国家自然基金-重点国际（地区）合作研究项目成果简介

项目名称：缓蚀剂在金属局部腐蚀萌生与发展过程中的作用机制研究

项目编号：51210001

负 责 人：左禹 北京化工大学

起止日期：2013.1.1—2017.12.31

一、 项目摘要

本项目主要研究缓蚀剂作用下金属表面的局部腐蚀特别是小孔腐蚀的萌生与发展机制，重点拟搞清缓蚀剂组分对腐蚀小孔形核与发展过程的影响、缓蚀剂分子吸附反应与金属表面钝化的相互作用、缓蚀膜的形成过程与机制以及稀土有机缓蚀剂对局部腐蚀的作用等科学问题。通过研究：

1．首次阐明了亚稳态孔蚀电位 E_m 的意义，澄清了亚稳态孔蚀电位和孔蚀电位的本质关系，即二者都与材料钝性密切相关，为根据亚稳态孔蚀参数评价金属孔蚀倾向和预测孔蚀敏感性提供了理论基础。

2．观察到 Q235 碳钢在 CO_2 + $NaNO_2$ 溶液中阳极极化条件下表面发生了晶间腐蚀现象，晶间腐蚀是 CO_2 和 $NaNO_2$ 共同作用的结果，NO_2^-促进了晶粒表面的钝化，CO_2 诱导了晶界的溶解；发现碳钢表面的晶间腐蚀主要发生在活化-钝化过渡区，随着外加阳极电位的正移，溶解的晶界深度逐渐增大；碳钢晶间腐蚀与 Si 和 Mn 两种元素的晶界成分偏析密切相关。

3．观察到在碳酸氢钠+氯化钠溶液中应变导致碳钢孔蚀电位升高的现象，其原因是应变作用导致铁表面更容易发生活性溶解，从而促进了 HCO_3^- 的优先吸附并反应形成 Fe(HCO3)ad 等产物，而抑制了氯离子的吸附和破坏钝化膜的作用，使得孔蚀电位 E_b 升高；随着溶液中 Cl-浓度升高，即 HCO_3^- /Cl^-比值降低，HCO_3^-与 Cl^-竞争吸附的作用也逐渐降低直至消失。

4．通过对多个缓蚀体系的研究，初步归纳总结了缓蚀剂组分与金属钝化及局部腐蚀过程的几点作用规律：

① 缓蚀剂组分促进钝化的作用与活性元素促进腐蚀的作用相互影响，会产生不同的结果，例如：NaCl 溶液中加入 $CeCl_3$ 和 SDBS(十二烷基苯磺酸钠)，铝合金经历活化-钝化-去钝化的过程，$CeCl_3$ 和 SDBS 复配能有效抑制均匀腐蚀，但不能完全抑制由于富 Cu 夹杂相促进的小孔腐蚀；硫脲基咪唑啉低于临界量时，浸泡初期可促进 X70 钢的阳极溶解过程。

② 缓蚀剂组分可以与钝化膜或腐蚀产物交互作用形成复杂的多层保护膜，例如：硫脲基咪唑啉/ $NaNO_2$+ NaCl 溶液/X70 钢；LaCl+SDBS/NaCl 溶液/2024 铝合金；CLS(木质素磺酸钙)/混凝土孔隙液/碳钢等体系。

③ 缓蚀剂的吸附形式影响腐蚀过程：优先吸附的硫脲单体促进小孔在碳钢表面的夹杂物

处萌生；CLS 分子在局部腐蚀区域可以发生特性吸附，有利于抑制腐蚀区域扩展。

研究结果大大增强了关于不同缓蚀组分对金属局部腐蚀的作用及其机制的认识与理解，为发展利用缓蚀剂控制金属局部腐蚀的方法进一步提供了科学基础。

二、项目主要研究内容及关键科学问题

主要研究内容包括：缓蚀剂覆盖下小孔在金属表面的萌生行为与机制，缓蚀剂分子吸附与分布与表面状态的关系；氯离子在腐蚀产物层中的渗透、迁移机制及小孔腐蚀的萌生机制；缓蚀剂与金属表面钝化膜的相互作用；缓蚀剂组分对腐蚀小孔生长过程和亚稳态小孔形核与发展过程的影响；应力或形变对小孔腐蚀萌生和发展及缓蚀剂分子吸附反应以及缓蚀膜的形成的作用；缓蚀剂对缝隙腐蚀的影响；稀土有机缓蚀剂抗局部腐蚀的作用，稀土元素与有机缓蚀剂的缓蚀协同作用，稀土元素与有机缓蚀剂分子的最佳匹配方式等。

拟解决的关键科学问题为：

a. 缓蚀剂分子在金属表面非金属夹杂物、晶界与位错露头等活性点处的吸附与反应机制，以及缓蚀膜在侵蚀性离子作用下的局部破坏过程与机制。

b.小孔腐蚀早期，不同类型缓蚀剂组分对亚稳态小孔形核与发展过程的影响和相关机制，以及缓蚀剂分子与氯离子的相互作用机制。

c. 稀土有机缓蚀剂中，稀土元素与有机缓蚀剂分子相互作用与匹配效应，以及稀土元素和有机缓蚀剂针对不同材料/环境体系的局部缓蚀机理及其协同效应。

三、研究工作主要进展、结果和影响

（一）取得的主要研究进展、重要结果、关键数据等及其科学意义或应用前景

1．亚稳态孔蚀行为是近年来小孔腐蚀研究中的一个热点领域，是研究小孔腐蚀过程需要理解的重要基本科学问题之一，关于亚稳态孔蚀过程现象的研究很多，但关于其过程本质很少有研究。我们**深入研究了影响亚稳态孔蚀电位 E_m 的各种因素，**得到下列主要结果：

(1) 亚稳态孔蚀电位 E_m 是一个与测试条件有关的参量，特别是与极化扫描速度、体系信噪比和仪器分辨率有关；当选择不同的电流标准作为亚稳态孔蚀开始的依据时，测量得到的 E_m 值都服从正态分布并随环境变化发生规律性的变化。

(2) 通过分析不同标准得到的 E_m 值的分布，首次提出测量得到的 E_m 值代表形成特定尺寸小孔所对应的电位，与选定的测量标准有关（本研究为 0.02 μA，如图 1），而 E_b 值代表一个达到亚稳态小孔转变为稳定小孔对应的临界尺寸的小孔的形成。可以认为这两个电位分别对应于不同尺寸的小孔，因此有相同的本质。

(3) 对于 Q235 钢、X70 钢、工业纯铁和 316L 不锈钢，在不同类型的含 Cl^- 溶液中，亚稳态孔蚀电位 E_m 和孔蚀电位 E_b 之间都存在良好的线性关系（如图 2），表明两个参量之间存在密切的联系，其原因是二者都与材料的钝性与再钝化能力密切相关。当环境参数变化时，

E_m 和 E_b 有相似变化趋势；因此类似于 E_b 电位，E_m 电位也可以作为评价材料小孔腐蚀敏感性的参数。

(4) 金属在所处环境中的钝化性能在亚稳态孔蚀和稳定孔蚀形核过程中都起着关键作用。在四种研究的材料中，316L 不锈钢的 E_m 电位与 E_b 电位之间的差值最大，表明亚稳态小孔在不锈钢表面的再钝化倾向较大，只有在更高电位下亚稳态小孔才能转变为稳定小孔。

上述结果首次阐述了亚稳态孔蚀电位的意义，澄清了亚稳态孔蚀电位和孔蚀电位的本质关系，即二者都与材料钝性密切相关，为根据亚稳态孔蚀参数评价金属孔蚀倾向和预测孔蚀敏感性提供了理论基础。

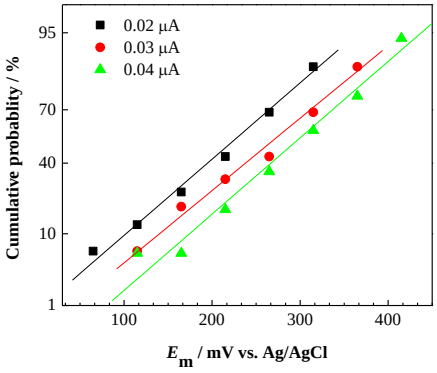

图 1 以不同电流为标准得到的亚稳态孔蚀电位都服从正态分布

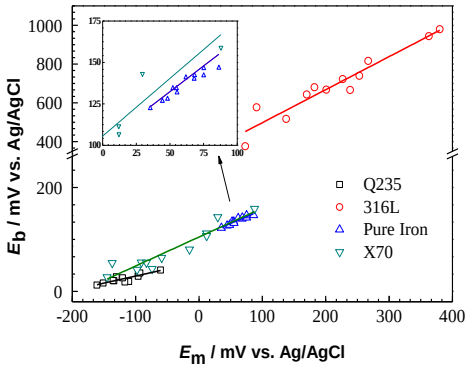

图 2 四种不同材料的 E_m 和 E_b 之间都服从良好的线性关系

2. 关于 NO_2^-对碳钢在酸性环境中特别是在 CO_2 腐蚀环境中的行为，前人研究很少，我们得到下列结果：

(1) 在所研究的 0.005-0.15 mol/L NO_2^-浓度范围内，开路电位条件下，NO_2^-并不会使 Q235 碳钢在 CO_2 饱和溶液中发生钝化，反而在一定程度上加速了碳钢的腐蚀（如图 3）。而阳极极化条件下，NO_2^-在 CO_2 饱和溶液中的存在使碳钢表面发生了钝化；碳钢在含 NO_2^-的 CO_2 饱和溶液中表现出活化-钝化-过钝化的电化学行为；随着 NO_2^-浓度的增加，活化-钝化转变电位逐渐负移、阳极电流密度更快地达到临界钝化电流密度。在含 NO_2^-的 CO_2 饱和溶液中，随着外加阳极电位的正移，当碳钢阳极极化到活化区时，碳钢表面首先形成 $FeCO_3$ 腐蚀产物层；当碳钢阳极极化到活化-钝化过渡区时，由于 NO_2^-的作用，在 $FeCO_3$ 腐蚀产物层下方形成 Fe_2O_3 钝化膜；碳钢表面发生钝化的根本原因是 NO_2^-对碳钢表面的氧化作用。

