

模拟海水环境中 8-羟基喹啉对 B10 铜合金的缓蚀行为研究

张先勇¹, 陆忠海², 刘杰², 李传鹏²

(1.西南技术工程研究所 国防科技工业自然环境试验研究中心, 重庆 400039;

2.烟台大学 化学化工学院, 山东 烟台 264005)

摘要: **目的** 研究模拟海水环境中 8-羟基喹啉 (8-HQ) 对 B10 铜合金的缓蚀行为。**方法** 采用动电位极化曲线、电化学阻抗谱 (EIS) 和失重法等手段, 研究不同浓度 8-HQ 在 1 mol/L NaCl 溶液中对铜合金的缓蚀效果, 并采用傅里叶变换红外光谱仪对铜合金表面的锈层成分进行分析。**结果** 中时, 其自腐蚀电流密度减小, 阻抗模值增大。随着 8-HQ 浓度的升高, 8-HQ 对铜合金的缓蚀效率表现出先升高、后下降的阶段特征。当铜合金浸泡在 10 mg/L 8-HQ 的 NaCl 溶液中时, 阻抗模值和缓蚀效率随着浸泡时间的延长总体表现出增大的趋势。同时, 对锈层的红外光谱分析进一步证明了 $\text{Cu}(\text{8-HQ})_2$ 的存在。**结论** 8-HQ 的存在减小了铜合金在 NaCl 溶液中的腐蚀速率, 这与 8-HQ 在铜合金表面形成了保护膜, 阻止氧从溶液中向阴极区域迁移有关。当 8-HQ 的质量浓度为 10 mg/L 时, 其对铜合金的缓蚀效果最佳, 并且该浓度下铜合金的耐腐蚀性能随着浸泡时间的延长持续上升。主要原因是 8-HQ 和 Cu^{2+} 形成的 $[\text{Cu}(\text{II})\text{HQ}]$ 络合膜与不断增厚的 CuCl_2 保护膜在铜合金表面产生协同作用, 从而抑制了电极的腐蚀反应。

关键词: 模拟海水; 8-羟基喹啉; 铜合金; 缓蚀行为; EIS

中图分类号: TG174.42

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2021)10-0069-07

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2021.10.012

Study on the Corrosion Inhibition Behavior of B10 Copper Alloy by 8-hydroxyquinoline in Simulated Seawater Environment

ZHANG Xian-yong¹, LU Zhong-hai², LIU Jie², LI Chuan-peng²

(1. Weathering Test and Research Center of Science Technology and Industry for National Defense, Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

ABSTRACT: This paper aims to study the corrosion inhibition behavior of 8-hydroxyquinoline (8-HQ) on B10 copper alloy in

收稿日期: 2021-05-19; 修订日期: 2021-06-18

Received: 2021-05-19; Revised: 2021-06-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51971192 & 51901096); 烟台市科技计划项目 (2019XDHZ086); 山东省重大科技创新项目 (2019JZZY010908)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51971192 & 51901096); Science and Technology Plan Project of Yantai City (2019XDHZ086); Major Scientific and Technological Innovation Project of Shandong Province (2019JZZY010908)

作者简介: 张先勇 (1970—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为环境分析与大气腐蚀性评估。

Biography: ZHANG Xian-yong (1970—), Male, Senior engineer, Research focus: environmental analysis and atmospheric corrosivity assessment.

通讯作者: 刘杰 (1983—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Corresponding author: LIU Jie (1983—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: marine corrosion and protection.

引文格式: 张先勇, 陆忠海, 刘杰, 等. 模拟海水环境中 8-羟基喹啉对 B10 铜合金的缓蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2021, 18(10): 069-076.

ZHANG Xian-yong, LU Zhong-hai, LIU Jie, et al. Study on the corrosion inhibition behavior of B10 copper alloy by 8-hydroxyquinoline in simulated seawater environment[J]. Equipment environmental engineering, 2021, 18(10): 069-076.

simulated seawater environment. The corrosion inhibition effect of different concentrations of 8-HQ in 1 mol/L NaCl solution on copper alloy was studied using potential polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and weight loss experiments. The composition of the rust layer on the surface of the copper alloy was analyzed by the Fourier Transform Infra-red spectrum analyzer (FT-IR). When copper alloy was immersed in NaCl solution with 8-HQ, its self-corrosion current density decreased and the impedance modulus value increased. With the increase of the concentration of 8-HQ, the corrosion inhibition efficiency of 8-HQ on copper alloy showed a stage characteristic of increasing first and then decreasing. When the copper alloy is immersed in 10 mg/L 8-HQ NaCl solution, the impedance modulus value and corrosion inhibition efficiency generally showed an increasing trend with the extension of the immersion time. Meanwhile, the presence of Cu(8-HQ)_2 was further proved by the infrared spectrum analysis of the rust layer. The corrosion rate of copper alloy in NaCl solution was reduced due to the presence of 8-HQ, which was related to the formation of a protective film on the surface of copper alloy by 8-HQ to prevent the migration of oxygen from the solution to the cathode region. When the concentration of 8-HQ was 10 mg/L, it had the best corrosion inhibition effect on copper alloy. And the corrosion resistance of the copper alloy at this concentration continued to increase with the extension of the immersion time, which was mainly attributed to the fact that the $[\text{Cu(II)HQ}]$ chelate film formed by 8-HQ and Cu^{2+} and the increasing thickness of CuCl_2 protective film produced a synergistic effect on the surface of the copper alloy, thereby inhibiting the corrosion reaction of the electrode.

