

十八硫醇自组装膜对青铜的缓蚀作用

杜 伟¹, 李佳佳¹, 万 俐², 陈步荣¹, 丁 毅¹

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009; 2. 南京博物院 文物保护研究所, 南京 210016)

摘要: 在乙醇体系中采用十八硫醇(ODT)在青铜表面制备自组装膜(SAMs), 采用循环伏安法、极化曲线和交流阻抗谱等电化学方法研究该膜在 0.5 mol/L NaCl 溶液中对青铜电极的缓蚀性能。结果表明: ODT 在青铜表面形成了 SAMs, 能够有效抑制青铜的腐蚀。随着成膜温度和 ODT 浓度的增高, ODT 自组装膜的缓蚀效率和覆盖度提高。当 ODT 浓度为 0.1 mol/L、成膜温度为 60 ℃时, 缓蚀效率为 98.1%, 覆盖度为 98.7%; 十八硫醇在青铜表面的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温式, 吸附机理是典型的化学吸附。

关键词: 十八硫醇; 青铜; 自组装膜; 缓蚀; 吸附

中图分类号: TG174.42; TG174.4 文献标志码: A

Corrosion inhibition of bronze by self-assembled monolayers of octadecanethiol

DU Wei¹, LI Jia-jia¹, WAN Li², CHEN Bu-rong¹, DING Yi¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;
2. Research Institute of Cultural Conservation, Nanjing Museum, Nanjing 210016, China)

Abstract: The self-assembled monolayers (SAMs) were prepared on bronze surface in ethanol solution using octadecanethiol (ODT). The effect of the membrane on the corrosion inhibition of bronze electrode in 0.5 mol/L NaCl solution was investigated by using cyclic voltammetry (CV), polarization curve, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the ODT can be assembled on the surface of bronze electrode to form monomolecular SAMs, which can prevent effectively the corrosion of bronze. The higher the concentration of ODT and temperature are, the more excellent the inhibition efficiency and the denser the coverage degree are. When the concentration of ODT is 0.1 mol/L and temperature is 60 ℃, the inhibition efficiency reaches 98.1% and the coverage degree reaches 98.7%. The adsorption of ODT SAMs follows the Langmuir's adsorption isotherm formula, and the adsorption mechanism is of typical chemical adsorption.

Key words: octadecanethiol; bronze; self-assembly monolayer; anticorrosion; adsorption

自组装膜(SAMs)是分子在溶液或气态中自发通过化学键牢固吸附在基体上而形成的有序分子膜^[1]。将缓蚀剂分子自组装在金属表面, 形成致密、结构稳定的自组装膜即可以阻挡环境介质对金属的侵蚀^[2]。

在已报道的 SAMs 防腐研究体系中, 以硫醇类化合物对金属保护最为多见, MEKHALIF 等^[3]和 FONDER 等^[4]分别用 XPS、反射傅里叶红外光谱和电

化学方法研究了十二烷基硫醇在铜表面的自组装膜, 发现十二烷基硫醇 SAMs 可以有效地抑制铜的腐蚀。WANG 等^[5]采用电化学方法研究了 *n*-十二烷基硫醇在铜表面的自组装膜, 其对铜的保护效率高达 99.59%。

青铜器是我国古代文明的象征, 具有极高的历史、艺术和科学价值, 其在潮湿、含有氯离子及氧化性气氛环境里, 容易发生一种危害性极大, 被称之为“青

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目

收稿日期: 2011-11-14; 修订日期: 2012-05-08

通信作者: 丁 毅, 副教授; 电话: 13851890977; E-mail: dingyi@njut.edu.cn

“铜病”腐蚀过程，使青铜文物受到严重的危害。胡钢等^[6]和傅海涛等^[7]分别采用 BTA 和 ATM 对青铜进行保护，并且取得一定的缓蚀效果，但都存在一定的弊端，如：BTA 具有中等毒性，对人体健康有害，不利于长期使用；ATM 作为缓蚀剂保护青铜时，会使青铜变成淡黄色。