(2) 在含 NO_2^-和 Cl^-的 CO_2 饱和溶液中，动电位阳极极化条件下，碳钢表现出活化-钝化-孔蚀的电化学行为，NO_2^-和 Cl^-浓度变化都会影响碳钢的孔蚀电位，当 NO_2^-浓度一定时，孔蚀电位随着 Cl^-浓度的增加而负移，孔蚀电位与 Cl^-浓度之间满足半对数线性关系；当 Cl^-浓度一定时，孔蚀电位随着 NO_2^-浓度的增加而正移，孔蚀电位与 NO_2^-浓度之间直接满足线性关系。

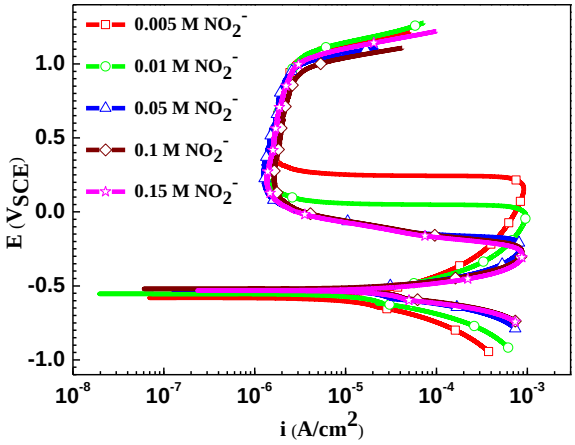

图 3 CO_2 溶液中亚硝酸根浓度对阳极极化的影响

(3) 观察到 Q235 碳钢在 CO_2 + $NaNO_2$ 溶液中阳极极化条件下表面发生了晶间腐蚀现象，晶间腐蚀是 CO_2 和 $NaNO_2$ 共同作用的结果，NO_2^-促进了晶粒表面的钝化，CO_2 诱导了晶界的溶解（如图 4）。碳钢表面的晶间腐蚀主要发生在活化-钝化过渡区，随着外加阳极电位的正移，晶间腐蚀程度越来越严重，被溶解的晶界深度逐渐增大；碳钢晶间腐蚀与 Si 和 Mn 两种元素的晶界成分偏析密切相关。在 CO_2 饱和情况下，碳钢表面不发生晶间腐蚀。

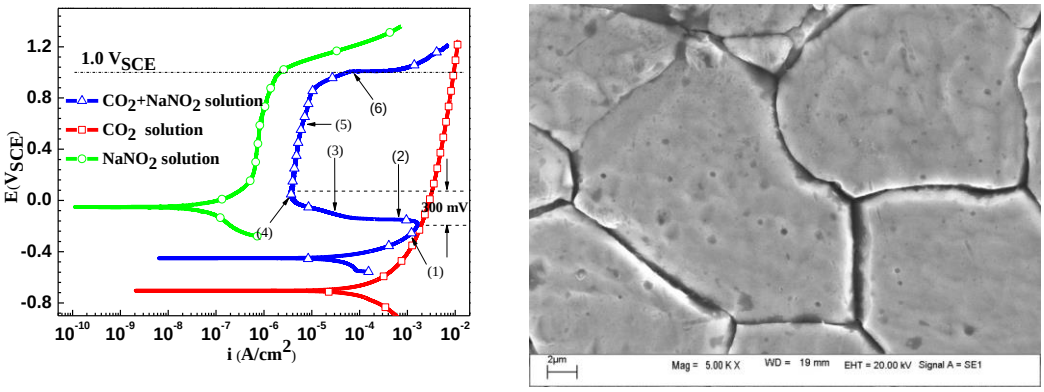

图 4 CO_2 + $NaNO_2$ 溶液中两种组分对极化的影响及晶间腐蚀图像

(4) 研究了含 0.05 mol L^{-1} 氯离子，pH 为 11 的混凝土模拟孔隙液中亚硝酸盐对 Q235 钢小孔腐蚀早期行为的影响。结果显示，NO_2^-对稳定孔蚀和亚稳态孔蚀均有很好的抑制作用，亚稳态孔蚀电位和稳定孔蚀电位均随着 NO_2^-浓度的增加而增大，且影响趋势接近。NO_2^-浓度较低时，对孔蚀的抑制作用很明显，超过 0.03 mol L^{-1} 后抑制作用变化不大。这是因为，NO_2^-浓度增大，钝化膜中更多的 Fe^{2+}被氧化为 Fe^{3+}，膜中的氧空位缺陷浓度降低，因此小孔的形核受到抑制。

通过上述工作理解了在酸性环境中，特别是在 CO_2+NO_2^-腐蚀环境中，碳钢的腐蚀行为，并且首次观察到碳钢体系中的晶间腐蚀现象且分析了相关机理，对 NO_2^-的缓蚀功能有了更深入的认识。

3. 咪唑啉类缓蚀剂是酸性体系中广泛应用的缓蚀剂之一，但有研究报道指出其在腐蚀初期有可能加速局部腐蚀。我们深入研究了 X70 钢在 pH=5.5 的 0.2mol/L NaCl+0.05mol/L$NaNO_2$ 溶液中加入硫脲基咪唑啉（TAI）和硫脲缓蚀剂后的腐蚀及孔蚀行为，发现：

(1) 当硫脲基咪唑啉加入量少于 110ppm 时，浸泡初期会促进 X70 钢的阳极溶解过程，并导致孔蚀电位降低；加入量超过 160ppm 时，钢表面可实现自钝化，腐蚀电流密度降低 2 个数量级，但仍然会使孔蚀电位降低，其原因可能是在表面活性点优先吸附的硫脲单体影响了钝化膜的稳定性，降低了试样的耐孔蚀性能。

(2) 延长浸泡时间至 20 h 以上，可以使 X70 钢的孔蚀电位恢复到无缓蚀剂的原始值。硫脲基咪唑啉在表面形成致密的钝化膜层，其中内层为优先吸附的分子量较小的硫脲单体，随浸泡时间的增加，硫脲基咪唑啉分子逐渐包覆，咪唑啉环中 N 原子可与钢铁表面形成稳定的 -Fe-N-键，提高钢在溶液中的化学稳定性，从而抑制孔蚀的萌生。

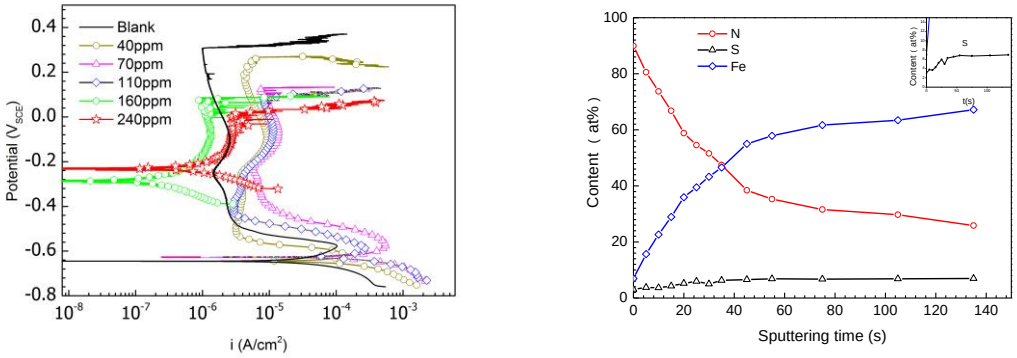

图 5 硫脲基咪唑啉浓度对孔蚀电位的影响及缓蚀膜的成分分布

上述结果的科学意义是：进一步理解了硫脲基咪唑啉缓蚀剂作用初期对碳钢局部腐蚀的影响，搞清了缓蚀剂用量与作用时间对缓蚀作用的影响，为合理使用该类型缓蚀剂提供了参考依据。

4. 研究了多种有机-无机缓蚀剂复配体系对孔蚀的缓蚀效果与机制：

(1) 研究了 Na_2MoO_4 和三乙醇胺（TEA）复配缓蚀剂对 Q235 碳钢孔蚀的抑制作用。Q235 碳钢在 0.02mol/L NaCl+0.1mol/L $NaHCO_3$ 溶液中，一定量的 Na_2MoO_4 与 TEA 复配对孔蚀的抑制作用要优于单独使用 Na_2MoO_4 对孔蚀的抑制效果。在外加恒电位为 0.3V 时，在试验溶液中碳钢表面有活性点被激活，Na_2MoO_4+TEA 复配缓蚀剂能够明显抑制表面活性点的生成，并且能使形成的活性点的电位峰值迅速降低，抑制其向腐蚀小孔的转化。在加有 Na_2MoO_4+TEA 复配缓蚀剂的试验溶液中形成的缓蚀膜主要成分为 $Fe_2(MoO_4)_3$、Fe_2O_3 和 TEA，三乙醇胺的吸附可以改善钼酸盐缓蚀膜的致密性，进一步提高缓蚀性能。

（2）对比研究了 NO_2^- 和 MoO_4^{2-} 两种阴离子对碳钢在氯化钠溶液中小孔腐蚀的萌生与发展的作用；在 0.1 M NaCl 溶液中加入 0.2 M $NaNO_2$ 或 0.2 M Na_2MoO_4 都有效促进碳钢的

钝化。在 NaCl + NO_2^-溶液中钝化膜主要成分是 γ-Fe_2O_3，而在 NaCl + MoO_4^{2-} 溶液中钝化膜中包括 $Fe_2(MoO_4)_3$ 和铁的氧化物。$NaNO_2$ 溶液中形成的膜具有较低氧空位和较高的阻抗，抗孔蚀能力较强。但在 $NaNO_2$ 溶液中，一旦小孔萌生，其再钝化比在 Na_2MoO_4 溶液中更困难，原因是在发展的小孔内部 MoO_4^{2-}阴离子会导致 pH 升高，而 NO_2^- 阴离子导致孔内 pH 降低。

