

苯并三唑对碳钢/铜合金电偶腐蚀行为的影响

王琳¹, 周漪², 李传鹏³, 刘杰³

(1. 海军航空大学 航空基础学院, 山东 烟台 264001; 2. 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; 3. 烟台大学 化学化工学院, 山东 烟台 264005)

摘要: **目的** 研究 NaCl 溶液中苯并三唑 (BTA) 对碳钢/铜合金电偶腐蚀行为的影响。**方法** 使用丝束电极 (WBE) 技术和电化学阻抗谱 (EIS) 技术研究在未添加和添加 BTA 的 NaCl 溶液中, 丝束电极表面的电位分布、电流密度分布和电化学阻抗谱演化, 同时对比分析碳钢区域与铜合金区域的阻抗谱特征。**结果** 在未添加 BTA 的条件下浸泡 72 h 时, 碳钢表面阳极电流区域所占比例为 80%, 且电流密度的分布区间较窄。在添加 BTA 的条件下浸泡 72 h 后, 碳钢表面的阳极面积占比为 86%, 其电流密度的分布区间明显变宽。铜合金在添加缓蚀剂条件下的阻抗值大于未添加缓蚀剂条件下的阻抗值; 碳钢在添加和未添加 BTA 溶液中的阻抗均较小。**结论** 铜合金和碳钢在 NaCl 溶液中电偶耦合时, BTA 的添加会增大碳钢的电化学不均匀性。在铜合金和碳钢的电偶腐蚀过程中, BTA 的添加仅对铜合金起到了良好的缓蚀作用, 对碳钢的缓蚀作用并不明显。与碳钢/铜合金偶对相比, 铜合金在含有 BTA 的溶液中单独浸泡时, 表面形成的 Cu-BTA 分子膜更稳定且缓蚀效果更好。随着浸泡时间的延长, WBE 在添加 BTA 的 NaCl 溶液中的电极反应速率逐渐增加, 而在未添加 BTA 的条件下 WBE 的电极反应速率的变化恰好相反。

关键词: 电偶腐蚀; 碳钢; 铜合金; 缓蚀作用; 丝束电极; 电化学阻抗谱

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)02-0259-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.025

Effect of 1H-benzotriazole on Galvanic Corrosion Behavior of Carbon Steel/Copper Alloy

WANG Lin¹, ZHOU Yi², LI Chuan-peng³, LIU Jie³

(1. Aviation Foundation College, Naval Aviation University, Yantai 264001, China;

2. Weathering Test and Research Center of Science Technology and Industry for National Defense, Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of 1H-benzotriazole (BTA) in NaCl solution on the galvanic corrosion behavior

收稿日期: 2020-08-21; 修订日期: 2021-08-09

Received: 2020-08-21; **Revised:** 2021-08-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51971192, 51901096); 烟台市科技计划 (2019XDHZ086)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51971192, 51901096); Science and Technology Plan Project of Yantai City (2019XDHZ086)

作者简介: 王琳 (1980—), 男, 硕士, 讲师, 主要研究方向为航空飞机疲劳与腐蚀。

Biography: WANG Lin (1980—), Male, Master, Lecturer, Research focus: aviation aircraft fatigue and corrosion.

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: 王琳, 周漪, 李传鹏, 等. 苯并三唑对碳钢/铜合金电偶腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(2): 259-267.

WANG Lin, ZHOU Yi, LI Chuan-peng, et al. Effect of 1H-benzotriazole on Galvanic Corrosion Behavior of Carbon Steel/Copper Alloy[J]. Surface Technology, 2022, 51(2): 259-267.

of carbon steel/copper alloy. The potential distribution, current density distribution and EIS evolution of the WBE in NaCl solution with and without BTA were studied by the wire beam electrode (WBE) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. Meanwhile, the EIS characteristics of the carbon steel area and the copper alloy area were compared and analyzed. After immersion for 72 h under the condition without BTA, the anodic current area on the carbon steel surface accounted for 80%, and the range of current density distribution was narrow. After immersion for 72 h under the condition with BTA, the proportion of anode area on the surface of carbon steel was 86%, and the range of current density distribution was significantly enlarged. The impedance value of the copper alloy under the condition with corrosion inhibitor was greater than that of the copper alloy under the condition without corrosion inhibitor. However, the impedance value of carbon steel in the solution with and without BTA was relatively small. When copper alloy and carbon steel are electrically coupled in NaCl solution, the electrochemical inhomogeneity of carbon steel is increased due to corrosion inhibition effect of BTA. In the galvanic corrosion process of carbon steel/copper alloy, BTA only plays a good corrosion inhibition effect on the copper alloy, and the corrosion inhibition effect of BTA on carbon steel is not obvious. Compared with the carbon steel/copper alloy couple, when the copper alloy is individually immersed in a solution containing BTA, the Cu-BTA molecular film formed on the surface is more stable and the corrosion inhibition effect is better. With the extension of the immersion time, the electrode reaction rates of the WBE in the NaCl solution added with BTA are gradually increased, while the changes of the electrode reaction rates of the WBE under the conditions without BTA are exactly the opposite.

KEY WORDS: galvanic corrosion; carbon steel; copper alloy; corrosion inhibition; WBE; EIS

碳钢和铜合金作为工业中常用的材料,在腐蚀介质中互相接触时会发生电偶腐蚀的情况,从而导致自腐蚀电位较低的碳钢作为阳极被腐蚀,自腐蚀电位较高的铜合金作为阴极被保护^[1-2]。通过向腐蚀介质中添加缓蚀剂,可以有效地控制金属的腐蚀。BTA作为一种常用的缓蚀剂对铜合金和碳钢都能起到一定的缓蚀作用^[3-4]。Huang等^[5]通过电化学阻抗谱(EIS)技术评价了偶氮唑对人工海水中铜/银电偶腐蚀的抑制性能,结果表明铜和银的电偶效应会降低抑制剂的抑制效率。Wang等^[6]发现在动态超临界CO₂条件下,咪唑啉(IM)、1-丁基-2-硫代苯并咪唑(BTBI)和月桂酸(LA)对N80碳钢与13Cr不锈钢的电偶腐蚀均可以起到良好的抑制作用。Bokati等^[7]研究了BTA、钼酸钠和磷酸钠对铜/低碳钢电偶对在人工海水中的缓蚀作用,发现BTA在低碳钢表面形成保护层的持续时间小于铜表面保护层的持续时间,并且由于铜表面的保护层较为稳定,铜/低碳钢电偶对的电偶腐蚀程度降低。由于常规电化学手段获得的大多为电偶腐蚀过程整体的电化学信息,因而难以获得研究电偶腐蚀机理所必需的局部电化学信息。