KEY WORDS: simulated seawater; 8-hydroxyquinoline; copper alloy; corrosion inhibition behavior; EIS

铜合金由于具有较高的电极电位、较好的热传导性、良好的加工性以及便于开采和利用等优点,在微电子、军事及民用领域得到了普遍应用和发展^[1-7]。与一些常用的金属相比,铜合金具有相对优异的耐腐蚀性,但在许多环境(如潮湿环境以及含氯介质溶液)中,铜合金依然容易受到环境侵蚀^[8-10]。与电化学保护、涂层防护和氧化处理等腐蚀防护措施相比,添加缓蚀剂具有使用范围广、少量高效、操作简单、成本低、对金属基体腐蚀小等优势,因此添加合适的缓蚀剂已成为常见的防腐蚀措施之一。8-羟基喹啉(8-HQ)作为一种绿色、价廉的高效缓蚀剂,已在铜及铜合金的腐蚀防护中被广泛应用^[11]。张大全等^[12]采用失重法和电化学方法研究了苯并三氮唑(BTA)和8-HQ在3% NaCl溶液中对铜的缓蚀协同作用,发现8-HQ可以和 Cu^{2+} 形成 $[\text{Cu(II)HQ}]$ 络合膜,补充在 $[\text{Cu(I)BTA}]$ 膜的缺陷处,从而形成完整致密的保护膜,增强对铜的保护作用。贺甜等^[13]采用循环伏安曲线、极化曲线和交流阻抗谱研究了铜经2-巯基苯并噻唑(MBT)和8-HQ钝化处理后在3.5% NaCl溶液中的电化学行为。结果发现,MBT或8-HQ在铜表面形成的络合物膜能明显改善铜在3.5% NaCl溶液中的耐蚀能力,而8-HQ与MBT之间由于协同作用,经8-HQ与MBT复配液处理后,电荷转移电阻显著增大,铜的耐蚀能力进一步提高。Cicileo等^[14]研究了8-HQ在中性NaCl水溶液中对铜的腐蚀抑制作用,对Cu表面进行了XPS、FTIRS和SEM-EDX等测试分析,并评估了其相对抑制效率。结果表明,铜表面被保护膜覆盖,该保护膜由 Cu(II) -抑制剂配合物聚合物层形成。目前,大多数研究主要集中于酸性介质中8-HQ对铜合金的缓蚀作用,而关于中性介质中8-HQ对铜合金的缓蚀行为研究较少,其缓蚀机理需要进一步研究。

文中以8-HQ和B10铜合金为研究对象,研究了不同浓度8-HQ在1 mol/L NaCl溶液中对铜合金的缓蚀效果,以获得对铜合金的最佳缓蚀剂浓度。同时,探究最佳缓蚀剂浓度下8-HQ对铜合金在1 mol/L NaCl溶液中的作用时效,并分析了铜合金表面的锈层成分。

1 实验

1.1 样品制备

本实验所使用的试样为B10铜合金。将铜板试样一侧用铜导线焊接引出,用AB胶水对焊接部分的四周进行涂封,其余暴露的部分浸泡在电解质溶液中。经测量,该区域四周的总面积为 31.26 cm^2 ,如图1所示。电极工作面分别用400#、800#水磨砂纸逐级打磨,然后依次用去离子水清洗、无水乙醇脱脂,再用吹风机吹干备用。B10铜合金的化学成分见表1。



图1 B10铜合金试样照片

Fig.1 Photo of B10 copper alloy samples

表 1 B10 铜合金的化学组成
Tab.1 Chemical composition of B10 copper alloy

元素	Ni+Co	Fe	Pb	C	Cu
质量分数/%	9.5~10.5	≤0.20	≤0.01	≤0.03	≥89.5

1.2 腐蚀溶液配制

腐蚀溶液共分为 5 组，各组溶液组成见表 2。

表 2 不同浓度 8-HQ 的腐蚀溶液
Tab.2 Corrosion solutions with different concentrations of 8-HQ

编号	缓蚀剂质量浓度 (mg·L ⁻¹)	腐蚀溶液的组成
Blank	0	1 mol/L NaCl
1	5	1 mol/L NaCl+5 mg/L 8-HQ
2	10	1 mol/L NaCl+10 mg/L 8-HQ
3	50	1 mol/L NaCl+50 mg/L 8-HQ
4	100	1 mol/L NaCl+100 mg/L 8-HQ

1.3 电化学测试

将铜合金试样浸泡于腐蚀溶液(恒温水浴 25 ℃) 30 min 后，采用 CS310 电化学测试系统进行 EIS 测试，正弦波信号幅值为 5 mV，测试频率范围是 10⁵~10⁻² Hz。电化学测试采用经典的三电极体系，辅助电极为直径 5 mm 铂铌丝，饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极，裸露的 B10 铜合金为工作电极。采用 ZSimpWin 3.60 对 EIS 数据进行处理。在动电位极化曲线测量时，扫描速度为 1 mV/s，扫描范围为-0.3~0.3 V (相对于开路电位)。