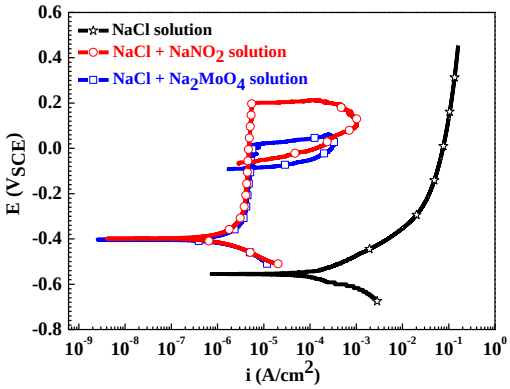

图 6 NO_2^- 和 MoO_4^{2-}对碳钢在氯化钠溶液中小孔腐蚀的影响

(3) Na_2MoO_4 和苯并三氮唑（BTA）的复配缓蚀体系对 Q235 碳钢在 0.01 mol Ł-1 NaCl + 0.1 mol·L-1 $NaHCO_3$ 溶液中的小孔腐蚀的缓蚀作用：BTA 与 Na_2MoO_4 复配能够明显增强对碳钢在氯化钠溶液中小孔腐蚀的缓蚀效果，Na_2MoO_4 和 BTA 比为 4:1 为该复配体系的最优配比，与单加 Na2MoO4 相比孔蚀电位提高约 200mV，缓蚀率保持在 97%以上，孔蚀基本上得到抑制。缓蚀膜的成分主要是 $FeMoO_4$ 和 BTA-Fe，BTA-Fe/ $FeMoO_4$ 复合结构的存在提高了 $FeMoO_4$ 缓蚀膜的致密性，起到了有效抑制腐蚀过程的作用，同时该复合缓蚀体系促进了钢表面钝化膜中的 FeOOH 向 Fe_2O_3 的转化，进一步促进了钝化膜的稳定性。

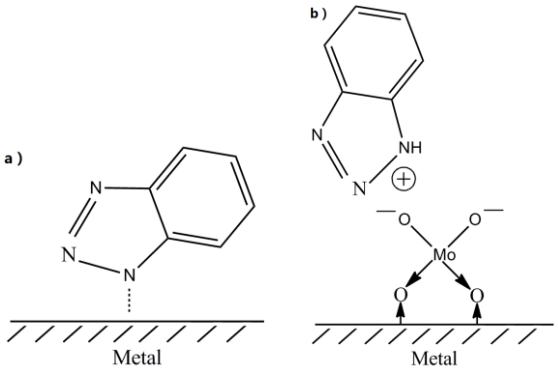

图 7 Na_2MoO_4 和苯并三氮唑（BTA）的复配缓蚀膜结构示意图

(4) 咪唑啉季铵盐对 A3 碳钢在含 NO_2^- 的 NaCl 溶液中的孔蚀行为的影响，咪唑啉季铵盐能对碳钢在 $NaNO_2$＋NaCl 溶液中钝化起到一定的促进作用，降低维钝电流密度；通过吸附于碳钢表面，降低 n 型半导体钝化膜层内的施主浓度，改善碳钢表面钝化膜的耐蚀性，尽管对稳态点蚀电位影响不大，但如果添加适量，能较明显地促进稳态蚀孔的再钝化，较适宜的咪唑啉季铵盐添加量约为 40mg/L。

(5) 酒石酸锑钾在 pH5.5 的 0.01mol•L^{-1} NaCl 溶液中对碳钢具有一定的缓蚀作用，主要表现为抑制阴极过程，缓蚀剂浓度为 400ppm 时最大缓蚀效率可以达到 63.5%。在 pH11 的 0.01 mol•L^{-1}NaCl +0.15 mol•L^{-1} NaHCO3 溶液中，当酒石酸锑钾浓度为 300ppm 时最大缓蚀浓度为 95.6%，这时酒石酸锑钾表现出混合型缓蚀剂的行为，对阴阳极反应都有阻碍作用。酒石酸锑钾主要以分子形式吸附在碳钢表面，在 $NaHCO_3$ 存在的情况下促进表面钝化。

(6)阴离子表面活性剂油酸钠($C_{17}H_{33}COONa$)对铝合金2024-T3在0.1mol L^{-1}NaCl溶液中孔蚀的缓蚀作用机理。在0.1mol L^{-1}NaCl溶液中，$C_{17}H_{33}COONa$能够促进铝合金钝化，对铝合金均匀腐蚀具有良好的缓蚀作用，是一种阳极型缓蚀剂；而对于较高Cl^-浓度溶液（3.5% NaCl）中的铝合金则不能起到促进钝化的作用。$C_{17}H_{33}COONa$在0.1mol L^{-1}NaCl溶液中抑制了孔蚀萌发的倾向，降低了铝合金对孔蚀的敏感性，0.1g L^{-1}的添加量即具有良好效果，进一步提高浓度则影响不大；但是对已发生的孔蚀，$C_{17}H_{33}COONa$对再钝化过程的影响不大。$C_{17}H_{33}COO^-$极性部分在基体表面具有化学吸附效应，促进了铝合金表面的氧化。

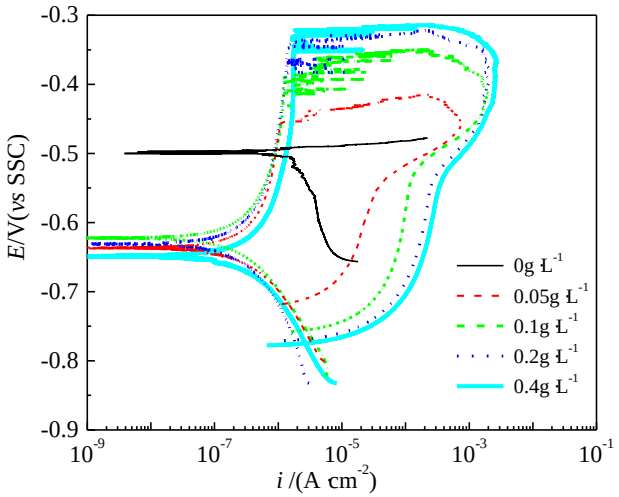

图8 油酸钠浓度对铝合金2024-T3在NaCl溶液中孔蚀的影响

5. 模拟混凝土孔隙液中碳钢的小孔腐蚀及缓蚀行为：

(1) 研究得到对钢在模拟混凝土环境中具有优良的缓蚀作用的缓蚀剂木质素磺酸钙 CLS。在碱性环境中，碳钢表现为钝化-孔蚀行为，CLS 促进钢的钝化并有效抑制小孔腐蚀；浸泡长时间后碳钢钝化区显著变宽，而钝态电流密度升高，这时 CLS 能显著降低钝态电流密度；CLS 浓度为 0.001 mol/L 时，缓蚀率达到 98.86%。显微红外光谱分析表明，在吸附早期阶段，CLS 优先吸附于表面局部腐蚀活性区域，这有利于抑制小孔萌生与扩展，并对已生成腐蚀区域具有修复作用。提出了 CLS 的缓蚀机制：钝化膜表面生成 $CaO/Ca(OH)_2$，CLS 中的$-SO_3$ 基团与 $CaO/Ca(OH)_2$ 之间形成 Ca-O-S 共吸附结构；吸附膜与钝化膜构成双层结构，有效抑制腐蚀。

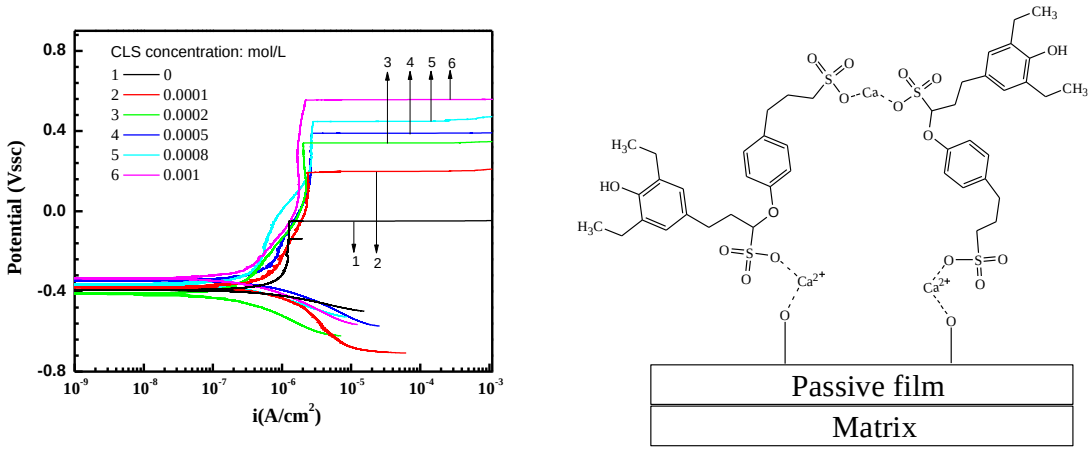

图 9 CLS 对孔蚀电位的影响及缓蚀膜结构

(2) 研究了 Q235 碳钢在 pH 值为 7-12.5 之间的含 0.1 mol/L NaCl 的 $Ca(OH)_2$ 溶液中的钝化行为，及木质素磺酸钙（CLS）对碳钢在不同 pH 值溶液中的缓蚀作用及机制；在溶液 pH 值为 7~8.5 时，CLS 的加入能够吸附成膜，抑制碳钢表面的阴、阳极反应，减缓碳钢表面的均匀腐蚀；当溶液 pH 值高于 9.5 后，碳钢在试验溶液中的阳极极化曲线上开始出现较为明显的钝化区并随电位升高发生孔蚀，CLS 可降低腐蚀电流密度 i_{corr}，提高孔蚀电位 E_b。在 pH 值较高的溶液中 CLS 对 Q235 碳钢的缓蚀作用更好，这与钝化膜表面富集的 Ca 有一定的关系，当 pH 值为 7-9.5 时，碳钢表面未富集 Ca，CLS 仅通过磺酸基及苯环的吸附在表面形成吸附膜；当 pH 值高于 10.5 后，试样表面生成一层富集 Ca 的钝化膜，CLS 能够与 Ca 形成 Ca-O-S 共吸附结构，形成较为致密、均匀的吸附膜，缓蚀性能进一步得到提高。

