近的速度脉动, 扰动了浓度边界层中的流体, 促进了缓蚀剂和氧的传质过程。XPS 分析 (图 17 和图 18) 证明了螺旋流促进了 O_2 向工作电极表面的传质和缓蚀剂在电极表面的扩散吸附。氧传质的增强有助于形成保护性氧化膜, 隔离腐蚀介质, 减缓腐蚀速度。缓蚀剂扩散和吸附的增强也可进一步修复氧化膜破损处或改善氧化膜的多孔性 (如图 14 所示), 降低氧化膜/流体界面的剪切应力, 提高抵抗流动诱导局部腐蚀的能力。螺旋流产生的砂粒悬浮效应和传

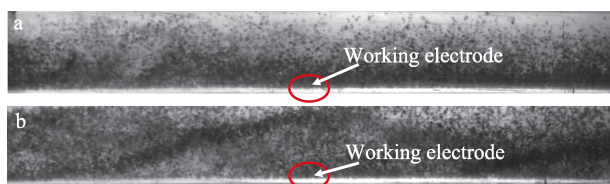


图 19 试验管段内螺旋流 (底部) 与非螺旋流条件下的砂粒分布比较

Fig.19 The comparison of sand distribution with (bottom) or without swirling flow in the test pipe

质增强效应促使螺旋流和缓蚀剂协同作用下工作电极表面更为致密均匀和完整的保护性腐蚀产物层的形成 (如图 13d 所示), 进一步促进缓蚀剂对冲刷腐蚀 4 个分量的抑制作用。螺旋流和缓蚀剂协同作用对冲刷腐蚀的抑制作用机理如图 20 所示。

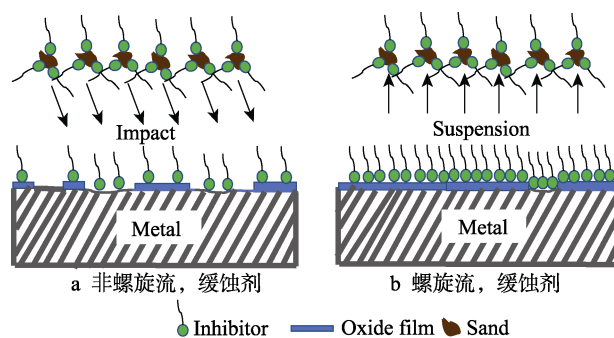


图 20 非螺旋流和螺旋流条件下加入缓蚀剂工作电极冲刷腐蚀示意图

Fig.20 Schematic diagram of erosion-corrosion of working electrode with inhibitor under non-swirling flow (a) and swirling flow conditions (b)

3 结论

1) 在非螺旋流和螺旋流条件下咪唑啉缓蚀剂对 20 号钢工作电极的纯冲刷速率、纯腐蚀速率、腐蚀促进冲刷速率和冲刷促进腐蚀速率 4 个分量均具有有效的抑制作用, 但对纯冲刷的缓蚀率较小, 对纯腐蚀和冲刷促进腐蚀的缓蚀率较高。螺旋流和缓蚀剂协同作用对纯冲刷速率、纯腐蚀速率、腐蚀促进冲刷速率和冲刷促进腐蚀速率 4 个分量的协同缓蚀率均高于缓蚀剂单独作用对 4 个分量的缓蚀率, 在螺旋流与缓蚀剂的协同作用下, 液固两相流管道冲刷腐蚀得到了更有效的抑制。

2) 螺旋流产生的砂粒悬浮效应和传质增强效应进一步促进缓蚀剂对纯冲刷速率、纯腐蚀速率、腐蚀促进冲刷速率和冲刷促进腐蚀速率 4 个分量的抑制, 更充分地发挥了缓蚀剂的缓蚀效果。

3) 在液固两相流中, 流体动力学和砂粒分布对缓蚀剂的缓蚀效率有重要影响。螺旋流潜在的流体动力学优势产生砂粒悬浮效应和传质增强效应, 有利于缓蚀剂在工作电极表面的吸附, 形成更致密和完整的保护性腐蚀产物层。本文的研究结论基于较高流速下螺旋流产生较强的旋流强度, 而在螺旋流发生器结构一定的条件, 流速的变化将直接影响螺旋流旋流强度的大小, 进而影响砂粒悬浮效应和传质增强效应的效果。因此, 流速对螺旋流和缓蚀剂协同作用下缓蚀作用的影响值得进一步研究。

参考文献:

- [1] AGUIRRE J, WALCZAK M. Multifactorial Study of

- Erosion-Corrosion Wear of a X65 Steel by Slurry of Simulated Copper Tailing[J]. *Tribology International*, 2018, 126: 177-185.
- [2] AGUIRRE J, WALCZAK M, ROHWERDER M. The Mechanism of Erosion-Corrosion of API X65 Steel under Turbulent Slurry Flow: Effect of Nominal Flow Velocity and Oxygen Content[J]. *Wear*, 2019, 438-439(C): 203053.
- [3] ZENG L, GUO X P, ZHANG G A. Inhibition of the Erosion-Corrosion of a 90° Low Alloy Steel Bend[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 724: 827-840.
- [4] MA Xin-yu, JIANG Xiao-hui, XIA Shu-wei, et al. New Corrosion Inhibitor Acrylamide Methyl Ether for Mild Steel in 1 M HCl[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 371: 248-257.
- [5] BARMATOV E, HUGHES T, NAGL M. Efficiency of Film-Forming Corrosion Inhibitors in Strong Hydrochloric Acid under Laminar and Turbulent Flow Conditions[J]. *Corrosion Science*, 2015, 92: 85-94.
- [6] IGE O O, BARKER R, HU X, et al. Assessing the Influence of Shear Stress and Particle Impingement on Inhibitor Efficiency through the Application of In-Situ Electrochemistry in a CO₂-Saturated Environment[J]. *Wear*, 2013, 304(1-2): 49-59.
- [7] ZHOU Chao, WU Xiao-dong, ZHANG Tong-yi, et al. Dynamic Analysis for Two-Phase Vortex Flow and Optimization of Vortex Tools to Unload Liquid from Gas Wells[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 173: 965-974.
- [8] VENKATESH S, SIVAPIRAKASAM S P, SAKTHIVEL M, et al. Experimental and Numerical Investigation in the Series Arrangement Square Cyclone Separator[J]. *Powder Technology*, 2021, 383: 93-103.
- [9] DONG Lin, RINOSHIKA A. Comparison between Rotation Swirler and Non-Rotation Swirler in a Horizontal Swirling Flow Pneumatic Conveying[J]. *Powder Technology*, 2019, 346: 396-402.
- [10] MILLS D. *Pneumatic Conveying Design Guide (Third Edition)*[M]. Butterworth-Heinemann, 2016.
- [11] WOOD R J K, JONES T F, MILES N J, et al. Upstream Swirl-Induction for Reduction of Erosion Damage from Slurries in Pipeline Bends[J]. *Wear*, 2001, 250(1-12): 770-778.
- [12] DOS SANTOS V F, DE SOUZA F J, DUARTE C A R. Reducing Bend Erosion with a Twisted Tape Insert[J]. *Powder Technology*, 2016, 301: 889-910.
- [13] DUARTE C A R, DE SOUZA F J, DOS SANTOS V F. Mitigating Elbow Erosion with a Vortex Chamber[J]. *Powder Technology*, 2016, 288: 6-25.
- [14] DUARTE C A R, DE SOUZA F J. Innovative Pipe Wall Design to Mitigate Elbow Erosion: A CFD Analysis[J]. *Wear*, 2017, 380-381: 176-190.
- [15] NEVILLE A, WANG C. Erosion-Corrosion Mitigation by Corrosion Inhibitors—An Assessment of Mechanisms[J]. *Wear*, 2009, 267(1-4): 195-203.
- [16] CHOUGULE S S, SAHU S K. Heat Transfer and Friction Characteristics of Al₂O₃/Water and CNT/Water Nanofluids in Transition Flow Using Helical Screw Tape Inserts -a Comparative Study[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2015, 88: 78-88.
- [17] 李强. 管线钢油/水/砂多相流冲刷局部腐蚀研究[D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2013.
- LI Qiang. Study of Local Erosion-Corrosion of Pipeline Steel under Multiphase Flow of Oil/Water/Sand[D]. Dongying: China University of Petroleum (Huadong), 2013.
- [18] 林玉珍, 刘景军, 雍兴跃, 李焕文, 曹楚南. 数值算法在流体腐蚀研究中的应用—(I)层流条件下金属的腐蚀[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1999, 19(1): 1-7.
- LIN Yu-zhen, LIU Jing-jun, YONG Xing-yue, et al. Application of Numerical Method to Study of flow-Induced Corrosion-(i) Metal Corrosion under Laminar Condition[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 1999, 19(1): 1-7.
- [19] 李恩田, 张建伟, 周昊, 等. 不同NaCl浓度对油气集输管道用钢冲刷腐蚀协同作用的影响[J]. *表面技术*, 2020, 49(5): 279-284.
- LI En-tian, ZHANG Jian-wei, ZHOU Hao, et al. Influences of NaCl Concentration on the Synergistic Action of Erosion-Corrosion of Steel Used in Oil and Gas Gathering and Transportation Pipelines[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(5): 279-284.
- [20] ZENG L, ZHANG G A, GUO X P, et al. Inhibition Effect of Thioureidoimidazoline Inhibitor for the Flow Accelerated Corrosion of an Elbow[J]. *Corrosion Science*, 2015, 90: 202-215.
- [21] SEDANO-DE LA ROSA C, VITE-TORRES M, GODÍNEZ-SALCEDO J G, et al. Erosion-Corrosion of X-52 Steel Pipe under Turbulent Swirling Impinging Jets[J]. *Wear*, 2017, 376-377: 549-556.
- [22] SAPRE K, SEAL S, JEPSON P, et al. Investigation into the Evolution of Corrosion Product Layer (CPL) of 1018 C-Steel Exposed to Multiphase Environment Using FIB and EIS Techniques[J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(1): 59-80.
- [23] 李爱魁. CO₂腐蚀产物膜及其与缓蚀剂协同作用研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2003.
- LI Ai-kui. CO Study on Corrosion Product Film and Its Synergistic Effect with Corrosion Inhibitor[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2003.
- [24] FEDORKOVÁ A, ORIŇÁKOVÁ R, ORIŇÁK A, et al. Electrochemical and XPS Study of LiFePO₄ Cathode Nanocomposite with PPy/PEG Conductive Network[J]. *Solid State Sciences*, 2012, 14(8): 1238-1243.
- [25] JIANG Shao-bo, JIANG Lin-hua, WANG Zhu-yin, 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.