1.4 失重实验

将配制好的腐蚀溶液分别倒入 250 mL 烧杯中，每组溶液中放置 3 个平行样。将处理好的 B10 铜合金试样称量并标记后，分别浸入烧杯中，浸入时试样上端距离液面不小于 5 cm，浸泡的工作面积为 38.70 cm²，然后将烧杯放置在 25 ℃的恒温水浴锅中。浸泡 72 h 后，将铜合金试样取出除锈，先用硬毛刷刷掉疏松的锈层，然后用除锈液 (由 100 mL 1 : 1 的 HCl+5 g 1,3-二丁基硫脲按配制而成) 浸泡 5 min，除去内锈层。将铜合金用蒸馏水和无水乙醇清洗干净，放入干燥器中干燥 24 h 后，称量。

1.5 红外光谱分析

采用 Frontier 型 (PerkinElmer, 美国) 傅里叶变换红外光谱仪对铜合金锈层进行红外光谱 (FT-IR) 测试，其扫描范围为 450~4000 cm⁻¹，设定扫描次数为 32 次，实际分辨率为 4 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 不同浓度 8-HQ 对铜合金的缓蚀效果分析

2.1.1 极化曲线分析

铜合金在添加不同浓度 8-HQ 的 1 mol/L NaCl 溶液中的极化曲线如图 2 所示。由图 2 可知，与空白组相比，添加 8-HQ 后，铜合金的阴极极化电流变小，阳极极化电流增大，腐蚀电流下降，腐蚀电位负移。极化曲线拟合结果见表 3，其中，*J* 为腐蚀电流密度，*E* 为腐蚀电位，*b_a* 和 *b_c* 分别为腐蚀的阳、阴极塔菲尔斜率，*η* 为缓蚀效率，可按式 (1) 进行计算^[15]：

$$\eta = \frac{J_0 - J}{J_0} \times 100\%$$
 (1)

式中：*J₀* 和 *J* 分别为铜合金在空白溶液和添加有缓蚀剂的溶液中的腐蚀电流密度。

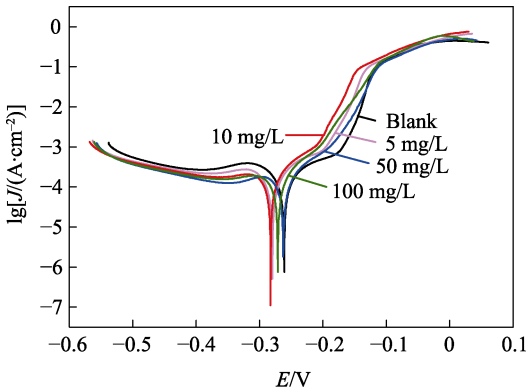


图 2 铜合金在添加不同浓度 8-HQ 的 1 mol/L NaCl 溶液中的极化曲线
Fig.2 Polarization curves of copper alloy in 1 mol/L NaCl solution with different concentrations of 8-HQ

表 3 极化曲线拟合结果
Tab.3 Fitting results of polarization curve

缓蚀剂质量浓度/(mg·L ⁻¹)	<i>J</i> /(μA·cm ⁻²)	<i>E</i> /mV	<i>b_a</i> /mV	<i>b_c</i> /mV	<i>η</i> /%
Blank	26.880	-261.15	15.388	-16.522	
5	22.163	-279.45	10.853	-11.967	21.28
10	19.556	-280.33	12.026	-11.381	37.45
50	24.833	-263.08	15.548	-14.074	8.24
100	26.324	-271.43	17.611	-17.932	2.11

由表 3 可知，与空白组相比，添加 8-HQ 后，铜合金的电位均发生负移，腐蚀电流下降，因此可以认为，8-HQ 属于适度的“阴极型缓蚀剂”^[12,16]。同时，与空白组相比，阴极塔菲尔斜率比阳极下降更明显，这说明该缓蚀剂对阴极反应的抑制作用较强。随着缓蚀剂浓度的增加，铜合金的腐蚀电流先减小、后增加，腐蚀电位先负移、后正移，缓蚀效率先增加、后下降。

在质量浓度为 10 mg/L 时, 缓蚀效率最高, 达到 37.45%。可以推测, 适量的 8-HQ 可以和 Cu^{2+} 形成 $[\text{Cu}(\text{II})\text{HQ}]$ 络合膜, 吸附在铜的表面, 形成一层保护膜, 抑制氧从本体溶液中向阴极移动, 从而抑制铜的进一步腐蚀。同时, 研究者们发现, 在金属腐蚀过程中, 8-HQ 可以与金属离子螯合(如 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 等), 形成金属螯合物^[17-18], 进一步保护金属基底, 反应方程式如图 3 所示。

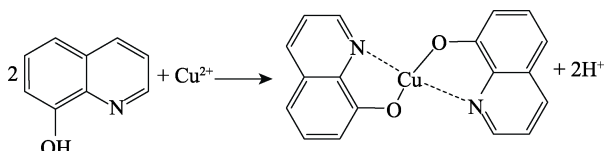
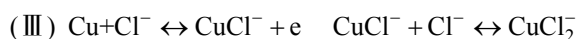
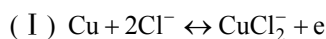


图 3 Cu^{2+} 与 8-HQ 螯合形成 $\text{Cu}(\text{8-HQ})_2$ 的反应方程式
Fig.3 The reaction equation of Cu^{2+} chelating with 8-HQ to form $\text{Cu}(\text{8-HQ})_2$