青铜表面自组装膜的研究尚未见报道，其制备工艺简单，而且不改变青铜的外貌。为此，本文作者在乙醇溶液中利用十八硫醇的巯基与不同金属表面形成稳定性很高的共价键的性能，在青铜电极表面制备 ODT SAMs。通过极化曲线，交流阻抗等电化学方法研究不同 ODT 浓度和温度的 ODT SAMs 在 NaCl 溶液中对青铜防腐蚀性能的影响，并且研究 ODT 吸附行为及机理。

1 实验

1.1 电极的前处理及自组装膜的制备

青铜(Cu87.4%，Sn10.15%，Pb2.36%，质量分数)电极用环氧树脂密封，工作面积为 1 cm²，表面用金相砂纸逐级打磨，用三氧化二铝粉抛光，水洗后再用无水乙醇超声清洗 10 min。实验前将电极放入 1% HCl(体积分数)中处理 20 s，用去离子水冲洗后立即放入不同浓度的十八硫醇乙醇溶液中，浸泡制得 ODT SAMs 后取出，用 60 °C 的去离子水冲洗 3 次，然后在 60 °C 无水乙醇中浸 10 min 以去除表面物理吸附的 ODT，冷风吹干，备用。

1.2 电化学测量

电化学测量使用 CHI660B 型电化学工作站(上海辰华仪器公司生产)。实验在三电极体系中进行，温度为 25 °C，工作电极为未组装和组装 ODT 后的青铜电极，辅助电极和参比电极分别为铂金电极和饱和甘汞电极。极化曲线的扫描速率为 1 mV/s，扫描电位范围为 -0.4~0.4 V；交流阻抗谱测量频率范围为 100 kHz~0.01 Hz，交流激励信号峰为 5 mV。循环伏安测试范围为 -0.8~0.8 V，扫描速度为 1 mV/s。所用介质均为 0.5 mol/L NaCl。

2 结果与讨论

2.1 表面元素分析

图 1(a)和(b)所示分别为未组装和组装 ODT SAMs

的青铜电极的 EDS 分析结果。与图 1(a)相比，图 1(b)出现了 S 元素峰，青铜中不含 S 元素，而 ODT 含有 S 元素，因此认为 S 元素应该来自青铜表面吸附的十八硫醇自组装膜。

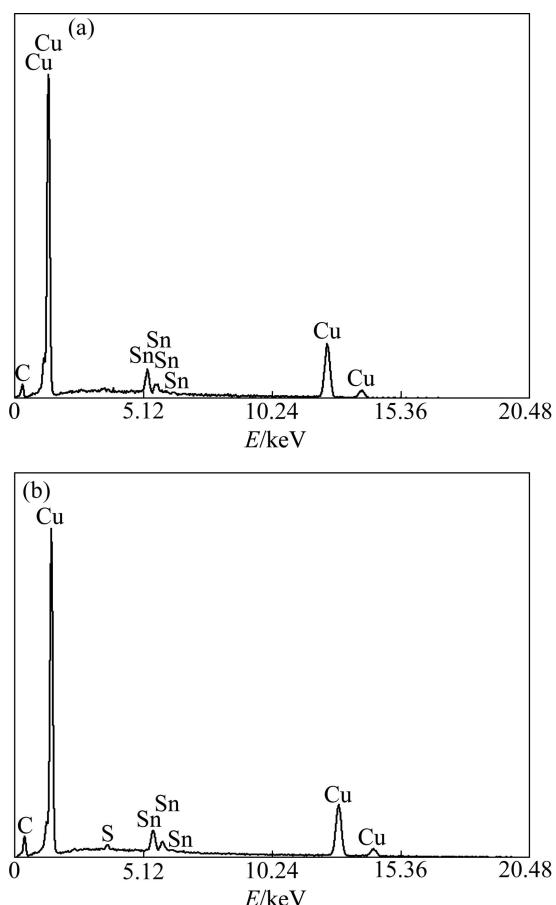


图 1 未组装(a)和组装 ODT SAMs (b) 的青铜电极的 EDS 分析结果

Fig. 1 EDS analysis results of bronze electrodes without (a) and with (b) ODT SAMs