(3) 在模拟混凝土孔隙液中 (pH 12.5),碳钢在浸泡初期表现孔蚀行为，油酸钠（SO）能够有效提升孔蚀电位；浸泡 10 小时后，碳钢发生钝化，孔蚀电位升高，这是油酸钠能够显著降低钝态电流密度并进一步降低孔蚀电位。 油酸钠的作用机制可以分为三个步骤：首先，SO 分子在钢表面竞争吸附，降低侵蚀性的氯离子的吸附程度；其次，吸附的 $C_{17}H_{33}COO^-$阴离子中的羧基可以促进表面铁原子的氧化，从而增强钝化；最后，吸附的油酸钠形成一层致密的缓蚀膜，有效地阻碍水、氧和其它有害分子、离子的扩散，进一步增强缓蚀性。

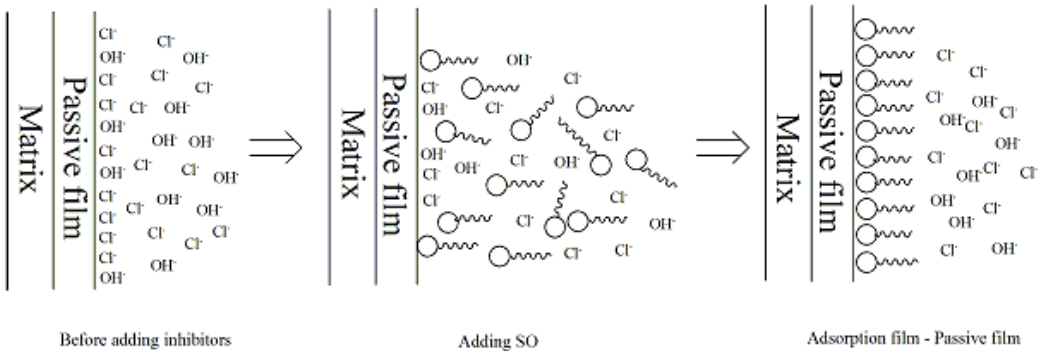

图 10 油酸钠在碳钢表面的吸附与缓蚀过程示意图

(4) 研究了丁二酰亚胺（SI）、L-脯氨酸（LP）、木质素磺酸钙（CLS）、羧甲基纤维素钠（CMC）及油酸钠（SO）五种有机缓蚀剂在模拟混凝土孔隙液介质中对 Q235 碳钢的短期、长期缓蚀效率，并利用量子化学计算研究了其化学结构、电子结构与吸附行为及缓蚀机理的关系。CLS 分子的 HOMO 离域于磺酸基，磺酸基中的 S 原子能够与钝化膜上富集的钙进行“Ca-O-S 共吸附”，LUMO 离域于紫丁香基团，紫丁香基团能够特性吸附在小孔萌生部位，通过 π-d 配位与界面发生反应。而 SO 分子 HOMO 离域于羧酸基团，其 O 原子可提供孤对电子与界面 Fe 的 3d 空轨道配位发生吸附反应，SO 分子的 LUMO 离域于长碳链，与界面并不能发生吸附反应，同时，SO 对小孔并无特性吸附。根据 M-IR 观测，SI 分子对小孔也能够发生特性吸附，而 LP 分子对小孔并无特性吸附。结果表明，依据量子化学计算结果预测缓蚀剂缓蚀性能更适用于抑制均匀腐蚀的有机缓蚀剂研究；对发生局部腐蚀的研究体系，量子化学计算结果可能会受到缓蚀剂分子对局部腐蚀的特殊作用而出现一定的偏差，需要特别予以关注。CLS 分子中磺酸基团对 Ca 的共吸附作用使其在 SCP 溶液中具有良好的缓蚀效率，而 CMC 分子对阳离子的强吸附作用使其在 SCP 溶液中缓蚀性能较差。选用缓蚀剂分子时，应充分考虑缓蚀剂结构、界面结构以及溶液体系对缓蚀剂缓蚀率的影响。

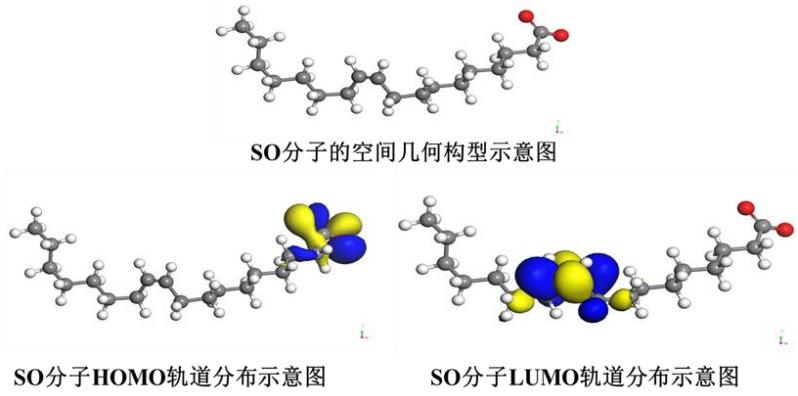

图 11 量子化学计算得到的 SO 分子的空间几何构型、HOMO 和 LUMO 轨道分布示意图

(5) 研究了含0.05 mol/L氯离子、pH为11的混凝土模拟孔隙液中常用缓蚀剂亚硝酸盐对Q235碳钢小孔腐蚀早期行为的影响。结果显示，NO_2^-对稳定孔蚀和亚稳态孔蚀均有很好的抑制作用，亚稳态孔蚀电位和稳定孔蚀电位均随着NO_2^-浓度的增加而升高，且影响趋势接近。NO_2^-浓度增大，钝化膜中更多的Fe2+被氧化为Fe3+，膜中氧空位缺陷浓度降低，因此小孔形核受到抑制。NO_2^-浓度较低时，对孔蚀抑制作用很明显，超过0.03 mol/L后抑制作用变化不大。

通过上述研究，得到了对混凝土中的钢筋腐蚀有显著缓蚀性、特别是能有效抑制局部腐蚀的两类缓蚀剂：木质素磺酸钙和油酸钠，并阐明了其缓蚀机制。

6. 应变作用下 Q235 碳钢在 $NaHCO_3^-$+NaCl 溶液中的孔蚀行为：

(1) 用动电位极化、EIS 和 XPS 等方法研究了应变作用下 Q235 碳钢在 $NaHCO_3^-$+NaCl 溶液中的孔蚀行为，结果表明：在 0.2 mol L^{-1} HCO_3^- +0.01 mol•L^{-1} NaCl 溶液中，与无应变试样相比，8%的应变导致 Q235 碳钢的孔蚀电位 E_b 升高；随溶液 Cl^- 浓度升高，应变试样的 E_b 值逐

渐降低，当 Cl^- 浓度增大到 0.1mol•L^{-1} 时，应变试样的 E_b 值降低到与无应变试样相同的水平。

(2) 金属表面承受外加应力越大，其表面位错密度越大，阳极溶解速率也越大。因此，碳钢受应力至 8%应变后，其表面 Fe 原子的阳极溶解速率增大。钝化电位下钝化膜处于溶解和再钝化的动态平衡状态中，溶解速率增大会导致钝化膜的稳定性降低，因此应变导致 Q235 钢在 0.2 mol•L^{-1} HCO_3^-+0.01 mol•L^{-1}NaCl 溶液中的钝化膜中 Fe^{3+}/Fe^{2+}比值减小，膜阻抗降低，电荷转移电阻变小，钝化膜的稳定性有所降低。另一方面，在 HCO_3^-溶液中，随着极化电位的升高，阳极溶解产生的 Fe^{2+}会与溶液中的 HCO_3^-和 OH^- 发生吸附反应生成 $Fe(HCO_3)ad$、$Fe(OH)ad$ 等产物，进而在更高的电位下形成 $FeCO_3$、Fe_3O_4 和 FeOOH 等对电极的钝化作用较强的产物，使 Fe 的溶解受到抑制，增强表面的钝化程度。XPS 分析结果表明应变作用下表面膜中的 $FeCO_3$ 含量明显增加，即应变作用促进了 HCO_3^- 的吸附和反应。因此，在试验条件下应变导致孔蚀电位升高的现象归因于溶液中 HCO_3^- 离子的存在，应变作用导致铁表面更容易发生活性溶解，从而促进了 HCO_3^- 的优先吸附并反应形成 $Fe(HCO_3)ad$ 等产物，而抑制了氯离子的吸附和破坏钝化膜的作用，使得 Q235 碳钢孔蚀电位 E_b 升高。随着溶液中 Cl^-浓度升高，即 HCO_3^-/Cl^-比值降低，HCO_3^-与 Cl^-竞争吸附的作用也逐渐降低，直至作用消失。

上述研究观察到在特定条件下应变导致孔蚀敏感性提高的现象，未见前人有研究报道，提出了合理的解释，对缓蚀剂分子吸附作用及其对腐蚀过程的影响有了更深入的理解。

7. 无机阴离子 PO_4^{3-}和 WO_4^{2-}对不锈钢小孔腐蚀萌生与生长的影响：

利用动电位循环扫描的方法研究了 PO_4^{3-}对 304 不锈钢亚稳态孔蚀及稳定孔蚀形核与生长阶段的影响。随着 PO_4^{3-}浓度的增大，亚稳态孔蚀电位 E_m 和稳定孔蚀电位 E_b 值均增大，即 PO_4^{3-}浓度的增大，抑制了亚稳态孔蚀和稳定孔蚀的形核。PO_4^{3-}增加导致亚稳态孔蚀的平均生长速度和电流峰值降低，从而增大了亚稳态孔蚀转化为稳定孔蚀的难度，抑制了稳定孔蚀形核。WO_4^{2-}对 304 不锈钢亚稳态孔蚀及稳定孔蚀的形核与生长有类似的影响：WO_4^{2-}浓度增大也导致 304 不锈钢 E_m 和 E_b 电位均升高，同时亚稳态孔蚀的平均生长速度和电流峰值降低，从而降低了亚稳态孔蚀转化为稳定孔蚀的可能性，抑制了稳定孔蚀形核。但 PO_4^{3-}和 WO_4^{2-}浓度增加导致孔蚀再钝化电位 Ep 降低，使充分发展的稳定蚀孔更难于再钝化，其原因可能是磷酸盐和钨酸盐在小孔孔口沉淀形成盐膜，会促进蚀孔生长的稳定性，降低小孔再钝化的趋势。