2.1.2 电化学阻抗谱分析

图 4 为铜合金在添加不同浓度 8-HQ 的 1 mol/L NaCl 溶液中的 Nyquist 图和 Bode 图。由图 4a 可知, 未添加缓蚀剂 8-HQ 时, Nyquist 图在高频区表现出一个单容抗弧, 在低频区表现出一条偏离 45° 的扩散尾。可采用图 5a 中的等效电路进行拟合, 其中 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, CPE_{dl} 为双电层电容, W 为 Warburg 阻抗。此外, 拟合后的相关参数见表 4。与高频端所对应的时间常数来自于双电层电容和电荷转移电阻的贡献, 而低频端中 Warburg 阻抗的出现与 CuCl_2 的扩散有关^[19]。在 Cl^- 存在的条件下, 铜的阳极溶解可能存在以下 3 种反应情况^[20-24]:



反应 (I) 和 (III) 显示了从 Cu 直接形成 CuCl_2^- , 而反应 II 是首先将 Cu 氧化为 Cu^+ , 然后与 Cl^- 反应形成 CuCl_2^- 的过程。而铜在中性 NaCl 溶液中的阴极还原反应为: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$ 。

添加缓蚀剂 8-HQ 后, 各组溶液的 Nyquist 图均由一个单容抗弧和一条偏离 45° 的扩散尾组成, 均可采用图 5b 中的等效电路进行拟合, 其中, R_f 为膜电阻, CPE_f 为膜电容。同时, 由图 4b 可知, 添加缓蚀剂的铜合金的阻抗模值均大于未添加缓蚀剂的阻抗模值, 这说明添加缓蚀剂对铜合金具有一定缓释作用。随着缓蚀剂浓度的增加, 容抗弧半径表现为先上升、后下降的趋势。当缓蚀剂浓度为 10 mg/L 时, 铜合金的容抗弧半径最大, 对应的阻抗模值最大, 该浓度下 8-HQ 在铜合金表面的吸附作用最强, 缓蚀效果最好, 这与极化曲线分析结果一致。此外, 缓蚀剂的缓蚀效率可采用式 (2) 计算^[25-26]:

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

式中: R_{ct}^0 为空白溶液的电荷转移电阻; R_{ct} 为添加缓蚀剂时的电荷转移电阻。由表 4 可知, 缓蚀剂的

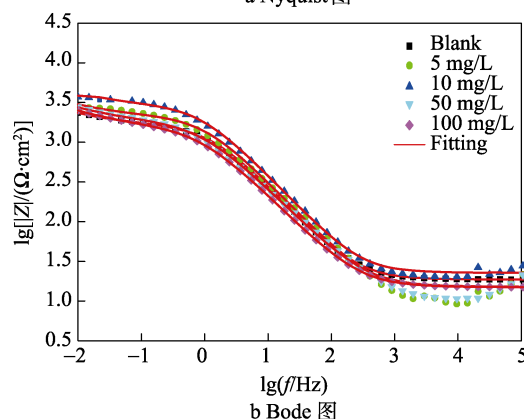
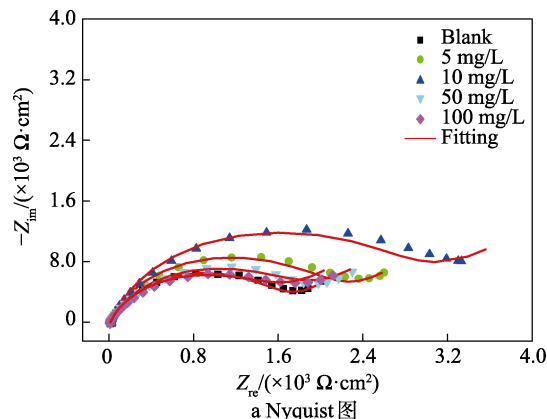


图 4 铜合金在添加不同浓度 8-HQ 的 1 mol/L NaCl 溶液中的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig.4 Nyquist plot (a) and Bode plot (b) of copper alloy in 1 mol/L NaCl solution with different concentrations of 8-HQ

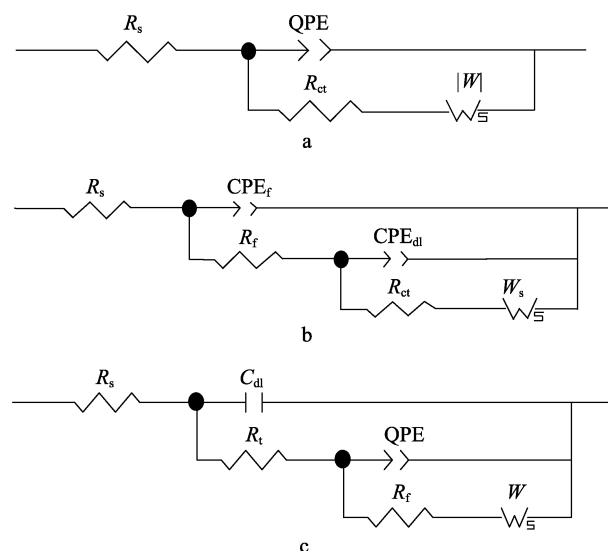


图 5 铜合金在添加不同浓度 8-HQ 的 1 mol/L NaCl 溶液中的等效电路

Fig.5 Equivalent circuit diagram of copper alloy in 1 mol/L NaCl solution with different concentrations of 8-HQ