Coelho等^[8]利用扫描振动电极技术(SVET)对铝/铜电偶对在含有BTA的NaCl溶液中的电偶腐蚀行为进行了研究,发现BTA缓蚀作用的持续时间非常有限,且与缓蚀剂的浓度无关,在浸泡3 h时缓蚀效率最高。Izquierdo等^[9]利用SVET和扫描电化学显微镜技术(SECM)研究了BTA在铜/铁偶联体系对电偶腐蚀的阴极抑制作用,结果表明BTA在铜表面形成了表面膜抑制阴极反应,导致铁的阴极和阳极反

应基本不受影响。近年来,丝束电极(WBE)技术已成为研究各种金属或合金局部电化性能的有效工具^[10-14]。Zhang等^[15]利用WBE技术研究了锌/碳钢的电偶腐蚀过程,发现耦合时锌存在明显的电化学不均匀性。Li等^[16]利用WBE技术研究了在静止海水和流动海水中碳钢和铜合金的电偶腐蚀过程,发现碳钢在流动海水中的电化学不均匀性明显降低。

缓蚀剂对单一金属的抑制作用和机理已经被广泛研究,但是关于缓蚀剂对异种金属电偶对的缓蚀作用和机理的研究较少,缓蚀剂对电偶腐蚀行为的影响仍需要进一步研究。文中结合WBE和EIS技术分别研究在不添加BTA的NaCl溶液和BTA的质量浓度为20 mg/L的NaCl溶液中碳钢/铜合金电偶对的腐蚀行为,分析碳钢和铜合金表面的电位、电流密度分布、电化学阻抗谱的变化,并讨论BTA对碳钢/铜合金电偶腐蚀行为的影响。

1 实验

1.1 丝束电极制备

丝束电极由直径为1.5 mm的50根Q235碳钢丝及50根B10铜合金丝组成,其成分见表1。用环氧树脂将100根电极密封成10×10的矩阵,不同电极之间的距离为1 mm,以保证电极之间绝缘。丝束电极见图1,其中1[#]—50[#]电极碳钢丝,51[#]—100[#]电极铜合金丝。实验前,用200[#]、400[#]、800[#]的水磨砂纸逐级打磨电极表面,随后依次用无水乙醇和去离子水清洗。

表 1 Q235 碳钢和 B10 铜合金成分
Tab.1 Components of Q235 carbon steel and B10 copper alloy

Compositions	C	Si	Mn	P	S	Zn	Ni	Fe	Cu
Q235 carbon steel	0.18	0.30	0.32	0.04	0.30	—	—	Balance	—
B10 copper alloy	—	<0.15	0.74	<0.02	0.0013	<0.3	9.76	1.20	Balance

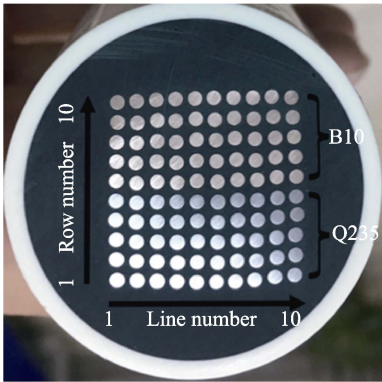


图 1 丝束电极照片
Fig.1 Photo of WBE

1.2 丝束电极测试

利用 CST520 丝束电极电位电流扫描仪（武汉科斯特仪器股份有限公司）测量 WBE 的电位和电流分布。在电位测量过程中，将 100 个电极暂时断开，并记录每个导线电极相对于参比电极（SCE）的电位。在测量局部电流时，将单根电极断开，其余 99 根电极短接，测量此单电极与其他 99 根电极之间的电偶电流。当单根电极完成电流测试后，电极会自动重新连接到剩余电极，剩余电极依次重复相同的测试程

序。所测电流数据运用 Surfer 8.0 作图。

1.3 EIS 测试

采用 CS310 电化学测试系统（武汉科斯特仪器股份有限公司）进行 EIS 测试。电解池采用经典的三电极体系，工作电极为 WBE，辅助电极为直径 4 mm 的铂铌丝，参比电极为饱和甘汞电极（SCE）。在测试过程中将碳钢与铜合金的电偶连接断开，分别测量 50 根 Q235 碳钢丝及 50 根 B10 铜合金丝整体的电化学阻抗谱。测试时参数设置：正弦波信号幅值为 10 mV，测试频率范围为 $10^5\sim10^{-2}$ Hz。此次实验所使用的腐蚀体系有 2 种：不添加 BTA 的质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液；添加 20 mg/L BTA 的质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液。采用 ZSimpWin 3.30 和 Origin 8.0 对数据进行处理。

2 结果与讨论

2.1 WBE 电位分布

WBE 在添加和未添加 BTA 的质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中不同浸泡时间的电位分布见图 2。图 2 中横纵坐标分别表示丝束电极的行数及列数，颜色标