2.2 循环伏安曲线

图 2 所示为未组装和组装 ODT SAMs 的青铜电极在 0.5 mol/L NaCl 中的循环伏安曲线。由图 2 可以看出，未组装青铜电极在 0.033 V (A 处)有一个明显的阳极峰，对应于 CuCl 的生成。在 -0.363 V (B 处)有个很强的阴极峰，对应于青铜表面铜盐 CuCl 和 CuCl₂⁻还原为 Cu 的反应。当青铜电极组装了 ODT SAMs 后，其阳极峰和阴极峰都明显减弱，特别是阳极峰几乎完全消失。阳极峰电流从 46.2 mA 降到 1.44 mA，降低了一个数量级，这说明 ODT SAMs 有效地抑制了 Cu(0)氧化成为 Cu(I)的过程，电化学氧化反应只能在自组装膜的缺陷中发生，这可以用 SAMs 的阻挡效应来解释^[8]。

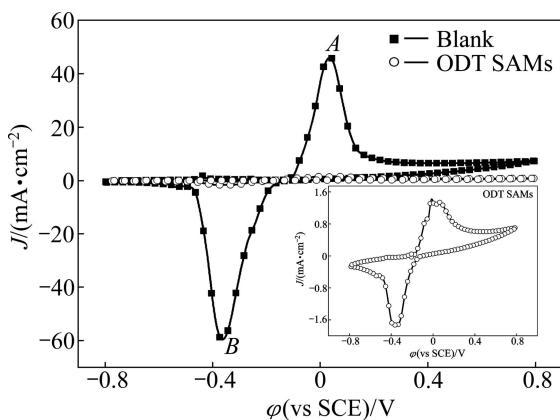


图2 未组装和组装 ODT SAMs 青铜电极在 0.5 mol/L NaCl 中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of bronze electrodes without and with SAMs of ODT in 0.5 mol/L NaCl solution

同时, 循环伏安图中未出现新的氧化还原峰, 说明青铜表面形成的 ODT SAMs 在测量范围内具有良好的稳定性。

2.3 不同浓度 ODT 对青铜电极表面 SAMs 性能的影响

为了研究 ODT 浓度对青铜电极表面 SAMs 性能的影响, 将青铜放入 60 °C 不同浓度的 ODT 乙醇溶液中 1 h 制得 SAMs。

2.3.1 极化曲线

图3所示为不同浓度 ODT SAMs 覆盖的青铜电极在 0.5 mol/L NaCl 中的极化曲线。从图3可以看出, ODT SAMs 对青铜的腐蚀有明显的抑制作用, 无论是阴极电流密度还是阳极电流密度, 都有明显的降低, 因此, 认为 SAMs 的形成增强了电极的阳极极化和阴极极化, 抑制了阳极反应过程和阴极反应过程。ODT SAMs 对青铜的保护作用可以用青铜表面稠密烷烃的不传导性和疏水性来解释^[9], 前者能够阻止电子通过电极表面的双电层, 后者能提供一层屏障阻止水溶液与青铜表面接触。当 ODT 的浓度为 0.1 mol/L 时, 阴极电流密度降低了两个数量级, 且电位较空白青铜的更负, 因此, 可以认为高浓度的 ODT 属于阴极抑制型缓蚀剂, 对青铜有良好的缓蚀作用。此外, 缓蚀效率 η , 可以按式(1)计算^[10], 并以此来衡量自组装膜的缓蚀效果:

$$\eta = \frac{J_{\text{corr}}^0 - J_{\text{corr}}}{J_{\text{corr}}^0} \times 100\% \quad (1)$$