表 4 铜在添加不同缓蚀剂浓度的 1 mol/L 的 NaCl 溶液中 EIS 曲线的拟合参数与缓释效率
Tab.4 The fitting parameters of the EIS curve and corrosion inhibition efficiency of copper alloy in 1 mol/L NaCl solution with different concentrations of 8-HQ

缓蚀剂质量浓度/(mg·L ⁻¹)	R_s/Ω	$CPE_f/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$R_{ct}/(k\Omega \cdot cm^2)$	$CPE_{dl}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$R_f/(k\Omega \cdot cm^2)$	$W/(\times 10^{-3})$	$\eta/\%$
0	19.17		232.2	34.12		3.529	—
5	23.59	29.71	332.0	58.74	1575	2.636	30.06
10	15.21	27.14	582.8	49.24	2126	2.892	60.16
50	15.63	32.26	282.0	58.74	1293	2.600	17.66
100	15.25	31.59	245.7	105.5	1109	2.796	5.49

缓蚀效率随着缓蚀剂浓度的增加表现出先增大、后减小的趋势。当缓蚀剂质量浓度为 10 mg/L 时， R_{ct} 和 R_f 最大，缓释效率最高，达到了 60.16%。这说明该浓度的 8-HQ 形成了具有保护性的吸附膜，最大程度地减少了铜表面的活性分子，抑制了电极表面的腐蚀，缓蚀效果最好。

2.1.3 失重法

在失重实验中，一般用平均腐蚀深度 B (mm/a) 来表示金属的腐蚀速率，可按式 (3) 进行计算。

$$B = 8.64 \times 10^{-4} \times \frac{m_1 - m_2}{At\rho} \tag{3}$$

式中： m_1 和 m_2 分别为腐蚀前后试样的质量，g； A 为试样暴露的表面积，cm²； t 为实验周期，h； ρ 为试样的密度，g/cm³。

缓蚀剂的缓蚀效率 η 可按式 (4) 进行计算。其中， B_0 、 B 分别表示空白溶液和添加有缓蚀剂的溶液中试样的腐蚀速率。

$$\eta = \frac{B_0 - B}{B_0} \times 100\% \tag{4}$$

铜合金在添加不同浓度 8-HQ 的 1 mol/L NaCl 溶液中浸泡 72 h 后的腐蚀速率和缓释效率见表 5。由表 5 可知，铜合金在 NaCl 溶液中的腐蚀速率随着缓蚀剂浓度的增加先减小、后增加，缓蚀效率先增加、后减小。当 8-HQ 的质量浓度为 10 mg/L 时，缓蚀效果最好。这与极化曲线和电化学阻抗谱的分析结果一致，进一步说明了适量的 8-HQ 可以抑制铜合金在 NaCl 溶液中的腐蚀。

表 5 铜合金在不同浓度 8-HQ 溶液中浸泡 72 h 后的腐蚀速率和缓蚀效率

Tab.5 Corrosion rate and inhibition efficiency of copper alloys immersed in 8-HQ solutions of different concentrations for 72 h

溶液中 8-HQ 的质量浓度/(mg·L ⁻¹)	$B/(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$	$\eta/\%$
Blank	0.003 23	—
5	0.002 51	22.22
10	0.002 03	37.04
50	0.003 00	7.41
100	0.003 11	3.7

2.2 8-HQ 作用时效研究

图 6 为铜合金在添加 10 mg/L 8-HQ 的 NaCl 溶液中浸泡不同时间后的 Nyquist 图。由图 6 可知，未添加缓蚀剂时，铜合金的 Nyquist 图由一个高频单容抗弧和一个低频扩散尾构成，可采用图 5a 中的等效电路进行拟合，拟合数据见表 6。对应的阻抗模值为 $2.69 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (见图 7a)，并且 Bode 图相位角在测试区间内只有一个最大值，表现为一个时间常数特征，见图 7b。当添加 10 mg/L 8-HQ 缓蚀剂后，在浸泡前 72 h，对应的 Nyquist 图在高频区均表现出一个单容抗弧，在低频区均表现出一条偏离 45° 的扩散尾。相位角在测试范围内均表现为两个极大值，显示两个时间常数特征。此阶段均可采用图 5b 的等效电路进行拟合。浸泡 96 h 后，膜电阻较小，电极表面粗糙，电流分布不均匀，产生了弥散效应^[26]，并且相位角在测试范围内均表现为两个极大值，显示两个时间常数特征。而此阶段均可采用图 5c 所示的等效电路模型进行拟合，可得到较好的拟合结果。同时，添加 10 mg/L 8-HQ 缓蚀剂后，铜合金在浸泡 120 h 内的阻抗模值均高于未添加缓蚀剂的阻抗模值，说明缓蚀剂的添加对铜合金具有一定缓释作用，并且随着浸泡时间的延长，阻抗模值总体增大。

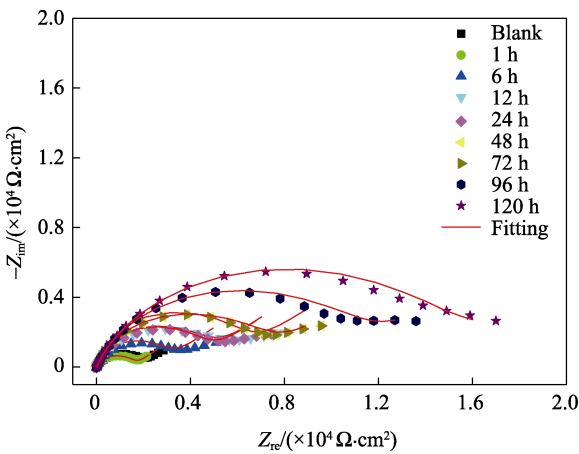


图 6 铜合金在 10 mg/L 8-HQ 的 NaCl 溶液中浸泡不同时间后的 Nyquist 图
Fig.6 Nyquist plot of copper alloy after immersed in 10 mg/L 8-HQ NaCl solution for different time