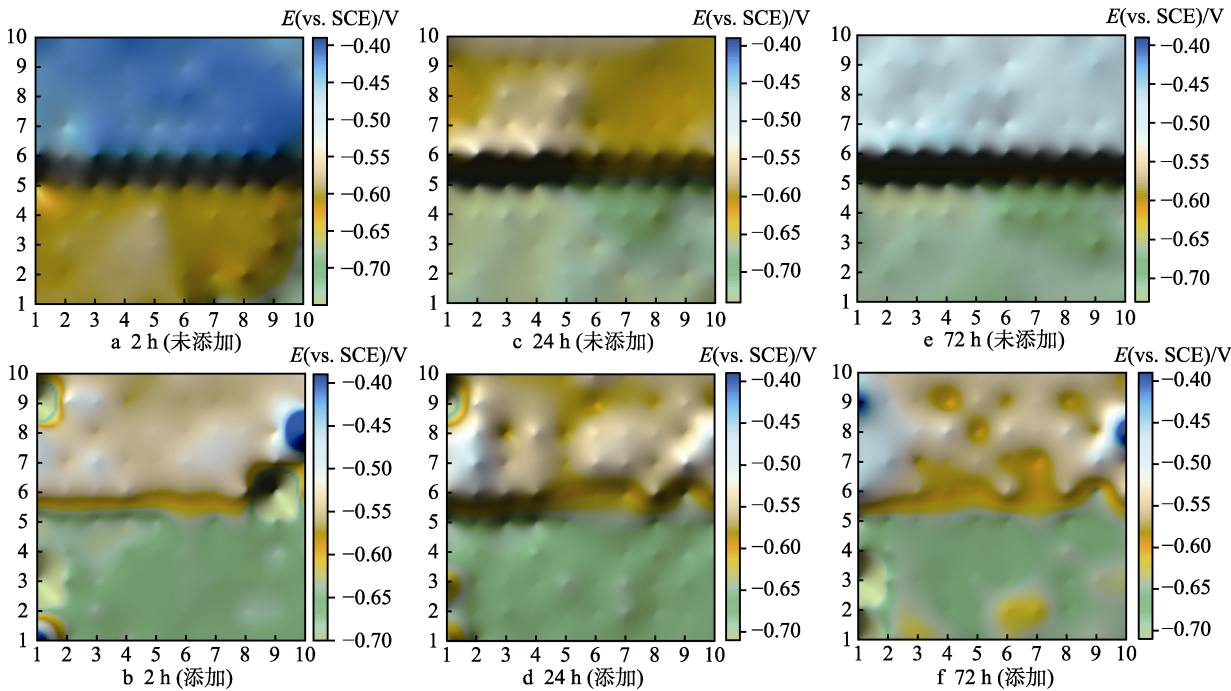


图 2 WBE 在未添加(a, c, e)和添加(b, d, f)BTA 的 NaCl 溶液中浸泡不同时间的电位分布
Fig.2 Potential distribution of WBE immersed in NaCl solution without (a, c, e) and with (b, d, f) BTA for different time

尺表示丝束电极的电位 (vs. SCE)。如图 2a 所示, WBE 在未添加 BTA 的 NaCl 溶液中浸泡 2 h 后, 铜合金的电位分布为 $-401 \sim -465$ mV, 碳钢的电位分布为 $-584 \sim -701$ mV。电极电位较负的区域集中在 WBE 边缘的 9[#]、10[#]、20[#]、30[#] 电极上, 说明浸泡初期碳钢电化学分布的不均匀性较大。随着浸泡时间的延长, 如图 2b 所示, 铜合金的电位负移至 $-533 \sim -610$ mV, 这归因于电偶腐蚀中的阴极极化作用。碳钢的电位负移至 $-686 \sim -747$ mV, 并且电极电位较负的区域从 WBE 的边缘逐渐扩展到其他碳钢丝上, 说明碳钢的腐蚀程度逐渐增加。当浸泡时间达到 72 h 时, 铜合金和碳钢的电位分别在 $-465 \sim -504$ mV 和 $-677 \sim -719$ mV 之间, 电位分布变窄表明铜合金和碳钢的电化学不均匀性逐渐减小。

由图 2b 可知, 当 WBE 在添加 BTA 溶液中被浸泡 2 h 时, WBE 的电位较正和较负的区域分别出现在 1[#]、80[#], 以及 21[#]、59[#]、81[#] 电极上。相较于图 2a 的电位分布, WBE 在添加 BTA 溶液中的电化学不均匀性明显增大, 这与 BTA 在金属表面的吸附量有关。Chen 等^[17]认为, 当 BTA 的浓度较低时, 金属表面上离散吸附的 BTA 分子很少, 该吸附量小于 BTA 的饱和吸附量。由此可见, BTA 分子无法在金属表面形成厚度均匀且连续的保护膜, 导致同种金属电极间也存在电位差, 从而增加了金属表面的电化学不均匀性。随着浸泡时间的增加, 由图 2d 可知, 铜合金和碳钢的电位分布不均匀性在极化作用下有所降低。如图 2f 所示, 在浸泡时间达到 72 h 时, WBE 电位分布的

不均匀性有所增加, 这与金属表面腐蚀产物的覆盖以及 BTA 分子的脱附有关, 具体的原因将在后面阐述。

2.2 WBE 电流密度分布

WBE 在添加和未添加 BTA 的质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中不同浸泡时间的电流密度分布见图 3。图 3 中正值表示阳极电流密度, 对应金属的阳极溶解过程; 负值表示阴极电流密度, 对应溶解氧的还原反应; 颜色标尺表示丝束电极的电流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)。由图 3 可知, 铜合金表面的电流在整个浸泡过程中始终为阴极电流, 并且随着时间的增加总体上变化不大, 说明铜合金作为阴极受到了碳钢的保护, 而碳钢表面的电流密度随着时间的增加发生了显著的变化。由图 3a 可知, 在未添加 BTA 的条件下, 碳钢的最大阳极电流达到了 $547 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 并且阳极电流峰集中在 WBE 的边缘区域, 其他区域电极表面的电流为阴极电流, 这说明碳钢区域发生了局部腐蚀, 这主要与碳钢丝对溶液中溶解氧表现出的“竞争效应”有关^[16]。WBE 边缘区域的溶解氧“竞争效应”最弱, 因此该区域电极表面的溶解氧浓度较高, 并且电极反应速率较快。在浸泡 24 h 后, 受到极化作用的影响, 阳极区域向其他碳钢丝表面扩展, 由于溶液中溶解氧的快速消耗, WBE 的电极反应速率下降, 所以碳钢的阳极电流密度下降到 $10 \sim 74 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。由图 3e 可知, 随着浸泡时间的进一步增加, 碳钢表面的阳极电流密度在 $11 \sim 45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之间, 阳极电流密度的持续下降归因于电极表面腐蚀产物的积累。