表1 所列为由图3得出的腐蚀电位 φ_{corr} 、腐蚀电

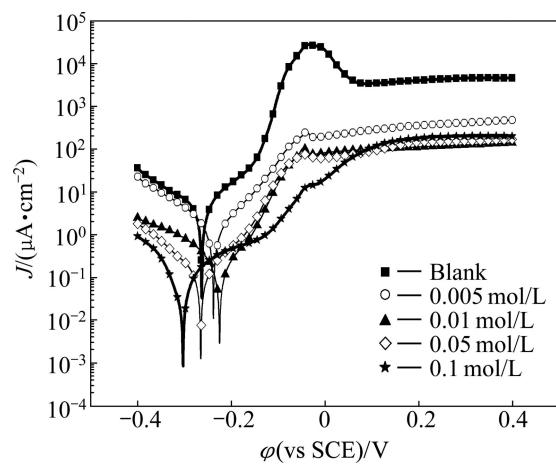


图3 不同浓度 ODT SAMs 覆盖的青铜电极在 0.5 mol/L NaCl 中的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of bronze electrodes immersed in 0.5 mol/L NaCl solution and assembled for different concentrations of ODT solution

表1 不同浓度 ODT SAMs 覆盖的青铜电极在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters of bronze electrodes immersed in 0.5 mol/L NaCl solution and electrodes assembled for different concentrations of ODT solution

Concentration of SAMs/ (mol·L⁻¹)	$\varphi_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/\text{(μA·cm}^2)$	$\eta/\%$
0 (Blank)	-263	5.832	-
0.005	-238	1.604	72.50
0.01	-225	0.2132	96.34
0.05	-265	0.1418	97.60
0.1	-303	0.1106	98.10

流密度 J_{corr} 和缓蚀效率 η 。从表1可以看出, ODT SAMs 对青铜的缓蚀效率随 ODT 的浓度提高而增加。当 ODT 的浓度为 0.1 mol/L 时, 缓蚀效率达到 98.1%, 说明 ODT SAMs 在 0.5 mol/L NaCl 溶液中对青铜具有良好的缓蚀作用。

2.3.2 交流阻抗

图4所示为空白青铜电极在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的 Nyquist 图。从图4可以看出, 在高频区存在 1 个明显的容抗弧, 在低频区显示出 Warburg 阻抗。在高频区域出现的容抗弧是由于电荷传递电阻(R_t)和双电层电容(C_d)引起的。在低频区的直线部分是由于溶液中的氧向电极表面扩散和电极表面上可溶的 CuCl_2^- 从电极表面向溶液中扩散造成的^[11-12]。所以, 交流阻抗的结果可以用图 5(a)的等效电路图来分析。