表6 B10铜合金在10 mg/L 8-HQ的NaCl溶液中浸泡不同时间后EIS曲线的拟合参数
Tab.6 Fitting parameters of the EIS curve of B10 copper alloy after immersed in NaCl solution with 10 mg/L 8-HQ for different times

Immersion time/h	R_s/Ω	$CPE_f/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$R_{ct}/(k\Omega \cdot cm^2)$	$CPE_{dl}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$Y_{0Q2}(\times 10^{-5} \Omega^{-s-n})$	N_{Q2}	$R_f/(k\Omega \cdot cm^2)$	$W/(\times 10^{-3})$	$\eta/\%$
Blank	19.17	—	160.9	105.5	—	—	—	3.529	—
1	15.47	34.23	324.4	66.96	—	—	1.307	2.467	50.40
6	15.88	31.22	458.7	39.54	—	—	2.426	1.303	64.92
12	17.79	31.21	522.6	33.9	—	—	3.923	1.033	69.21
24	15.7	31.25	589.9	29.60	—	—	3.805	1.114	72.72
48	20.49	24.58	511.9	25.17	—	—	5.438	0.939	68.56
72	19.91	20.99	232.2	23.69	—	—	7.208	1.453	30.71
96	16.68	12.41	1 526	—	4.538	7.426	11.48	1.545	89.45
120	16.38	10.49	15 510	—	4.68	7.176	15.77	2.352	98.96

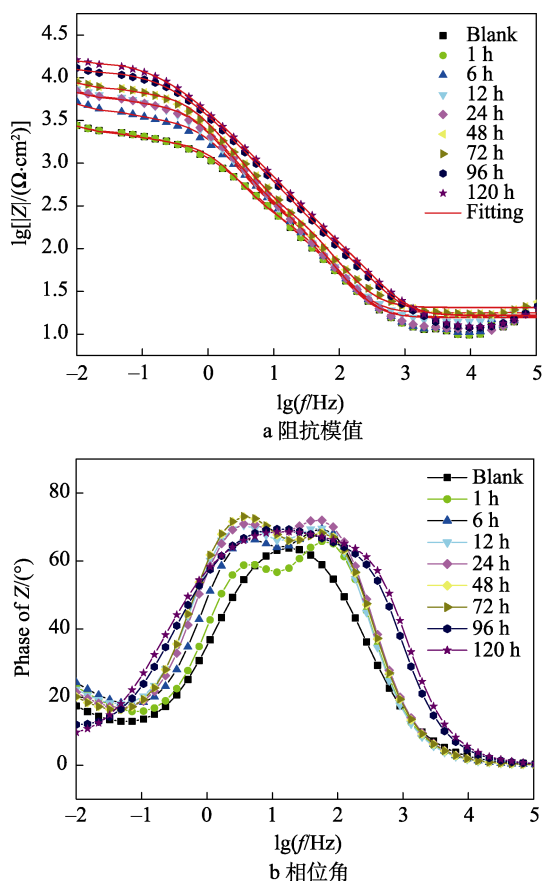


图7 铜合金在10 mg/L 8-HQ的NaCl溶液中浸泡不同时间后的Bode图

Fig.7 Bode plot of copper alloy after immersed in NaCl solution with 10 mg/L 8-HQ for different time: a) impedance modulus; b) phase angle

由表6可知,随着浸泡时间的延长, R_{ct} 和 R_f 总体升高, CPE_{dl} 不断减小,缓蚀效率虽有波动,但总体趋势是增大的。在浸泡120 h后,8-HQ对B10铜合金的缓蚀效果仍在提升,这可能是由于8-HQ和 Cu^{2+} 形成的 $[Cu(II)HQ]$ 络合膜与不断增厚的 $CuCl_2$ 保护膜产生协同作用,二者吸附在铜合金电极表面,从而抑制了电极表面的腐蚀反应。

2.3 红外光谱分析

图8为铜合金在10 mg/L 8-HQ的NaCl溶液中浸泡120 h后锈层的红外光谱图。在该谱图中, 3049 cm^{-1} 和 1224 cm^{-1} 处的特征峰分别对应于O—H伸缩振动和O—H弯曲振动^[18]。 1579 cm^{-1} 处的峰是C=N伸缩振动引起的,在 1501 cm^{-1} 和 1470 cm^{-1} 处观察到的特征峰对应于芳族C=C的弯曲振动, 1381 cm^{-1} 和 1274 cm^{-1} 处分别归因于芳族胺的面内弯曲振动和变形振动^[11,27]。 1100 cm^{-1} 处的峰归因于C—O的伸缩振动, 828 cm^{-1} 和 751 cm^{-1} 处的谱带代表芳族C—H键的伸缩振动^[28]。在锈层的红外光谱中,发现O—H伸缩振动和O—H弯曲振动的吸收峰随着 C_{8-OH} 上H原子的去质子化而消失,并且在 1274 、 1579 、 1093 cm^{-1} 的特征峰则分别移到 1327 、 1577 、 1114 cm^{-1} ,这表明8-HQ与 Cu^{2+} 的配位是通过亚胺基的N原子和 C_{8-OH} 基团的氧原子发生的^[18,29]。此外,结合图3所示的反应能更好地理解锈层 $Cu(8-HQ)_2$ 和8-HQ的FT-IR光谱之间的差异。上述的分析结果表明,8-HQ