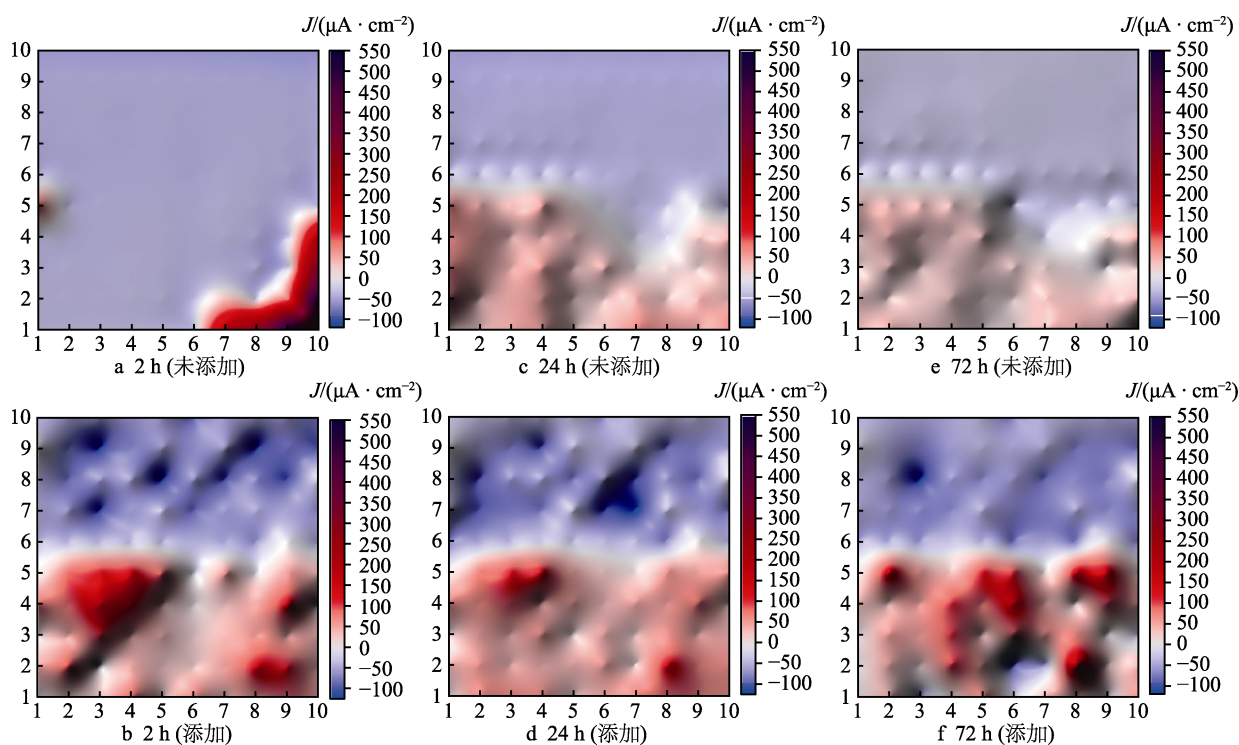


图3 WBE在未添加(a、c、e)和添加(b、d、f) BTA的NaCl溶液中浸泡不同时间的电流密度分布

Fig.3 Current density distribution of WBE immersed in NaCl solution without (a, c, e) and with (b, d, f) BTA for different time

由图 3b 可知, 浸泡时间达到 2 h 时, 在添加了 BTA 的 NaCl 溶液中, 碳钢的阳极电流密度在 $16\sim 137\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之间, 说明 BTA 对碳钢的缓蚀作用并不明显, 这主要是因为碳钢表面的 BTA 分子膜渗透性较大且不稳定^[7]。此外, 碳钢区域的电流密度分布并不均匀, 部分电极 (如 33[#]、53[#]、54[#]、39[#]等) 的阳极电流密度远远大于其周围电极的阳极电流密度。经过 24 h 的浸泡后, 如图 3d 所示, 碳钢的电流密度下降到 $11\sim 116\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之间, 这与溶液中溶解氧的快速消耗有关。值得注意的是, 随着浸泡时间的进一步增加, 当浸泡至 72 h 时, 16[#]和 17[#]电极表面电流发生了由阳极变为阴极的极性转换, 进一步增大了碳钢区域电流密度分布的不均匀性, 这主要与电极表面的腐蚀产物有关。Reddy^[18-19]和 Doherty^[20]等认为, 沉积在碳钢表面的腐蚀产物可能与溶液中的氧反应转化为 FeOOH, 从而限制了氧在碳钢表面的扩散, 并且阻止了阳极溶解反应, 随后 FeOOH 会参与阴极还原反应,

并增大电极表面的阴极电流, 使电流由阳极转变为阴极。

2.3 碳钢表面电流密度的累积概率

为了分析在添加和未添加 BTA 的 NaCl 溶液中碳钢表面的电化学不均匀性, 根据不同浸泡时间计算了碳钢在浸泡过程中的电流密度累积概率。碳钢在未添加 BTA 溶液中的电流密度累积概率见图 4a, 在浸泡初期 (2 h), 电流密度的累积概率分布最宽, 只有 20% 的碳钢丝充当阳极, 此时碳钢的电化学不均匀性最明显。当浸泡时间延长至 24 h 和 48 h 时, 碳钢的阳极面积占比均为 80%, 并且电流密度的分布逐渐变窄, 这说明电极的电化学不均匀性逐渐降低。Tan 等^[21]的研究表明, 碳钢的不均匀腐蚀是碳钢表面溶解氧浓度的差异所致。随着溶解氧不断被消耗, 金属表面溶解氧的浓度差降低, 因此碳钢表面电化学不均匀性也不断降低。

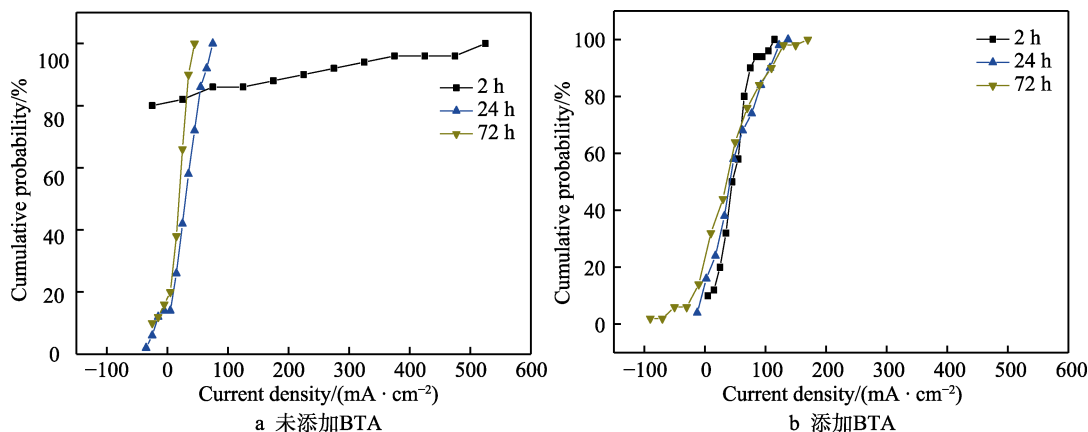


图 4 不同溶液体系中碳钢表面电流密度的累积概率

Fig.4 Cumulative probability of current density on carbon steel surface immersed in different solution systems: a) without BTA; b) with BTA

碳钢在未添加 BTA 溶液中的电流密度累积概率见图 4b。当浸泡时间达到 2、24、72 h 时, 碳钢的阳极面积比分别为 100%、96%、86%, 且电流密度分布也随着浸泡时间的增加逐渐增大, 说明碳钢在添加缓蚀剂的溶液中的电化学不均匀性明显增大。这主要归因于 BTA 在金属表面的吸脱附, 以及金属表面腐蚀产物的影响。BTA 不饱和吸附以及长期浸泡后 BTA 分子脱附现象会导致碳钢丝之间存在电位差, 从而增加了碳钢的电化学不均匀性。腐蚀产物的覆盖会导致部分电极的阳极反应下降, 甚至发生极性转换现象, 从而进一步增加了碳钢在添加 BTA 溶液中的电化学不均匀性。

2.4 铜合金和碳钢区域的电化学阻抗谱演化

碳钢和铜合金单独浸泡在添加和未添加 BTA 的 NaCl 溶液中的 EIS 响应见图 5—6, 其拟合电化学参数见表 2。由图 5a 可知, 未添加 BTA 的条件下, 浸