关于无机离子对小孔形核的影响前人有很多研究，但关于其对小孔生长阶段的影响则很少。通过上述研究对无机离子影响小孔生长的过程与机制有了进一步的了解。

8. 有机稀土缓蚀剂体系的缓蚀作用与机制：

(1) 研究了稀土盐氯化镧及氯化铈和有机盐十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对 2024-T3 铝合金在 pH 值为 10 的 0.01 mol Ł$^{-1}$ NaCl 溶液中的缓蚀作用及缓蚀机理。添加 0.1 g Ł$^{-1}$ $LaCl_3$ 和 0.42 g Ł$^{-1}$ SDBS 后，浸泡初期 2024-T3 铝合金由活化转变为为钝化，且有较长钝化区，较高点蚀电位，对均匀腐蚀和点蚀都显示良好的缓蚀效果。氯化铈显示了类似作用，且效果优于氯化镧。

(2) 浸泡 24 h 后，复配缓蚀剂在实验溶液中仍然具有良好的抑制均匀腐蚀的作用，但极化曲线重新呈现活化极化特征。在不加缓蚀剂的实验溶液中表面发生明显点蚀，点蚀主要发生在 S 相处；复配缓蚀剂也具有显著的减缓点蚀效果，但不能完全抑制点蚀。

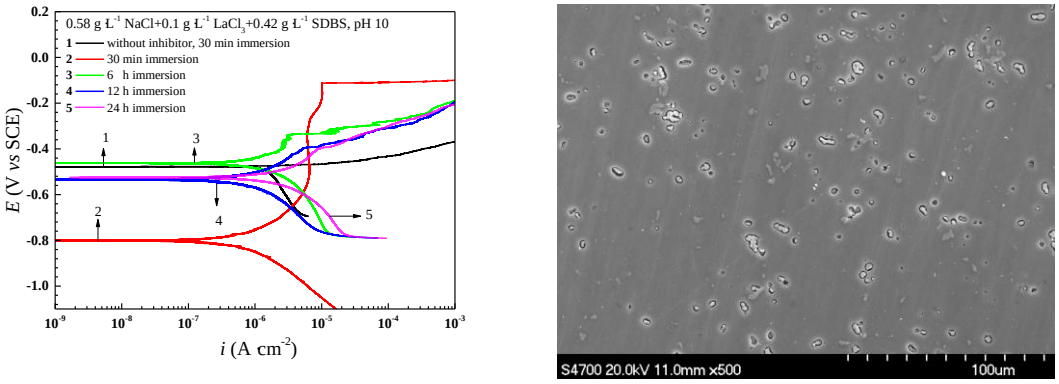

图 12 极化曲线呈现活化-钝化-活化的特征，稀土缓蚀剂一定程度上抑制了小孔腐蚀

(3) 提出了 SDBS 与稀土盐的缓蚀作用机理：浸泡初期，DBS^-通过静电作用吸附在铝合金表面，导致生成结合能更高的 $Al(OH)_3$ 而促进铝合金的钝化；同时基体表面沉积镧、铝的氧化物或氢氧化物及 $La(DBS)_3$，形成缓蚀保护膜。随浸泡时间延长，由于 Al_2CuMg 颗粒与其周边的铝合金基体的电偶效应，导致围绕残留富铜相的腐蚀小孔，使表面又呈现活化腐蚀行为。

通过上述研究观察到铝合金表面在有机稀土缓蚀剂作用下活化-钝化-活化的演变情况，对于缓蚀剂在金属表面的作用机制和缓蚀效应的演变过程加深了理解和认识。

9. 新型环保型缓蚀剂对金属局部腐蚀的缓蚀作用

(1) 新型环保型缓蚀剂是近年来缓蚀剂研究中的一个重要领域，其中有机、无机药物的缓蚀性是一个重要研究方向。本项目研究了有机药物头孢噻肟钠（CEF）对 Q235 碳钢和 2024-T3 铝合金在 0.1 mol Ł-1~1.0 mol/L 的盐酸溶液中的缓蚀性能；通过计算吸附热力学参数以及 X 射线光电子能谱（XPS）分析讨论了 CEF 的吸附行为和吸附类型。结果表明，盐酸浓度在 0.3 mol/L-1.0 mol/L 范围内，添加 50 ppm~ 500 ppm CEF 可显著降低 Q235 碳钢的腐蚀速率，缓蚀率最高可达 99%；对 AA2024-T3 的缓蚀性能稍弱，缓蚀率在 60~80%之间。盐酸为 0.1 mol/L 时，对两种材料的缓蚀效果均不佳。温度升高，缓蚀率降低。CEF 是一种混合型缓蚀剂，在金属表面的吸附遵循 Langmuir 等温吸附模型，吸附类型为物理吸附与化学吸附共存。CEF 在金属表面主要是通过静电引力以及—NH_2 中的孤对 N 原子与金属原子形成配位键，从而形成不溶性配合物覆盖在金属表面，达到缓蚀的作用。扫描电镜观察结果表明，CEF 还可以明显减少铝合金表面蚀坑的数量。

(2) 研究了无机药物酒石酸锑钾(ATP)在 NaCl 溶液中对 Q235 钢的缓蚀性能及缓蚀机理，同时对药物分子在金属表面的吸附模型和吸附热力学参数进行了计算。结果表明：酒石酸锑钾(ATP)在 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液中对 Q235 具有较好缓蚀性，在缓蚀剂浓度为 400 ppm 时，

最高缓蚀效率可达 63.5%。在 0.01 mol/L 的 NaCl+ 0.15 mol/L $NaHCO_3$ 中，随着缓蚀剂浓度升高，缓蚀效率先增大后减小，当浓度为 300ppm 时，最大缓蚀效率 95.6% 。ATP 分子在碳钢表面吸附遵循 Langmuir 等温吸附模型，物理吸附和化学吸附共同作用，是一种阴极型缓蚀剂。

（二）重要研究进展

1．通过研究影响亚稳态孔蚀电位 E_m 的各种因素，发现以不同电流标准测量得到的 E_m 值都服从正态分布，并与稳定孔蚀电位 E_b 之间存在线性关系，首次阐释了亚稳态孔蚀电位 E_m 值的意义：E_m 代表形成特定尺寸小孔所对应的电位，与选定的测量标准有关，而 E_b 值代表一个达到亚稳态小孔转变为稳定小孔对应的临界尺寸的小孔的形成；这两个电位分别对应于不同尺寸的小孔，因此有相同的本质。此外发现，对于研究的几种材料/溶液体系，亚稳态孔蚀电位 E_m 和孔蚀电位 E_b 之间都存在良好的线性关系，阐述了其本质：二者都与材料的钝化能力密切相关，因此类似于 E_b 电位，E_m 电位也可以作为评价材料小孔腐蚀敏感性的参数。该工作受到同行关注，2014 年以来已经被 SCI 他引 25 次，并应邀在两次全国性大会上发表了大会邀请报告：

[1] 亚稳态孔蚀电位 Em 的意义及其与材料钝化性能的关系，**2014 年全国腐蚀电化学学术交流会**，2014.7.23，哈尔滨

[2] 左禹，亚稳态孔蚀电位 Em 的测量与材料孔蚀敏感性评价，**2014 海洋材料腐蚀与防护大会**，2014.12.20，北京

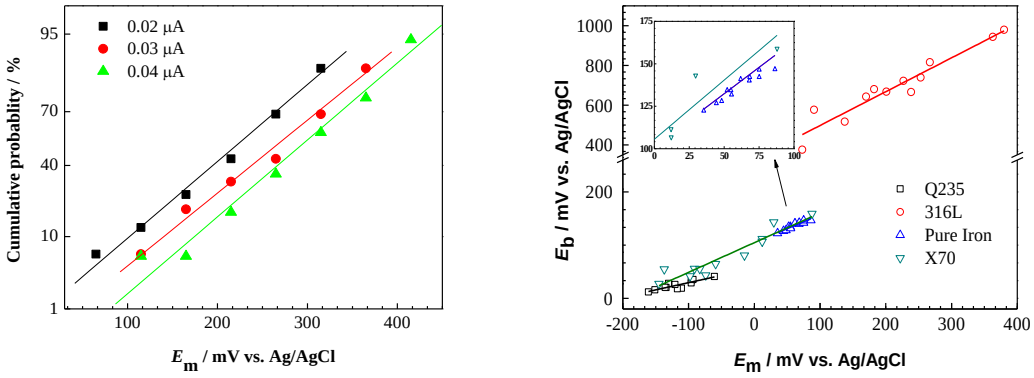

图 13 四种材料在试验溶液中测试得到的 E_m 和 E_b 值都符合良好的线性关系

2. 观察到 Q235 碳钢在 CO_2 + $NaNO_2$ 溶液中阳极极化条件下表面发生了晶间腐蚀现象，晶间腐蚀是 CO_2 和 $NaNO_2$ 共同作用的结果，NO_2^- 促进了晶粒表面的钝化，CO_2 诱导了晶界的溶解；利用扫描隧道显微镜测量了晶间腐蚀深度与激化电位的关系，晶间腐蚀主要发生在活化-钝化过渡区，随着外加阳极电位的正移，溶解的晶界深度逐渐增大；晶间腐蚀与 Si 和 Mn 两种元素的晶界成分偏析密切相关。该工作观察到碳钢的晶间腐蚀现象，并利用 STM 法测量了晶间腐蚀深度随极化电位的变化，未见前人有研究报道。