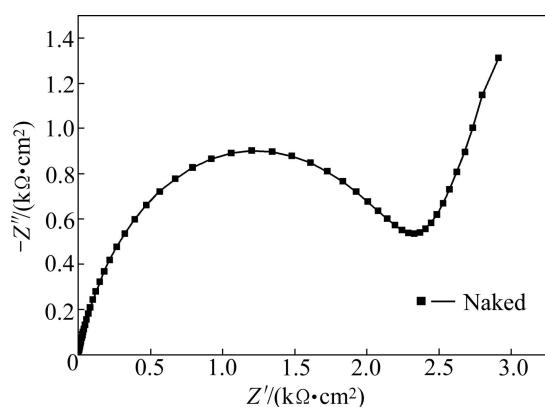


图 4 空白青铜电极在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的 Nyquist 图

Fig. 4 Nyquist plot of bare bronze electrodes in 0.5 mol/L NaCl solution

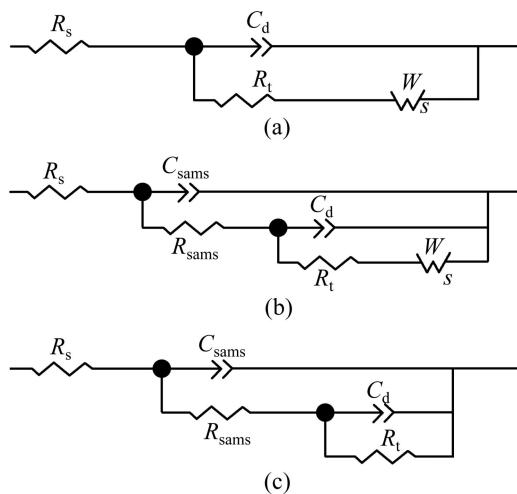


图 5 空白青铜电极和 ODT SAMs 覆盖的青铜电极的等效电路图

Fig. 5 Equivalent circuits for bare bronze (a) and SAMs of ODT covered bronze ((b), (c))

等效电路中的 R_s 为溶液电阻; R_t 为在金属表面/溶液界面发生的腐蚀反应的电荷传递电阻; W 是 Warburg 阻抗; C_d 为双电层电容。该阻抗谱呈一压扁的半圆, 其圆心在实轴以下, 这就是“弥散效应”。因此, 这里用 Q 代替 C_d , 其导纳可以定义如下:

$$Y_Q = Y_0(j\omega)^n \quad (2)$$

式中: Q 代表常相角元件 CPE; Y_0 表示系数; j 是虚根; ω 是角频率; n 是经验指数。当 $n=0$ 时 CPE 为纯电阻, 当 n 为 1 时 CPE 为纯电容, 在 Nyquist 图中, 表现为一个规则的圆。理想电极 n 值为 1, 实际电极 n 值往往小于 1, 一般 $0.6 < n < 1$, CPE 近似于电容性质。

与空白青铜电极 Nyquist(图 4)相比, 青铜电极在

不同浓度的 ODT 乙醇溶液中形成自组装膜后的 Nyquist(见图 6)显示, 随着 ODT 浓度的增高, 高频区容抗弧直径明显增大, 低频区的 Warburg 阻抗逐渐消失。高频区出现的容抗弧源于青铜电极表面形成 ODT SAMs, 能有效地阻止溶液中 Cl^- 与青铜基体接触发生腐蚀反应。当 ODT 浓度很低时, 在青铜表面形成的 SAMs 存在缺陷, 在低频区仍然存在 Warburg 阻抗, 可采用如图 5(b)所示的等效电路图对其拟合。当 ODT 的浓度高于 0.05 mol/L 以后, SAMs 的缺陷很少, 可以避免扩散的影响, Warburg 阻抗消失, 可采用如图 5(c)所示的等效电路图对其进行拟合。此外, 自组装膜的覆盖度(θ)可用式(3)计算得到^[13]:

$$1 - \theta = R_t^0 / R_t \quad (3)$$

式中: R_t^0 代表空白青铜电极的电荷传递电阻; R_t 为青铜表面形成 SAMs 后的电荷传递电阻。

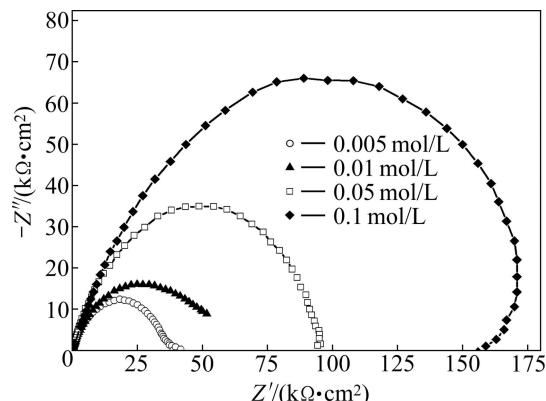


图 6 不同浓溶度 ODT SAMs 覆盖的青铜电极在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的 Nyquist 图

Fig. 6 Nyquist plots of bronze electrodes immersed in 0.5 mol/L NaCl solution and assembled for different concentrations of ODT solution