泡过程碳钢的 Nyquist 图显示出 1 个容抗弧。由图 7a 中的电路模型 A 进行拟合可以得到较好的结果。表 2 中, R_s 表示溶液电阻, R_f 表示腐蚀产物膜电阻, Q_f 表示金属表面膜电容响应, R_{ct} 表示电荷转移电阻, Q_{dl} 表示双电层电容。随着浸泡时间的增加, Nyquist 图中容抗弧的半径并没有明显变化, 其阻抗模值由 2 h 时的 $633\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 增加到 24 h 时 $688\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。说明碳钢在单独浸泡时的腐蚀过程比较稳定。根据图 5b 中铜合金的容抗曲线变化可知, 在浸泡过程中的前 24 h 内, Nyquist 图显示出 2 个容抗弧, 同样使用电路 A 进行拟合; 浸泡 48 h 时, 铜合金容抗弧的半径和阻抗模值均随着浸泡时间的增大而逐渐增加。浸泡至 72 h 时其阻抗模值为 $8120\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 容抗曲线由 2 个容抗弧和 1 个扩散尾组成, 使用图 7b 中的电路模型 B 进行拟合, 其中 W 代表扩散过程引起的 Warburg 阻抗^[22]。这主要与铜合金表面钝化膜形成有关, 研究表明^[23]铜合金在 NaCl 溶液中会发生反应, 见式(1—3)。

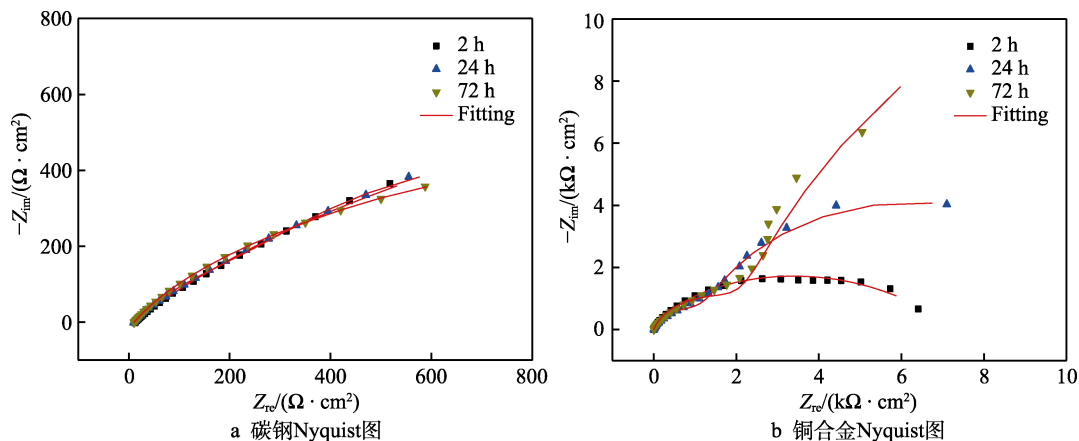


图5 未添加 BTA 的 NaCl 溶液中单一金属的 EIS 响应

Fig.5 EIS response of single metal in NaCl solution without BTA: a) Nyquist plot of carbon steel; b) Nyquist plot of copper alloy

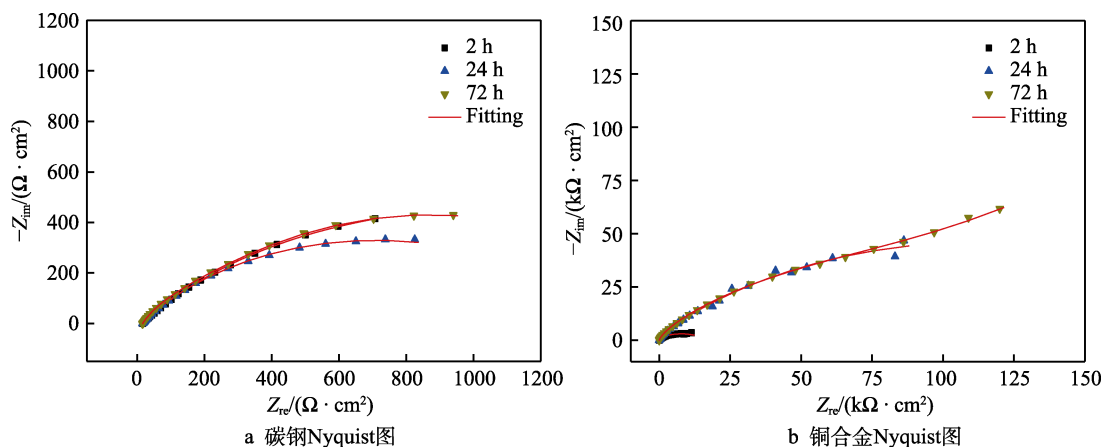


图6 添加 BTA 的 NaCl 溶液中单一金属的 EIS 响应

Fig.6 EIS response of single metal in NaCl solution with BTA: a) Nyquist plot of carbon steel; b) Nyquist plot of copper alloy

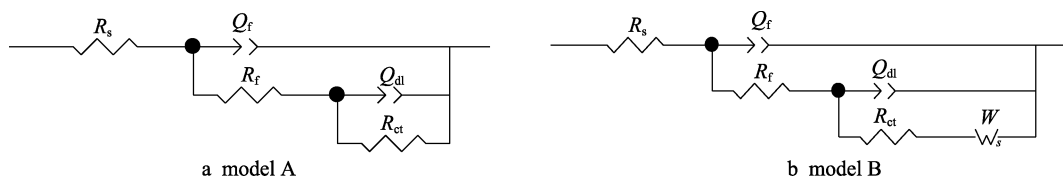


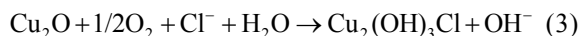
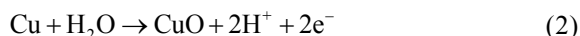
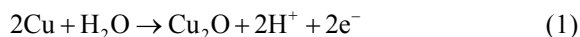
图7 碳钢与铜合金在不同溶液体系的等效电路

Fig.7 Equivalent circuit of carbon steel and copper alloy immersed in different solution systems

表2 单一金属在不同溶液体系中的 EIS 响应的拟合电化学参数

Tab.2 Electrochemical parameters fitted from EIS results of single metal in different solution systems