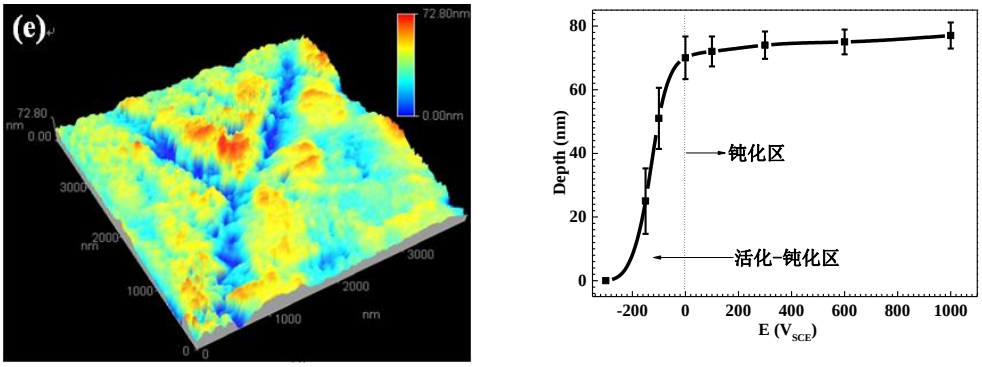

图 14 扫描隧道显微镜获得的晶界腐蚀图像以及晶间腐蚀深度随极化电位的变化

3．发现硫脲基咪唑啉缓蚀剂作用初期会导致 X70 钢的孔蚀电位降低，即该缓蚀剂作用初期可能促进局部腐蚀，其原因是在表面活性点优先吸附的硫脲单体影响了钝化膜的稳定性，降低了试样的耐孔蚀性能；延长浸泡时间后硫脲基咪唑啉在表面形成内层富硫脲、外层富咪唑啉的致密膜层，孔蚀电位恢复到原始值。

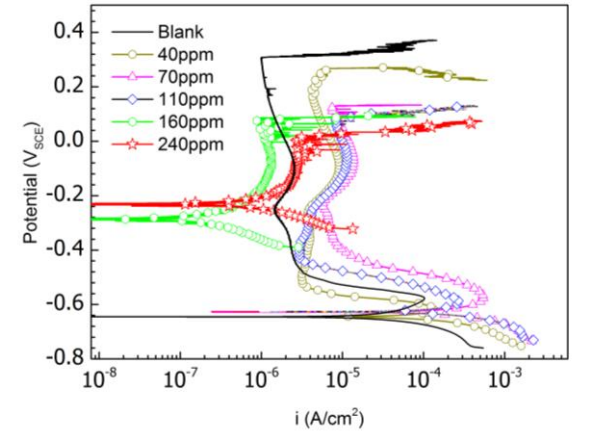

图 15 X70 钢在 $NaNO_2$+NaCl 溶液中添加不同浓度 TAI 的动电位极化曲线：浸泡 1h

4. 发现应变导致 Q235 碳钢在 0.2 mol•L^{-1} HCO_3^-+0.01 mol•L^{-1} NaCl 溶液中的孔蚀电位 E_b 升高；其原因是优于体系中存在 HCO_3^-，应变促进钢表面的阳极溶解，从而促进了 HCO_3^- 的优先吸附并反应形成 $Fe(HCO_3)_{ad}$ 等产物，而抑制了氯离子的吸附和破坏钝化膜的作用；随溶液中 HCO_3^-/Cl^-的比值降低，应变导致的 E_b 值变化逐渐减小直至消失。

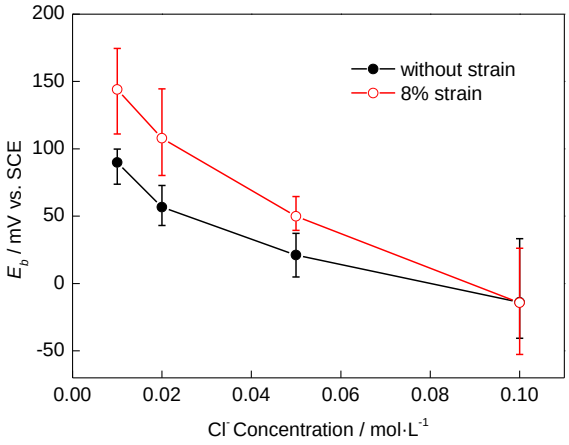

图 16 无应变和 8%应变下 Q235 碳钢在不同 Cl^- 浓度下的平均 E_b

5. 在 pH 12.6 模拟孔隙液中，浸泡初期碳钢表现为钝化-孔蚀行为，木质素磺酸钙(CLS)促进 Q235 钢的钝化并有效抑制小孔腐蚀；浸泡 24h 后碳钢钝化区显著变宽，而钝态电流密度升高，这时 CLS 能显著降低钝态电流密度； CLS 浓度为 0.001 mol/L 时缓蚀率达到 98.86%。显微红外光谱分析表明，在吸附早期阶段，CLS 优先吸附于表面局部腐蚀活性区域，这有利于 抑制腐蚀小孔的萌生与扩展。原因是：有机缓蚀剂在 Fe, Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 表面的相互作用能大小不同，按下列顺序递减： $Fe > Fe_3O_4 > Fe_2O_3$，$-OCH_3$ 基团 (木质素磺酸离子的一部分)与 Fe^{2+}的吸附比与 Fe^{3+}更稳定。

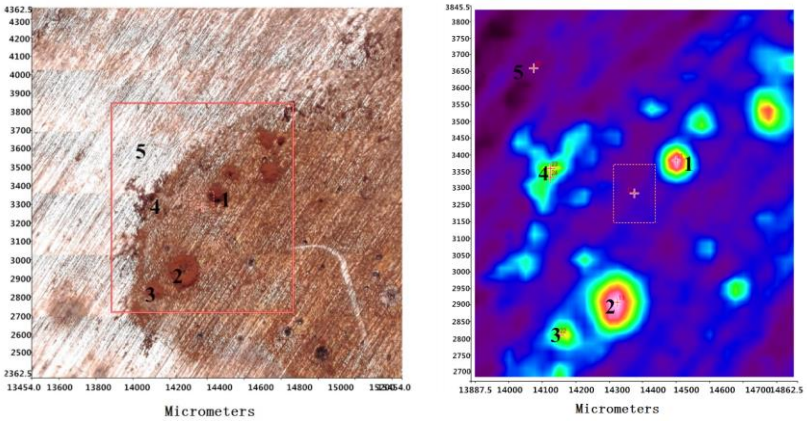

图 17 CLS 分子吸附初期的光学与显微红外图像

6. 初步归纳总结了缓蚀剂组分与金属钝化及局部腐蚀过程的几点作用规律：

(1) 缓蚀剂组分促进钝化的作用与活性元素促进腐蚀的作用相互影响，会产生不同的结果，例如：NaCl 溶液中加入 $CeCl_3$ 和 SDBS(十二烷基苯磺酸钠)，铝合金经历活化-钝化-去钝化的过程，$CeCl_3$ 和 SDBS 复配能有效抑制均匀腐蚀，但不能完全抑制由于富 Cu 夹杂相促进的小孔腐蚀；硫脲基咪唑啉低于临界量时，浸泡初期可促进 X70 钢的阳极溶解过程。

(2) 缓蚀剂组分可以与钝化膜或腐蚀产物交互作用形成复杂的多层保护膜，例如：硫脲基

咪唑啉/ $NaNO_2$+ NaCl 溶液/X70 钢；LaCl+SDBS/NaCl 溶液/2024 铝合金；CLS/混凝土孔隙液/碳钢等体系。

(3) 缓蚀剂的吸附形式影响腐蚀过程：优先吸附的硫脲单体促进小孔在碳钢表面的夹杂物处萌生；CLS 分子在局部腐蚀区域可以发生特性吸附，有利于抑制腐蚀区域扩展。

在第 10 届海峡两岸腐蚀与防护研讨会（2016.10.30，中国台北）上，应邀发表了大会邀请报告："缓蚀剂组分对金属钝化和局部腐蚀的作用"，会议代表约 300 人，本报告作为 4 篇大会报告之一，受到与会代表关注。

（三）国内外学术合作交流等情况

项目执行期间，与澳大利亚迪肯大学召开双边学术交流会 3 次，与法国波尔多大学召开双边学术交流会 1 次，在法国里昂大学召开多边学术交流会 1 次：

(1) 2013 年 8 月 3 日-10 日，北京化工大学左禹、唐聿明、赵旭辉、赵景茂四位老师访问澳大利亚迪肯大学新材料研究所、电子材料与腐蚀研究中心，并开展双边学术交流，双方共交流报告 10 篇；

(2) 2014 年 10 月 10 日-15 日，澳大利亚迪肯大学 Bruce Hinton 教授与 Mike Yongjun Tan 教授来北京化工大学访问并开展学术交流，双方共交流报告 6 篇；

(3) 2017 年 6 月 11 日-15 日，澳大利亚迪肯大学 Bruce Hinton 教授来北京化工大学进行访问与交流，召开双边交流会 1 次，双方共交流报告 11 篇；

(4) 2017 年 8 月 27-30，访问法国波尔多大学保罗.帕斯卡研究中心并进行学术交流，双方共交流报告 7 篇；

(5) 2017 年 8 月 31-9 月 2 日，访问法国里昂大学-国立应用科学院材料科学与工程实验室(INSA-Lyon MATEIS)并召开多边学术交流会 1 次，参会单位包括北京化工大学、法国里昂大学、清华大学和西南石油大学的多位老师，会上共交流学术报告 16 篇。

(6) 2017 年 9 月-12 月，作为本项目国际合作研究的一部分，北京化工大学博士生林冰赴迪肯大学开展短期研究，重点研究有机稀土缓蚀剂的缓蚀效应与作用机制。

(7) 项目执行期间，项目组成员先后参加了第 19 届国际腐蚀大会(2014.11-2-6，韩国济州岛)、第 20 届国际腐蚀大会(2017.9.2-6，布拉格)、第 17 届亚太腐蚀控制大会(2016.1.27-30，孟买)和第 4 届国际腐蚀工程大会（2016.8.4-6，北京）等国际学术会议，共交流论文 12 篇。

(8) 项目合作双方共同撰写期刊论文 2 篇，其中已发表 1 篇：

① Yu Zuo, Li Yang, Yongjun Tan, Jingmao Zhao, The effects of thioureido imidazoline inhibitor on the passivation and pitting corrosion of X70 steel in an acidic NaCl + $NaNO_2$ solution, **Corrosion Science, 120 (2017) 99-106**

② Bing Lin, Bruce Hinton, Yu Zuo, Yongjun Tan, The adsorptive and inhibitive effects of an organic rare earth salt on carbon steel, **to be submitted**