用 Zview 拟合后的相关数据列于表 2。SAMs 的双电层电容 C_d 是表征膜质量的重要因素, C_d 越小, 则膜越致密^[2]。从表 2 可以看出, 空白青铜的界面电容 C_d 为 $58.388 \mu F/cm^2$, 而青铜表面形成 SAMs 后下降了一个数量级, 说明电极表面形成了均匀致密的 SAMs^[14]。当 ODT 的浓度达到 0.1 mol/L 时, C_d 为 $0.458 \mu F/cm^2$, 形成的膜最为致密。青铜表面形成 SAMs, 电荷转移电阻增加数 10 倍, 增大了腐蚀反应能垒, 从而减缓了青铜的腐蚀。根据等效电路拟合结果计算出 SAMs 的覆盖度, 可以看出青铜在乙醇体系中形成的 ODT SAMs 的覆盖度均超过 90%, 且随 ODT

表2 不同浓度 ODT SAMs 青铜电极的等效电路分析结果和表面覆盖度

Table 2 Values of elements of equivalent circuits and film coverage (θ) of different density ODT SAMs

Concentration of SAMs/(mol·L ⁻¹)	$C_d/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_t/(k\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\theta/\%$
0 (Blank)	58.388	2.391	—
0.005	4.945	36.171	93.4
0.01	6.318	52.735	95.5
0.05	1.473	94.833	97.5
0.1	0.458	182.05	98.7

的浓度增加而增大, 此结果与极化曲线的结果一致。因此, 说明随着 ODT 浓度的增加, ODT SAMs 对青铜在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的缓蚀效果越好。

2.4 不同温度下制备的 ODT SAMs 对青铜表面性能的影响

为了研究不同温度制备的 ODT SAMs 对青铜表面性能的影响, 将青铜电极分别在 35、45 和 60 ℃ 放入 0.1 mol/L 的 ODT 中制备 SAMs, 然后在 0.5 mol/L NaCl 溶液中测试其电化学性能。

2.4.1 极化曲线

图 7 所示为在不同温度下制备的 ODT SAMs 青铜电极在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的极化曲线。由图 7 可以看出, 组装后的青铜电极无论是阳极电流密度还是阴极电流密度, 都有明显的降低。为了从极化曲线图中获得更多的信息, 将自腐蚀电位、自腐蚀电流密度和缓蚀效率列于表 3。从表 3 可以看出, 随着温度的

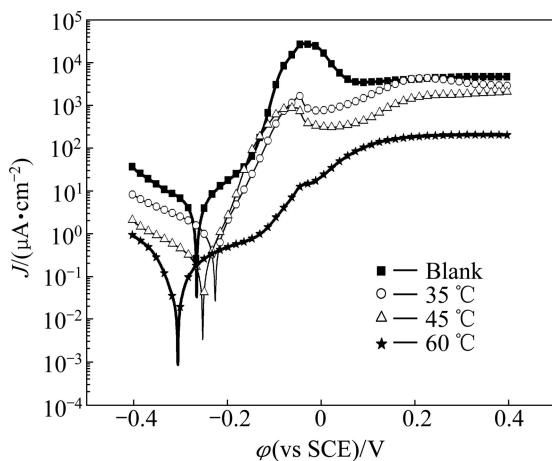


图7 空白青铜电极与不同温度 ODT SAMs 覆盖青铜电极的极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of bare bronze and bronze electrode assembled in ODT solution at different temperatures

升高, 缓蚀效率逐渐增高, 分别为 85.18%(35 ℃)、96.35%(45 ℃)和 98.10%(60 ℃)。因此, 可认为温度越高, 越有利于 ODT 在青铜表面形成较好的 SAMs, 对青铜的缓蚀效果也越明显。

表3 空白青铜电极与不同温度 ODT SAMs 覆盖的青铜电极的电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters of bare bronze and bronze electrode assembled in ODT solution at different temperatures

Temperature/°C	$\varphi_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2)$	$\eta/\%$
Blank	-263	5.832	—
35	-223	0.864 2	85.18
45	-250	0.212 4	96.35
60	-303	0.110 6	98.10