Metal	Time/h	$R/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_f/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	n_1	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	n_2	W
Carbon steel (without BTA)	2	556	4.09×10^{-2}	0.58	1508	5.47×10^{-3}	0.63	—
	24	531	3.68×10^{-3}	0.60	1353	3.68×10^{-3}	0.65	—
	72	535	3.80×10^{-3}	0.64	858	4.95×10^{-3}	0.63	—
Copper alloy (without BTA)	2	46.53	1.73×10^{-5}	0.97	7725	1.38×10^{-4}	0.52	—
	24	1567	1.38×10^{-4}	0.83	9929	8.05×10^{-4}	0.85	—
	72	2614	1.23×10^{-5}	0.82	9423	9.87×10^{-4}	0.85	9.38×10^{-5}
Carbon steel (with BTA)	2	9.48	3.02×10^{-3}	0.56	1689	3.03×10^{-3}	0.57	—
	24	8.75	1.76×10^{-3}	0.53	1412	2.99×10^{-4}	0.79	—
	72	434	1.30×10^{-3}	0.72	1200	2.26×10^{-4}	0.61	—
Copper alloy (with BTA)	2	4535	2.55×10^{-5}	0.74	14 060	1.71×10^{-4}	0.44	—
	24	2205	2.32×10^{-4}	0.89	229 500	1.64×10^{-6}	0.47	—
	72	6564	1.39×10^{-6}	0.90	127 400	9.58×10^{-6}	0.55	4.23×10^{-5}



其中 CuO 会在铜合金表面形成一层钝化膜, 并且反应 3 (见式 (3)) 中的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 也会吸附在铜合金表面, 形成致密的腐蚀产物膜^[24]。由图 6a 可知, 碳钢在含有 BTA 的 NaCl 溶液中浸泡时, Nyquist 图中同样只显示出 1 个容抗弧, 拟合过程中同样采用电路模型 A。与未添加 BTA 的条件不同的是, 此条件下碳钢阻抗模值在浸泡 72 h 时为 $1003 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明单独浸泡时 BTA 的添加对碳钢起到了一定程度的保护作用。根据图 6b 和表 2 可知, 在含有 BTA 的 NaCl 溶液中浸泡时, 铜合金的容抗曲线半径随着浸泡时间的增加而显著增大, 其阻抗模值由浸泡 2 h 时的 $12 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 增大到 72 h 时的 $135 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 远大于其在不加 BTA 的溶液中的阻抗模值。导致这一现象发生原因是铜合金表面形成的 Cu-BTA 膜抑制了腐蚀过程。Modestov 等^[25]的研究结果表明, 铜在腐蚀过程中生成的 CuCl_2^- 离子会与 BTA 分子发生络合反应, 生成保护膜, Cu-BTA 膜可以起到物理屏蔽的作用, 从而抑制腐蚀, 反应机理见式 (4—5)。



Cu-BTA 络合物膜被认为是具有线性结构的聚合物, 其分子结构见图 8。随着浸泡时间的延长, 铜合金在腐蚀过程中生成的 CuCl_2^- 离子增加, 生成的 Cu-BTA 膜会更加稳定, 并且覆盖程度也增加, 因此铜合金的腐蚀速率在浸泡过程中会逐渐下降。

碳钢/铜合金电偶对在添加和未添加 BTA 的 NaCl 溶液中的 EIS 响应见图 9—10, 其拟合电化学参数见表 3。由图 9a 可知, 碳钢和铜合金在未添加 BTA 的溶液中电偶耦合时, 碳钢的 Nyquist 图中容抗弧的半径和阻抗模值会随着浸泡时间的增加而逐渐增大。导致这一

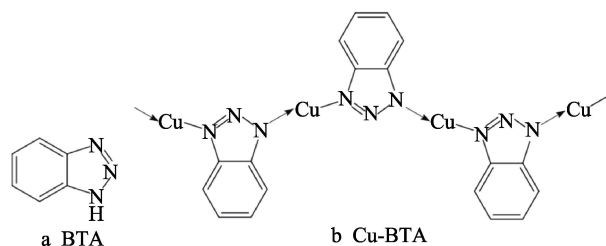


图 8 BTA 的分子结构和铜合金表面钝化膜的分子结构
Fig.8 Molecular structures of BTA and passivation film on copper alloy surface

现象的原因是碳钢在电偶腐蚀过程中充当阳极, 这使得碳钢的金属溶解反应加速, 并且产生了大量的腐蚀产物。图 9b 中铜合金的容抗弧半径随着时间的延长有所增大, 其阻抗模值的最大值为 $1580 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 远小于单独浸泡时的阻抗模值。这归因于铜合金在电偶腐蚀过程中主要充当阴极, 难以通过反应 1—3 (见式 (1—3)) 来生成完整的钝化膜, 因此其阻抗较小。由图 10a 和表 3 可知, 碳钢/铜合金电偶对在 BTA 的溶液中浸泡时, 碳钢的阻抗随着时间的增加而逐渐减小, 其电荷转移电阻由 2 h 时的 $735 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 减小到 72 h 时的 $465 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这些现象说明, 碳钢的腐蚀速率随着时间的增加逐渐增大, 这主要与金属表面的钝化膜逐渐失效有关。如图 10b 所示, 铜合金的容抗弧半径同样随着时间的延长而减小, 其原因是 Cl^- 可以通过 Cu-BTA 膜到达铜合金表面而形成 CuCl 沉淀, 这会导致 Cu-BTA 膜破裂。同时, 由于 Cu-BTA 对 CuCl 的吸附性较差, 因此 BTA 的缓蚀作用会逐渐下降^[26]。浸泡过程中阻抗模的最大值为 $4490 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 该数值大于未添加 BTA 条件的铜合金阻抗模值, 但远小于铜合金单独浸泡在含有 BTA 溶液中的阻抗模值, 说明 BTA 的添加对电偶腐蚀过程中的铜合金起到了一定的缓蚀效果。阻抗模值较小的原因主要是铜合金在电偶腐蚀过程中充当阴极, 产生的 CuCl_2^- 较少, 铜合金表面难以形成致密稳定的 Cu-BTA 分子膜。

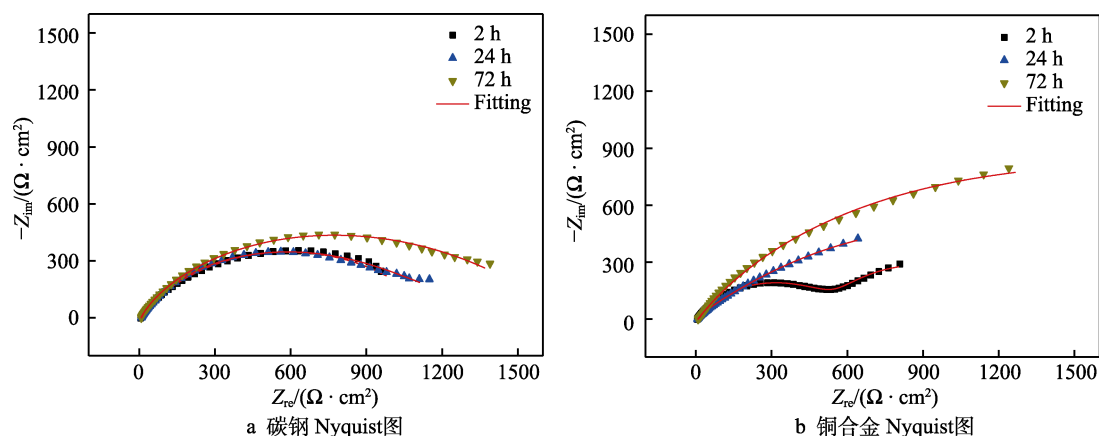


图 9 碳钢/铜合金电偶对在未添加 BTA 的 NaCl 溶液中的 EIS 响应

Fig.9 EIS response of carbon steel/copper alloy couple in NaCl solution without BTA:
a) Nyquist plot of carbon steel; b) Nyquist plot of copper alloy