另有数篇论文澳大利亚合作方也做出了贡献，在致谢部分进行了说明。

值得指出的是，合作方迪肯大学在项目进展中发挥了重要的作用，Tan教授和Hinton教授

数次来访，作了多场与本项目密切相关的报告，包括：The Inhibiting Effects of Cerium Di-phenyl and Di-butyl Phosphate and Rare Earth Mercaptoacetate on the Corrosion and Stress Corrosion of Aluminium Alloys（联苯磷酸铈、二丁基磷酸铈及巯基乙酸稀土对铝合金腐蚀及应力腐蚀的抑制作用），The Inhibition of Corrosion and Hydrogen Embrittlement in SAE 4340 Steel with the Rare Earth Compound Lanthanum 4 Hydroxy Cinnamate（4羟基肉桂酸镧稀土化合物对SAE 4340钢腐蚀及氢脆的抑制），Exploring Defect Structures as Sites for Corrosion Initiation（作为腐蚀诱发点的缺陷结构的探测研究），Corrosion Inhibition of Steel in Aqueous Chloride Solution with Rare Earth 3-(4-methylbenzoyl)-propionic acid Compounds（甲基苯甲酰丙酸稀土化合物对钢在含氯化物溶液中的缓蚀性研究）等。特别是Hinton教授，作为国际著名的稀土缓蚀剂研究专家，同我校研究生进行了多次深入讨论，认真听取了相关的多名研究生的研究进展，并针对性地提出了很多中肯的意见和建议，参与的研究生都表示取得了很大的收获和启示。

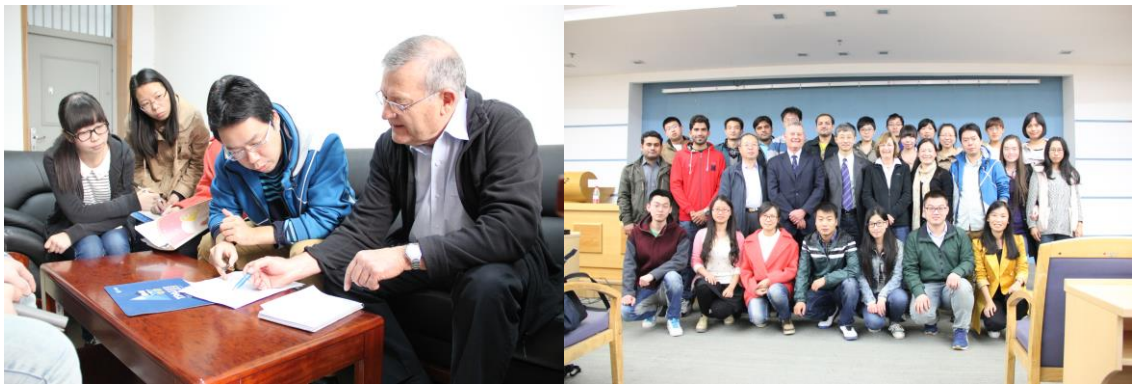

图 17. Hinton 教授与研究生讨论问题，及北京化工大学与迪肯大学合作双方合影

三、研究成果部分

（一）项目取得成果的总体情况。

项目执行期间，在国内外学术期刊上共发表学术论文 33 篇，其中 SCI 收录论文 20 篇。在各种国内外专业学术会议上发表学术报告 22 篇，其中包括全国性学术会议大会邀请报告 3 篇，国际会议分组邀请报告 2 篇。此外北京化工大学与合作单位澳大利亚迪肯大学举办了多次双边学术交流会议。

（二）人才培养情况。

项目执行期间共培养研究生 18 名，其中博士 3 名，硕士 15 名，已毕业博士 2 人，硕士 15 人，名单及论文题目见下表：

	姓名/类型	论文题目	毕业时间
1	周勇/博士	二氧化碳和亚硝酸盐共存环境中 Q235 钢的钝化和局部腐蚀研究	2015
2	王怡珊/博士	模拟混凝土孔隙液中几种有机缓蚀剂在碳钢表面吸附和缓蚀行为研究	2016
3	王佳妮/硕士	几种钢材小孔腐蚀早期电化学行为的研究	2013

4	王燕燕/硕士	小孔腐蚀早期电流波动规律研究	2013
5	牛犇/硕士	NO_2^-对模拟碳化混凝土孔隙液中 Q235 碳钢小孔腐蚀行为的影响	2014
6	王诗文/硕士	三种缓蚀剂对铝合金小孔腐蚀的缓蚀作用研究	2014
7	王芳/硕士	咪唑啉季铵盐对 Q235 碳钢孔蚀的影响研究	2014
8	林冰/硕士	碳钢和不锈钢在不同模拟混凝土孔隙液中的耐蚀性研究	2015
9	李阳恒/硕士	应力作用下缓蚀离子与 Cl^-离子竞争吸附对小孔腐蚀的影响	2015
10	杨莉/硕士	酸性氯化钠溶液中硫脲基咪唑啉缓蚀剂对 X70 钢孔蚀行为的影响	2015
11	周斌儿/硕士	稀土和有机缓蚀剂复配对铝合金的缓蚀作用研究	2015
12	刘旭霞/硕士	钼酸钠和三乙醇胺对 Q235 碳钢孔蚀行为影响的研究	2015
13	周云/硕士	钼酸钠和苯并三氮唑复配缓蚀剂对 Q235 碳钢的缓蚀作用	2016
14	王世芳/硕士	几种基于药物的缓蚀剂对碳钢的缓蚀作用	2016
15	李翠翠/硕士	两种无机缓蚀剂与 SDBS 复配对 304 不锈钢缓蚀作用的研究	2016
16	刘亚平/硕士	两种缓蚀剂及其复配对不同混凝土模拟孔隙液中碳钢腐蚀行为的影响	2016
17	赵钊/硕士	基于有机药物的环保型新型缓蚀剂的研究	2016
18	林冰/博士	几种缓蚀性组分在碳钢腐蚀小孔形核和生长过程的作用	2018

（三）研究成果清单和研究成果统计数据表

1. 共发表标注期刊论文 33 篇，其中国际期刊 21 篇（SCI 收录 20 篇），中文核心 12 篇：

[1] Yuming Tang, Yu Zuo*，Jiani Wang, Xuhui Zhao, The relationship between the metastable pitting potential and pitting potential for four materials in chloride solutions，**Corrosion Science, 80 (2014) 111–119（SCI）**

[2] Yong Zhou, Yu Zuo*, Intergranular Corrosion of Mild Steel in CO2 + NaNO2 Solution, **Electrochim. Acta，154(2015)157-165（SCI）**

[3] Yong Zhou, Yu Zuo*，The Passivation of Mild Steel in CO2 Saturated Solution Containing NO2-, **J. Electrochem. Soc., 162(1)(2015) C47-C54（SCI）**

[4] Yu Zuo*, Li Yang, Yongjun Tan, Jingmao Zhao, The effects of thioureido imidazoline inhibitor on the passivation and pitting corrosion of X70 steel in an acidic NaCl + NaNO2 solution, **Corrosion Science, 120 (2017) 99-106（SCI）**

[5] Yishan Wang, Yu Zuo*, A microscopic infrared imaging study on the characteristic adsorption of an organic inhibitor for carbon steel in SCP solution, **Corrosion Science, 118 (2017) 24–30（SCI）**

[6] Xingguo Feng, Xiangyu Lu, Yu Zuo, Da Chen，The passive behaviour of 304 stainless steels in simulated concrete pore solution under different deformation，**Corrosion Science, 82 (2014) 347-355（SCI）**

[7] Yong Zhou, Yu Zuo, The Inhibitive Mechanisms of Nitrite and Molybdate Anions on Initiation and Propagation of Pitting Corrosion for Mild Steel in Chloride Solution, **Applied Surface Science, 353 (2015) 924–932（SCI）**

[8] Biner Zhou, Yishan Wang, Yu Zuo, Evolution of the Corrosion Process of AA 2024-T3 in NaCl Solution with Sodium Dodecylbenzenesulfonate and Lanthanum Chloride Inhibitors, **Applied Surface Science, 357 (2015) 735-744（SCI）**

[9] Yishan Wang, Yu Zuo*, Xuhui Zhao, Shanshan Zha，The adsorption and inhibition effect of calcium lignosulfonate on Q235 carbon steel in simulated concrete pore solution, **Applied Surface Science，379 (2016) 98–110（SCI）**

[10] Yun Zhou, Yu Zuo*, The compounded inhibition of sodium molybdate and benzotriazole on pitting corrosion of Q235 steel in NaCl + NaHCO3 solution, **Materials Chemistry and Physics， 192(2017) 86-93（SCI）**

[11] Xingguo Feng, Xiangyu Lu, Yu Zuo, Da Chen，The influence of plastic deformation on the structure of passive films on carbon steel in simulated pore solution，**J. Brazilian Chemical Society，25(2)(2014) 372-379（SCI）**

[12] Yu Zuo, Shi-Wen Wang, Yu-Ming Tang, The Inhibition of Sodium Oleate for Pitting Corrosion of Aluminum Alloy 2024-T3 in 0.1 mol·L-1 NaCl Solution, **J. Brazilian Chemical Society，26(8)(2015) 1656-1663（SCI）**

[13] Y. Zhou, P. Zhang, Y. Zuo, D. Liu, F.A. Yan, The Structure and Composition of Corrosion Product Film and its Relation to Corrosion Rate for Carbon Steels in CO2 Saturated Solutions at Different Temperature, **J. Brazilian Chemical Society， 28(12)(2017) 2490-2499（SCI）**

[14] Pengfei Ju, Yu Zuo*, Junlei Tang, Yuming Tang，The corrosion behaviour of 316L stainless steel in PTA slurry，**Corrosion Engineering, Science and Technology，48(2013) 207-210（SCI）**

[15] Y.Tang, L.Niu, Y.Zuo, The Absorbing Effect of Calcined Layered Double hydroxide for Cl － in Simulated Concrete Pore Solutions，**J. Wuhan University of Technology-material science edition, 29(2)(2014) 278-283（SCI）**

[16] Xingguo Feng, Xiangyu Lu, Yu Zuo, Da Chen, Tensile Strength and Oxide Analysis of Carbon Steel in Concrete Exposed in Atmospheric Environment for 53 Years, **J. Wuhan University of Science and Technology, 30(4)(2015) 790-795（SCI）**

[17] Yuming Tang, Yuchao Dun, Yongfa Miao, Xuhui Zhao, Yu Zuo, Influence of the C-S-H amount on [Cl-]/[OH-] ratio of simulated concrete SPS and the corrosion susceptibility of steel, **J. Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 32(2017) 430-436（SCI）**