2.5 吸附行为

将表 2 计算得到的覆盖度 θ 分别代入 Temkin、Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式^[15]拟合, 结果表明 Langmuir 吸附等温式与实验结果最为吻合。根据 Langmuir 吸附等温式有

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + c \quad (4)$$

式中: c 为缓蚀剂吸附分子浓度; K 为 Langmuir 吸附平衡常数。将 $c/\theta - c$ 作图(见图 8), 可以看出 $c/\theta - c$ 呈很好的线性关系, 线性相关系数 R^2 为 0.999 9, 斜率为 1.010 3, 说明 ODT 分子在青铜表面的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型, 每个 ODT 分子大约占据 1.01 个吸附点, 是单分子层吸附。同时可以得到 Langmuir

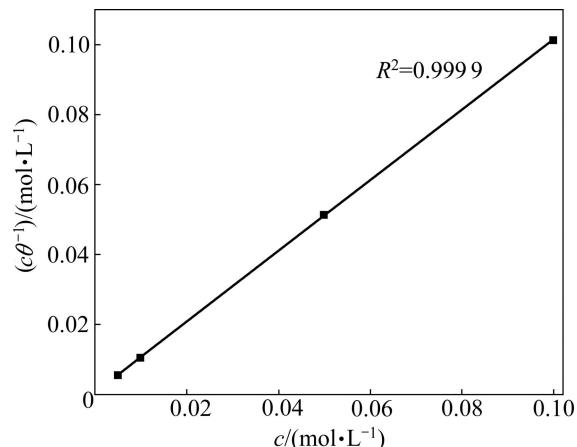


图8 根据 Langmuir 等温式模型拟合的吸附曲线图

Fig. 8 Fitting curve of corrosion data for bronze electrode according to Langmuir thermodynamic kinetic model

吸附平衡常数 K 为 2.5×10^3 L/mol。 K 与吸附吉布斯自由能 ΔG^\ominus 的关系如下^[16-17]:

$$K = \frac{1}{17.13} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ominus}{RT}\right) \quad (5)$$

式中: 17.13 为溶剂乙醇的浓度值(mol/L); R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度。计算得到 ΔG^\ominus 为 -29.5 kJ/mol, $\Delta G^\ominus < 0$ 说明 ODT 分子在青铜表面的吸附过程是一种自发的行为。通常情况下, 当 $\Delta G^\ominus < -25$ kJ/mol 时, 表示带电荷的缓蚀剂与金属共用电子成键, 为化学吸附^[18]。因此, 可以认为 ODT 分子在青铜表面的吸附为化学吸附。

3 结论

1) 在乙醇体系中 ODT 能在青铜表面形成致密的自组装膜, 当 ODT 的浓度为 0.1 mol/L、温度为 60 °C 时, 自组装膜对青铜在 0.5 mol/L NaCl 中的缓蚀效率高达 98.1%, 覆盖度为 98.7%。

2) ODT 的浓度和成膜温度均影响其在青铜表面自组装膜的质量, 随着温度和 ODT 浓度的增高, ODT 自组装膜的缓蚀效率提高, 覆盖度提高。

3) ODT 在青铜表面的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温式, 吸附机理是典型的化学吸附。