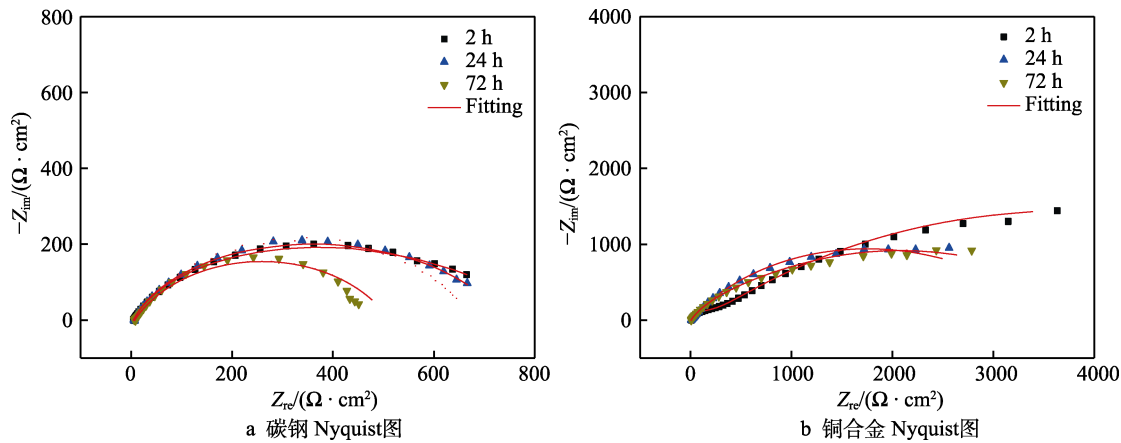


图 10 碳钢/铜合金电偶对在添加 BTA 的 NaCl 溶液中的 EIS 响应
Fig.10 EIS response of carbon steel/copper alloy couple in NaCl solution with BTA:
a) Nyquist plot of carbon steel; b) Nyquist plot of copper alloy

表 3 碳钢/铜合金偶对 EIS 响应的拟合电化学参数
Tab.3 Electrochemical parameters fitted from EIS results of carbon steel/copper alloy couple

Metal	Time/h	$R/(\Omega \cdot cm^2)$	$Q_p/(F \cdot cm^{-2})$	n_1	$R_{ct}/(\Omega \cdot cm^2)$	$Q_{dl}/(F \cdot cm^{-2})$	n_2	W
Carbon steel (without BTA)	2	991	1.40×10^{-3}	0.69	229	1.05×10^{-2}	0.80	—
	24	661	6.23×10^{-4}	0.74	717	1.36×10^{-3}	0.35	—
	72	702	5.30×10^{-4}	0.78	952	1.31×10^{-3}	0.53	—
Copper alloy (without BTA)	2	597	5.05×10^{-4}	0.72	643	1.83×10^{-2}	0.85	—
	24	307	2.62×10^{-3}	0.65	1825	2.94×10^{-3}	0.65	—
	72	201	2.10×10^{-3}	0.66	2412	1.13×10^{-4}	0.51	—
Carbon steel (with BTA)	2	3.38	3.73×10^{-5}	0.99	735	6.74×10^{-4}	0.62	—
	24	3.14	2.59×10^{-5}	1	714	4.42×10^{-4}	0.65	—
	72	10	8.99×10^{-5}	0.88	465	4.62×10^{-4}	0.74	—
Copper alloy (with BTA)	2	205	5.23×10^{-6}	0.87	7147	3.06×10^{-4}	0.48	—
	24	287	3.87×10^{-4}	0.62	3222	8.56×10^{-6}	0.95	—
	72	204	1.14×10^{-4}	0.75	3891	2.81×10^{-4}	0.45	—

3 结论

1) 铜合金和碳钢在 NaCl 溶液中电耦合时, BTA 的添加会增大碳钢的电化学不均匀性, 这归因于 BTA 分子的不饱和和吸附, 以及金属表面腐蚀产物的覆盖。

2) 在铜合金和碳钢的电偶腐蚀过程中, BTA 的添加仅对铜合金起到了良好的缓蚀作用, 对碳钢的缓蚀作用并不明显, 这主要是因为 BTA 在铜上形成的保护层更稳定且渗透性更小, 而碳钢表面无法形成稳定且均匀的 BTA 分子膜。

3) 相较于碳钢/铜合金电偶对浸泡时, 铜合金在含有 BTA 的溶液中单独浸泡时, 表面形成的 Cu-BTA 分子膜更稳定, 且缓蚀效果更好, 这归因于单独浸泡时铜合金表面能产生较多 $CuCl_2$, 从而形成稳定的 Cu-BTA 分子膜。

4) 随着浸泡时间的延长, WBE 在未添加 BTA 的 NaCl 溶液中的电极反应速率逐渐下降, 这主要与铜合金表面腐蚀产物膜的形成和溶液中溶解氧的消

耗有关; WBE 在添加 BTA 的 NaCl 溶液中的电极反应速率会逐渐增大, 这主要与金属表面的钝化膜被破坏以及 BTA 分子的脱附有关。

参考文献:

- [1] GLASS G K, ASHWORTH V. The Corrosion Behaviour of the Zinc-Mild Steel Galvanic Cell in Hot Sodium Bicarbonate Solution[J]. Corrosion Science, 1985, 25(11): 971-983.
- [2] PROSEK T, NAZAROV A, BEXELL U, et al. Corrosion Mechanism of Model Zinc-Magnesium Alloys in Atmospheric Conditions[J]. Corrosion Science, 2008, 50(8): 2216-2231.
- [3] FINŠGAR M, MILOŠEV I. Inhibition of Copper Corrosion by 1, 2, 3-Benzotriazole: A Review[J]. Corrosion Science, 2010, 52(9): 2737-2749.
- [4] FINŠGAR M, PETOVAR B, XHANARI K, et al. The Corrosion Inhibition of Certain Azoles on Steel in Chloride Media: Electrochemistry and Surface Analysis[J].