[18] Yishan Wang, Yu Zuo*, Adsorption and inhibition behavior of calcium lignosulfonate on steel in NaCl + Ca(OH)2 solutions with different pH values, **Int. J. Electrochem. Sci., 11 (2016) 6976 – 6992（SCI）**

[19] Yu Zuo, Biner Zhou, Yuming Tang, The Inhibition of Compounded Sodium Dodecylbenzenesulfonate and Cerium Chloride Inhibitors on AA 2024-T3 in Alkaline NaCl Solution, **Int. J. Electrochem. Sci., 12 (2017) 11137 -11149（SCI）**

[20] Shifang Wang, Yu Zuo, Yuming Tang, Xuhui Zhao, Yuan Lu，Corrosion Inhibition of Antimony Potassium Tartrate for Q235 Carbon Steel in NaCl Solution，**Int. J. Electrochem. Sci., 13 (2018) 842-851（SCI）**

[21] Yuming Tang, Yuchao Dun, Guodong Zhang, Xuhui Zhao, Yu Zuo*，Influence of carbon fiber on corrosion behavior of carbon steel in simulated concrete pore solutions**, Corrosion Science and Technology，16(4) (2017) 175-182**

[22] 石慧英，唐聿明，左禹，PO_4^{3-}对304不锈钢在氯离子水溶液中小孔腐蚀形核过程的影响，**中国腐蚀与防护学报**，33(1)(2013) 36-40

[23] 王燕燕，唐聿明，左禹，两次动电位极化中 316L 不锈钢孔蚀参数的变化，**北京化工大学学报**，41(1)(2014) 63-67

[24] 唐聿明，林冰，赵旭辉，左禹，粗糙度在 316L 不锈钢小孔初期生长过程中的作用，**腐蚀科学与防护技术**，26(6)(2014) 505-510

[25] 唐聿明，牛犇，林冰，赵旭辉，左禹，NO_2^-及其浓度对混凝土模拟孔隙液中碳钢早期孔蚀的作用，**腐蚀科学与防护技术**, 27(2)(2015) 123-128

[26] 赵旭辉，王芳，周勇，唐聿明，左禹，咪唑啉季铵盐对 A 3 碳钢在 $NaNO_2$＋NaCl 溶液中点蚀行为的影响，**腐蚀与防护**，36(2)(2015) 113-117

[27] 周勇，左禹，MoO_4^{2-}和NO_2^-对碳钢小孔腐蚀的协同抑制作用，**腐蚀科学与防护技术,** 27(4)(2015) 321-326

[28] 李阳恒，左禹，唐聿明，赵旭辉,应变作用下 Q235 碳钢在 NaHCO3+NaCl 溶液中的孔蚀行为，**中国腐蚀与防护学报**，36(3)(2016) 238-244

[29] 刘旭霞，左禹，唐聿明，钼酸钠和三乙醇胺对 Q235 碳钢小孔腐蚀的抑制作用，**腐蚀科学与防护技术,** 28(3)(2016) 215-220

[30] 林冰，王怡珊，王佳妮，左禹，唐聿明，碳钢在碱性溶液中的孔蚀电位与 HCO_3^-/Cl^-比值的关系研究，**腐蚀科学与防护技术**，28(2)(2016)135-138

[31] 唐聿明，王诗文，左禹，赵旭辉，Na2SnO3 对铝合金腐蚀的缓蚀作用，**表面技术**，45(3)(2016) 1-6

[32] 周勇，左禹，缓蚀性组分对金属小孔腐蚀的缓蚀作用与机制，**中国腐蚀与防护学报，**37(6)(2017)

[33] 石慧英，左禹，钨酸根离子对 304 不锈钢亚稳态与稳态孔蚀形核与生长的影响，**腐蚀科学与防护技术，**30(2)(2018)

另有 1 篇论文修改稿正在审稿中：

[34] Yishan Wang, Yu Zuo，Inhibitive Effect and Mechanism of Sodium Oleate on Pitting Corrosion of Carbon Steel in Simulated Concrete Pore Solution, **Concrete and Building Materials,** in revision（SCI 收录期刊）

2. 发表国内外学术会议论文 22 篇，其中：

全国性学术会议大会邀请报告 3 篇：

[1] 左禹，亚稳态孔蚀电位 Em 的意义及其与材料钝化性能的关系，**2014 年全国腐蚀电化学学术交流会大会邀请报告**，2014.7.23，哈尔滨

[2] 左禹，亚稳态孔蚀电位 Em 的测量与材料孔蚀敏感性评价，**2014 年全国海洋材料腐蚀大会邀请报告**，2014.12.20，北京

[3] 左禹，缓蚀剂组分对金属钝化和局部腐蚀的作用，**第 10 届海峡两岸腐蚀与防护研讨会大会邀请报告**, 2016.10.30，中国台北

国际会议分组邀请报告 2 篇：

[4] Yu Zuo，The Corrosion Process of AA 2024-T3 in NaCl Solution with SDBS and Cerium Chloride Inhibitors, **Invited lecture, 17th Asian and Pacific Corrosion Control Conference (17th APCCC)**, Jan. 27-30, 2016, Bombay, India

[5] Yu Zuo, Inhibition Behavior and Mechanism of Calcium Lignosulfonate on Steel in Simulated Concrete Pore Solution, **Keynote lecture, 4th International Corrosion Engineering Conference (4th ICEC)**, Aug. 9, 2016, Beijing

国际会议分组报告 10 篇：

[6] Yong Zhou, Yu Zuo，The Passivation of Mild Steel in CO2 Saturated Solution Containing NO_2^-, 19th International Corrosion Conference(19ICC)，Sep. 2-6, 2014，Jeju, South Korea

[7] Yong Zhou, Yu Zuo, Intergranular Corrosion of Mild Steel in CO_2 + $NaNO_2$ Solution, 19th International Corrosion Conference(19ICC), Sep. 2-6, 2014, Jeju, South Korea

[8] Yuming Tang, Yuchao Dun,Guodong Zhang, Xuhui Zhao, Yu Zuo, Influence of Carbon fiber on Corrosion Behavior of Carbon Steel in Simulated Concrete Pore Solution, 19th

International Corrosion Conference(19ICC), Sep. 2-6, 2014, Jeju, South Korea

[9] Yuming Tang, Bing Lin, Yuchao Dun, Xuhui Zhao, Yu Zuo, Study of corrosion behaviors of Q235 carbon steel and 304 SS in simulation concrete pore solutions, 1st International Conference on Applied Surface, July 27-30, 2015, Shanghai, China

[10] Yong Zhou, Yu Zuo, The Synergistic Inhibition of Nitrite and Molybdate Anions on Pitting Corrosion of Mild Steel in Chloride Solution, 17th Asian and Pacific Corrosion Control Conference (17th APCCC), Jan. 27-30, 2016, Bombay, India

[11] Bing Lin, Yuming Tang, Xhhui Zhao, Zuo Yu, Influence of HCO_3^-/CO_3^{2-} on the early stage of carbon steel pitting corrosion in simulated carbonated concrete solutions, The 17th Asian Pacific Corrosion Control Conference, January 27-30, 2016, Bombay, India.

[12] Yuming Tang, Zhao Zhao, Bing Lin, Xuhui Zhao, Yu Zuo, Corrosion Inhibition Performance and Mechanism of Cefotaxime Sodium on Q235 carbon steel and AA2024-T3 in HCl Solution, International Corrosion Engineering Conference (ICEC 2016), Aug. 8-11, 2016, Beijing

[13] Yishan Wang, Yu Zuo，Sodium Oleate as a Green Corrosion Inhibitor for Pitting Corrosion of Carbon Steel in Simulated Concrete Pore Solution, 20th International Corrosion Congress, Sep. 3-6, 2017, Prague

[14] Shifang Wang, Yu Zuo, Yuming Tang, Xuhui Zhao, Yuan Lu，Corrosion Inhibition of Antimony Potassium Tartrate for Q235 Carbon Steel in NaCl Solutions，20th International Corrosion Congress, Sep. 3-6, 2017, Prague

[15] Bing Lin, Yuming Tang, Xuhui Zhao, Yu Zuo，The Study on Relation Between Peak Current and Growth Rate of Metastable Pits on Stainless Steel and Carbon Steel，20th International Corrosion Congress, Sep. 3-6, 2017, Prague

全国会议分组报告 7 篇：

[16] 唐聿明，王佳妮，赵旭辉，左禹，四种钢在含 Cl^-溶液中孔蚀电位的关系研究，第七届全国腐蚀大会，2013 年 7 月 26-29 日，河南长垣

[17] 周勇，唐聿明，赵旭辉，左禹，NO_2^-对碳钢在 CO_2 水溶液中腐蚀电化学行为的影响，第七届全国腐蚀大会，2013 年 7 月 26-29 日，河南长垣

[18] 唐聿明，牛犇，林冰，赵旭辉，左禹，不同 NO_2^-浓度下$[NO_2^-]$与$[Cl^-]$比值对混凝土模拟孔隙液中碳钢孔蚀的影响，第九届海峡两岸材料腐蚀与防护研讨会，2014 年 10 月 8-14 日，湖北武汉

[19] 唐聿明，牛乐，赵旭辉，左禹，CLDH 对几种混凝土孔隙液中碳钢腐蚀行为的影响研究，海洋工程腐蚀与防护技术研讨会，2015 年 10 月 24-26 日，海南海口

[20] 左禹，杨莉，谭勇军, 酸性氯化钠溶液中硫脲基咪唑啉缓蚀剂对 X70 钢孔蚀行为的影响, 第八届全国腐蚀大会，2015.11.16, 福建厦门

[21] 左禹，王怡珊，木质素磺酸钙在 pH 值不同的 $Ca(OH)_2$+NaCl 溶液中对 Q235 碳钢的吸附与缓蚀行为, 第 10 届海峡两岸腐蚀与防护研讨会，2016.10.30，中国台北

[22] 张健，鞠鹏飞，唐聿明，王超立，赵旭辉，左禹，316L 不锈钢在高温稀硫酸/硫酸盐溶液中的腐蚀行为，第 10 届海峡两岸腐蚀与防护研讨会，2016.10.30，中国台北