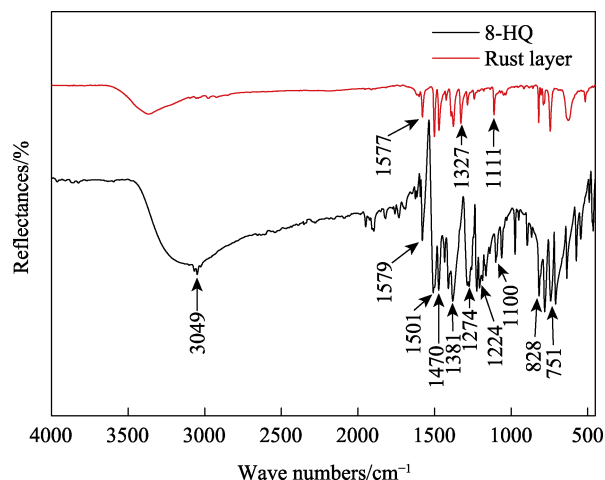


图8 铜合金在10 mg/L 8-HQ的NaCl溶液中浸泡120 h后锈层的FT-IR光谱

Fig. 8 FT-IR spectrum of the rust layer of copper alloy after immersed in NaCl solution with 10 mg/L 8-HQ for 120 h

可以和 Cu^{2+} 形成 $[\text{Cu}(\text{II})\text{HQ}]$ 络合膜, 吸附在铜的表面, 形成一层保护膜, 减少了铜表面的活性分子, 抑制了铜表面的进一步腐蚀。

3 结论

1) 当 B10 铜合金浸泡在添加有 8-HQ 的 NaCl 溶液中时, 其自腐蚀电流密度减小, 阻抗模值增大。这表明 8-HQ 减小了 B10 铜合金在 NaCl 溶液中的腐蚀速率, 这与 8-HQ 在铜合金表面形成了保护膜, 阻止氧从溶液中向阴极区域迁移有关。

2) 随着 8-HQ 浓度的升高, 缓蚀效率表现出先升高、后下降的阶段特征。当 8-HQ 的质量浓度为 10 mg/L 时, 其对铜合金的缓蚀效果最佳。

3) 当铜合金浸泡在 10 mg/L 8-HQ 的 NaCl 溶液中时, 其耐腐蚀性能持续上升。主要原因是 8-HQ 和 Cu^{2+} 形成的 $[\text{Cu}(\text{II})\text{HQ}]$ 络合膜与不断增厚的 CuCl_2 保护膜产生协同作用, 二者吸附在铜合金表面, 从而抑制了电极的腐蚀反应。

参考文献:

- [1] QIN Ting ting, LI Jun, LUO Hong qun, et al. Corrosion inhibition of copper by 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole monolayer in acidic solution[J]. Corrosion science, 2011, 53(3): 1072-1078.
- [2] JAFARI A H, HOSSEINI S M A, JAMALIZADEH E. Investigation of smart nanocapsules containing inhibitors for corrosion protection of copper[J]. Electrochimica acta, 2010, 55(28): 9004-9009.
- [3] QIANG Yu-jie, ZHANG Sheng-tao, GUO Lei, et al. Experimental and theoretical studies of four allyl imidazolium-based ionic liquids as green inhibitors for copper corrosion in sulfuric acid[J]. Corrosion science, 2017, 119: 68-78.
- [4] MOUSAVI M, BAGHGOLI T. Application of interaction energy in quantitative structure-inhibition relationship study of some benzenethiol derivatives on copper corrosion[J]. Corrosion science, 2016, 105: 170-176.
- [5] WANG Peng, LIANG Cheng-hao, WU Bo, et al. Protection of copper corrosion by modification of dodecanethiol self-assembled monolayers prepared in aqueous micellar solution[J]. Electrochimica acta, 2010, 55(3): 878-883.
- [6] 吴恒, 董彩常, 丁国清, 等. 铜合金在一级反渗透海水中的耐蚀性对比研究[J]. 装备环境工程, 2020, 17(6): 72-80.
- [7] WU Heng, DONG Cai-chang, DING Guo-qing, et al. Corrosion resistance of three kinds of copper alloys in first-class reverse osmosis seawater[J]. Equipment environmental engineering, 2020, 17(6): 72-80.
- [7] 王泗环, 郁大照, 王腾. H62 铜合金镀金接触件镀层破损条件下的腐蚀仿真[J]. 装备环境工程, 2019, 16(12): 7-13.
- [8] WANG Si-huan, YU Da-zhao, WANG Teng. Corrosion simulation of damaged coating of H62 copper alloy gold-plated contact[J]. Equipment environmental engineering, 2019, 16(12): 7-13.
- [8] LEE H P, NOBE K. Kinetics and mechanisms of Cu electrodisolution in chloride media[J]. Journal of the electrochemical society, 1986, 133(10): 2035-2043.
- [9] NÚÑEZ L, REGUERA E, CORVO F, et al. Corrosion of copper in seawater and its aerosols in a tropical island[J]. Corrosion science, 2005, 47(2): 461-484.
- [10] STRANDBERG H, JOHANSSON L G. Some aspects of the atmospheric corrosion of copper in the presence of sodium chloride[J]. Journal of the electrochemical society, 1998, 145(4): 1093-1100.
- [11] 范娟娟. 聚多巴胺/8-羟基喹啉等复合涂层构建及其自修复金属防腐性能的探究[D]. 上海: 上海师范大学, 2019.
- [11] FAN Juan-juan. Construction of polydopamine/8-hydroxyquinoline and other composite coatings and the exploration of their self-repairing metal anti-corrosion properties[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2019.
- [12] 张大全, 高立新. 苯并三氮唑和 8-羟基喹啉对铜缓蚀作用的研究[J]. 材料保护, 2002, 35(4): 10-11.
- [12] ZHANG Da-quan, GAO Li-xin. Corrosion inhibition of benzotriazole and 8-hydroxyquinoline for copper in 3% NaCl solution[J]. Materials protection, 2002, 35(4): 10-11.
- [13] 贺甜, 谭澄宇, 唐娟, 等. 铜经 MBT 和 HQ 钝化处理后在 3.5%NaCl 溶液中的电化学行为[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5): 1388-1395.
- [13] HE Tian, TAN Cheng-yu, TANG Juan, et al. Electrochemical behavior of copper passivated by MBT and HQ in 3.5%NaCl solution[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2013, 23(5): 1388-1395.
- [14] CICILEO G P, ROSALES B M, VARELA F E, et al. Inhibitory action of 8-hydroxyquinoline on the copper corrosion process[J]. Corrosion science, 1998, 40(11): 1915-1926.
- [15] SOLMAZ R, KARDAŞ G, YAZC B, et al. Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2008, 312(1): 7-17.
- [16] 张大全, 高立新, 周国定, 等. 苯并三唑和 8-羟基喹啉对铜的缓蚀协同作用[J]. 物理化学学报, 2002, 18(1): 74-78.
- [16] ZHANG Da-quan, GAO Li-xin, ZHOU Guo-ding, et al. Synergistic effects of benzotriazole and 8-hydroxyquinoline combined inhibitors on copper corrosion[J]. Acta physico-chimica sinica, 2002, 18(1): 74-78.
- [17] SNIHIROVA D, LAMAKA S V, CARDOSO M M, et al. pH-sensitive polymeric particles with increased inhibitor-loading capacity as smart additives for corrosion protective coatings for AA2024[J]. Electrochimica acta,

- 2014, 145: 123-131.
- [18] ZHANG Kai-yue, WANG Li-da, LIU Gui-chang. Copper(II) 8-hydroxyquinolate 3D network film with corrosion inhibitor embedded for self-healing corrosion protection[J]. Corrosion science, 2013, 75: 38-46.
- [19] BABOURI L, BELMOKRE K, ABDELOUAS A, et al. The inhibitive effect of cerium carbonate on the corrosion of brass in 3% NaCl solution[J]. International journal of electrochemical science, 2015, 10(9): 7818-7832.
- [20] LIAO Xiao-ning, CAO Fa-he, ZHENG Li-yun, et al. Corrosion behaviour of copper under chloride-containing thin electrolyte layer[J]. Corrosion science, 2011, 53(10): 3289-3298.
- [21] FAITA G, FIORI G, SALVADORE D. Copper behaviour in acid and alkaline brines—I kinetics of anodic dissolution in 0.5M NaCl and free-corrosion rates in the presence of oxygen[J]. Corrosion science, 1975, 15(6-12): 383-392.
- [22] KEAR G, BARKER B D, WALSH F C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—A critical review[J]. Corrosion science, 2004, 46(1): 109-135.
- [23] HERNÁNDEZ R P B, PÁSZTI Z, DE MELO H G, et al. Chemical characterization and anticorrosion properties of corrosion products formed on pure copper in synthetic rainwater of Rio de Janeiro and São Paulo[J]. Corrosion science, 2010, 52(3): 826-837.
- [24] KHIATI Z, OTHMAN A A, SANCHEZ-MORENO M, et al. Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1, 2, 4-triazole[J]. Corrosion science, 2011, 53(10): 3092-3099.
- [25] WANG Xiu-mei, YANG Huai-yu, WANG Fu-hui. An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions[J]. Corrosion science, 2011, 53(1): 113-121.
- [26] BENTISS F, TRAISNEL M, LAGRENEE M. The substituted 1, 3, 4-oxadiazoles: A new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media[J]. Corrosion science, 2000, 42(1): 127-146.
- [27] HUANG Yao, DENG Le-ping, JU Peng-fei, et al. Triple-action self-healing protective coatings based on shape memory polymers containing dual-function microspheres[J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(27): 23369-23379.
- [28] EL-NAHASS M M, FARID A M, ATTA A A. Structural and optical properties of Tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (III) (Alq3) thermal evaporated thin films[J]. Journal of alloys and compounds, 2010, 507(1): 112-119.
- [29] MAHMOUD M E, HAGGAG S S, ABDEL-FATTAH T M. Surface layer-by-layer chemical deposition reaction for thin film formation of nano-sized metal 8-hydroxyquinolate complexes[J]. Polyhedron, 2009, 28(1): 181-187.