REFERENCES

- [1] ULAMAN A. An introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to self assembly [M]. New York: Academic Press, 1991: 32.
- [2] 王春涛. 金属铜腐蚀的防护[M]. 北京: 中国石油出版社, 2006: 14.
WANG Chun-tao. Protection for the corrosion of copper [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2006: 14.
- [3] MAKHALIF Z, FONDER G, LAFFINEUR F, DELHALLE J. Comparative assessment of *n*-dodecanethiol and *n*-dodecaneselenol monolayers on electroplated copper [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008, 621(2): 245-253.
- [4] FONDER G, LAFFINUR F, DELLHALLE J, MEKHALIF Z. Alkanethiol-oxidized copper interface: The critical influence of concentration [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 326(2): 333-338.
- [5] WANG P, LIANG C, HUANG N. Studies on corrosion inhibiting of copper by alkanethiol SAMs prepared in aqueous micellar solution [J]. Materials and Corrosion, 2010, 61(4): 332-337.
- [6] 胡钢, 吕国诚, 许淳淳, 吴小红. BTA 和钼酸钠对青铜的缓蚀作用研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(1): 25-28.
HU Gang, LÜ Guo-cheng, XU Chun-chun, WU Xiao-hong. Synergistic effect of corrosion inhibition on bronze by benzotriazole and sodium molybdate [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2008, 20(1): 25-28.
- [7] 傅海涛, 李英, 魏无际, 朱一帆. ATM 在青铜-柠檬酸体系中的缓蚀行为及其机理[J]. 物理化学学报, 2001, 17(7): 604-608.
FU Hai-tao, LI Ying, WEI Wu-ji, ZHU Yi-fan. The inhibition of ATM on bronze corrosion in citric acid [J]. Acta Phys Chim Sin, 2001, 17(7): 604-608.
- [8] 印仁和, 姬学彬, 王慧娟, 张磊, 石新红. 钢板电镀锌表面耐蚀性聚苯胺膜的制备及辐射改性[J]. 金属学报, 2007, 43(3): 273-280.
YIN Ren-he, JI Xue-bin, WANG Hui-juan, ZHANG Lei, SHI Xin-hong. Preparation and radiation modification of anticorrosion polyaniline films synthesized by electropolymerizing on Zn-electroplated steel [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2007, 43(3): 273-280.
- [9] FENG Y, TEO W K, SIEW K S, GAO Z, TAN K L, HSIEH A K. Corrosion protect of copper by a self-assembled monolayer of alkanethiol [J]. J Electroc Chem Soc, 1997, 144(1): 55-64.
- [10] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 2 版. 北京: 化工工业出版社, 2004: 232-298.
CAO Chun-nan. Principles of erosive electrochemistry [M]. 2nd. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 232-298.
- [11] FENG Y, TEO W K, SIEW K S, GAO Z, TAN K L, HSIEH A K. The corrosion behaviour of copper in neutral tap water. Part II: Determination of corrosion rates [J]. Corrosion Science, 1996, 38(3): 387-395.
- [12] BARCIA O E, MATTOS O R, PEBERE N, TRIBOLLET B. Mass-transport study for the eleceto dissolution of copper in 1 mol/L hydrochloric acid solution by impedance [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(1): 2825-2832.
- [13] GUO W J, CHEN S H, HUANG B D, MA H Y, YANG X G. Protection of self-assembled monolayer from triethyl phosphate and mixed self-assembled monolayer from triethyl phosphate and cetyltrimethyl ammonium bromide for copper against corrosion [J]. Electrochimica Acta, 2006, 52(1): 108-113.
- [14] WANG Chun-tao, CHEN Shen-hao, ZHAO Shi-yong. Inhibition effect of AC-treated, mixed self-assembled of phenylthiourea and 1-dodecanethiol on copper [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(1): B11-B15.
- [15] BENTISS F, LEBRINI M, LAGRENEE M. Themodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption process in mild steel 2,5-bis(*n*-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles hydrochloric acid system [J]. Corrosion Science, 2005, 47(12): 2915-2931.
- [16] ELAYYACHY M, ELIDRISSI A, HAMMOUI B. New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 mol/L HCl [J]. Corrosion Science, 2006, 48(1): 2470-2479.
- [17] AL-SARAWY A A, FOUDA A S, SHEHAB EL-DEIN W A. Some thiazole derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium [J]. Desalination, 2008, 229(1): 279-293.
- [18] GELER E, AZAMBUJA D S. Corrosion inhibition of copper in chloride solution by pyrazole [J]. Corrosion Science, 2000, 42(1): 631-643.

(编辑 陈卫萍)