- Corrosion Science, 2016, 111: 370-381.
- [5] HUANG Hua-liang, BU Fu-rong. Correlations between the Inhibition Performances and the Inhibitor Structures of some Azoles on the Galvanic Corrosion of Copper Coupled with Silver in Artificial Seawater[J]. Corrosion Science, 2020, 165: 108413.
- [6] WANG Z Z, LI Y Y, ZHANG G A. Inhibitive Effects of Inhibitors on the Galvanic Corrosion between N80 Carbon Steel and 13Cr Stainless Steel under Dynamic Supercritical CO₂ Conditions[J]. Corrosion Science, 2019, 146: 121-133.
- [7] SABET BOKATI K, DEHGHANIAN C, YARI S. Corrosion Inhibition of Copper, Mild Steel and Galvanically Coupled Copper-Mild Steel in Artificial Sea Water in Presence of 1H-Benzotriazole, Sodium Molybdate and Sodium Phosphate[J]. Corrosion Science, 2017, 126: 272-285.
- [8] COELHO L B, MOUANGA M, DRUART M E, et al. A SVET Study of the Inhibitive Effects of Benzotriazole and Cerium Chloride Solely and Combined on an Aluminium/Copper Galvanic Coupling Model[J]. Corrosion Science, 2016, 110: 143-156.
- [9] IZQUIERDO J, NAGY L, SANTANA J J, et al. A Novel Microelectrochemical Strategy for the Study of Corrosion Inhibitors Employing the Scanning Vibrating Electrode Technique and Dual Potentiometric/Amperometric Operation in Scanning Electrochemical Microscopy: Application to the Study of the Cathodic Inhibition by Benzotriazole of the Galvanic Corrosion of Copper Coupled to Iron[J]. Electrochimica Acta, 2011, 58: 707-716.
- [10] LIU Jie, ZHANG Lun-wu, MU Xian-liang, et al. Studies of Electrochemical Corrosion of Low Alloy Steel under Epoxy Coating Exposed to Natural Seawater Using the WBE and EIS Techniques[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 111: 315-321.
- [11] 李钊, 王玲, 刘杰, 等. 结合 WBE 与 EIS 技术研究环氧涂层下碳钢与铜合金在海水中的电偶腐蚀[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 299-305.
- LI Zhao, WANG Ling, LIU Jie, et al. Studies of Galvanic Corrosion of Carbon Steel/Copper Alloy Couple under Epoxy Coating Exposed to Seawater Using WBE and EIS Techniques[J]. Surface Technology, 2019, 48(6): 299-305.
- [12] 王晓辉, 李钊, 刘杰, 等. Q235 碳钢在静止和流动条件下的腐蚀不均匀性研究[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 303-310.
- WANG Xiao-hui, LI Zhao, LIU Jie, et al. Corrosion Inhomogeneities of Q235 Carbon Steel under Static and Flowing Conditions[J]. Surface Technology, 2020, 49(7): 303-310.
- [13] WANG Yan-hua, WANG Wei, LIU Yuan-yuan, et al. Study of Localized Corrosion of 304 Stainless Steel under Chloride Solution Droplets Using the Wire Beam Electrode[J]. Corrosion Science, 2011, 53(9): 2963-2968.
- [14] MUSTER T H, BRADBURY A, TRINCHI A, et al. The Atmospheric Corrosion of Zinc: The Effects of Salt Concentration, Droplet Size and Droplet Shape[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(4): 1866-1873.
- [15] ZHANG Da-lei, WANG Wei, LI Yan. An Electrode Array Study of Electrochemical Inhomogeneity of Zinc in Zinc/Steel Couple during Galvanic Corrosion[J]. Corrosion Science, 2010, 52(4): 1277-1284.
- [16] LI Zhao, LIU Jie, ZHANG Lun-wu, et al. Electrochemical Inhomogeneities of Steel in Steel/Copper Alloy Couple during Galvanic Corrosion in Static and Flowing Seawater[J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(4): 726-737.
- [17] CHEN Y, JIANG Y Y, YE Z Y, et al. Adsorption Dynamics of Benzotriazole on Copper in Chloride Solution[J]. Corrosion, 2013, 69(9): 886-892.
- [18] REDDY B, DOHERTY M J, SYKES J M. Breakdown of Organic Coatings in Corrosive Environments Examined by Scanning Kelvin Probe and Scanning Acoustic Microscopy[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(17/18): 2965-2972.
- [19] REDDY B, SYKES J M. Degradation of Organic Coatings in a Corrosive Environment: A Study by Scanning Kelvin Probe and Scanning Acoustic Microscope[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 52(4): 280-287.
- [20] DOHERTY M, SYKES J M. Micro-Cells Beneath Organic Lacquers: A Study Using Scanning Kelvin Probe and Scanning Acoustic Microscopy[J]. Corrosion Science, 2004, 46(5): 1265-1289.
- [21] TAN Yong-jun. Wire Beam Electrode: A New Tool for Studying Localised Corrosion and other Heterogeneous Electrochemical Processes[J]. Corrosion Science, 1998, 41(2): 229-247.
- [22] CHENG Jie, PAN Jin-shan, WANG Tong-qing, et al. Micro-Galvanic Corrosion of Cu/Ru Couple in Potassium Periodate (KIO₄) Solution[J]. Corrosion Science, 2018, 137: 184-193.
- [23] 吕雪飞, 吕颖. Ni-Cu 多元合金在 NaCl 溶液中的腐蚀机理研究[J]. 材料保护, 2019, 52(8): 108-111.
- LYU Xue-fei, LYU Ying. Corrosion Mechanism of Ni-Cu Multicomponent Alloy in NaCl Solution[J]. Materials Protection, 2019, 52(8): 108-111.
- [24] DU Xiao-qing, YANG Qing-song, CHEN Yu, et al. Galvanic Corrosion Behavior of Copper/Titanium Galvanic Couple in Artificial Seawater[J]. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, 2014, 24(2): 570-581.
- [25] MODESTOV A D, ZHOU G D, WU Y P, et al. A Study of the Electrochemical Formation of Cu(I)-BTA Films on Copper Electrodes and the Mechanism of Copper Corrosion Inhibition in Aqueous Chloride/Benzotriazole Solutions[J]. Corrosion Science, 1994, 36(11): 1931-1946.
- [26] 谢文州, 酆和生, 李志林, 等. 铜缓蚀剂苯并三氮唑缓蚀机理的研究进展[J]. 材料保护, 2013, 46(3): 45-48.
- XIE Wen-zhou, LI He-sheng, LI Zhi-lin, et al. Research Progress of Inhibition Mechanism of Benzotriazole as Corrosion Inhibitor of Copper[J]. Materials Protection, 2013, 46(3): 45-48.