

2000-02-28

Inhibition of N,N'-o-phenylen-bis(3-methoxysalicylideneimine) on Copper in Halide Solutions

Hou-yi MA

Shen-hao CHEN

Zhen-lan QUAN

Lin NIU

Shu-lan LI

Recommended Citation

Hou-yi MA, Shen-hao CHEN, Zhen-lan QUAN, Lin NIU, Shu-lan LI. Inhibition of N,N'-o-phenylen-bis(3-methoxysalicylideneimine) on Copper in Halide Solutions[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(1): Article 10.

DOI: 10.61558/2993-074X.3208

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss1/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2000)01-0031-09

卤离子溶液中邻香兰素邻苯二胺 对铜的缓蚀作用

马厚义*, 陈慎豪, 全贞兰, 牛林, 李淑兰

(山东大学化学学院, 山东济南 25100)

摘要 应用恒电位稳态极化和交流阻抗技术研究了希夫碱—邻香兰素邻苯二胺(V-o-Ph-V)在中性NaCl或NaBr溶液中对金属铜阳极溶解和腐蚀的缓蚀作用. 通过比较铜在空白溶液与含有V-o-Ph-V溶液中的电化学行为解释了V-o-Ph-V的缓蚀机制. 此外还研究了V-o-Ph-V自组装膜在NaCl溶液中对铜腐蚀的缓蚀效应.

关键词: 邻香兰素邻苯二胺, 交流阻抗, 自组装膜, 缓蚀

中图分类号: TG 174. 4

文献标识码: A

铜及其合金(如Cu-Ni合金)广泛应用于各类舰船的冷凝器管、海水淡化处理设备的管道系统及滨海发电厂的热交换器等^[1], 因此关于铜的腐蚀与防护是腐蚀科学领域的一个重要研究课题. 铜是相对稳定的金属, 在已除氧并且不含有与铜离子络合的阴离子非强氧化性物质水溶液(如稀硫酸、硫酸钠溶液)中, 铜的腐蚀速率相当缓慢^[2]. 然而在未除氧的氯化钠或溴化钠溶液中, 由于卤离子 X^- (Cl^- 或 Br^-)易与 Cu^+ 离子形成稳定的 CuX_2^- 络合离子, 加速了铜的腐蚀^[2]. 铜在含有卤素离子侵蚀性环境中的腐蚀行为已有许多作者研究^[8~7]. 在卤离子介质中, 苯并三氮唑(BTAH)是抑制铜腐蚀最常用的缓蚀剂之一, Tromans等人对此有详细的报道^[8~10].

希夫碱(Schiff base)是指含有亚胺基($R-C=N-$)的一类化合物, 邻香兰素邻苯二胺是含有三个苯环的希夫碱, 分子结构如图1(a)所示, 氮原子和-OH基上的氧原子均含有孤对电子, 容易与铜、锌、钴、镍等过渡金属离子形成螯合物, 从理论上分析此类希夫碱能够有效地抑制铜的腐蚀. 本文研究了它在卤离子溶液中对铜的缓蚀作用, 对其缓蚀机理进行了理论解释. 在此基础上研究了在铜表面自组装V-o-Ph-V膜的可能性, 并通过交流阻抗方法测定了自组装膜在卤离子介质中对铜腐蚀的抑制作用.

1 实验部分

电解池装置采用三电极体系, 使用饱和甘汞电极为参比电极, 两个表观面积为 4 cm^2 的铂黑电极作为辅助电极. 工作电极由直径为 5.8 mm 的含铜量为99.87%的紫铜棒制成. 电极的

收稿日期: 1999-12-15; 修订日期: 2000-01-02

* 通讯联系人

基金项目: 国家重点基础研究专项经费资助 G19990650 和金属腐蚀与防护国家重点实验室资助; 第10届全国电化学会议(1999年10月, 杭州)推荐论文

四周用环氧树脂密封,仅有顶端接触溶液.每次实验之前,分别用 800 # 和 1500 # 的水砂纸打磨,然后用三次蒸馏水超声清洗.

NaCl 和 NaBr 药品是分析纯试剂.邻香兰素邻苯二胺 (V-o-Ph-V) 由邻香兰素与相应的胺缩合而成^[11].实验中所用的溶液由上述药品和三次蒸馏水配置而成.

选用美国 Parc 公司 M273 型恒电位仪与 5208 锁相放大器组成电化学测试系统,实验数据由计算机采集.恒电位稳态极化曲线由 M342 系统进行测试,稳态测试过程中的电位扫描速率为 0.2 mV/s,所有电位均相对于饱和甘汞电极.交流阻抗谱由 M378 交流阻抗测试系统进行测定,交流电压微扰信号的振幅为 5 mV,实验频率范围是 0.01 ~ 20 000 Hz.其中频率在 20 000 ~ 5 Hz 内从高到低以每 decade 五个频率的速率扫描,在 5 ~ 0.01 Hz 范围内通过 FFT 采集阻抗数据.

2 结果与讨论

2.1 稳态极化曲线

铜电极在 NaCl 或 NaBr 溶液中,其稳态极化行为很相似.图 2 是铜电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 空白溶液和在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl + $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ V-o-Ph-V 溶液中的稳态极化曲线.在空白溶液中,铜的阴极极化曲线没有明显的 Tafel 区域.其原因是溶液中溶解氧含量较小,且阴极反应速率受到氧扩散传质步骤和电化学步骤的混合控制.在 -280 mV 至 -460 mV 电位区间,阴极电流随电位的增加变化很小,形成了一段电流平台,这说明反应速率已被扩散步骤控制^[6].阳极极化曲线的形状与 Lee 和 Nobe 等人的结果非常相似^[12].在 -180 mV 至 -120 mV 之间是 Tafel 区域,拟合计算得到 Tafel 斜率为 56.5 mV/decade,接近于 60 mV/decade,与 Smyrl、Lee 等人的结果相符合^[2,12].在较高的阳极电位,出现一个电流峰,它是由于 CuCl 膜的形成而引起的^[13].在更高的阳极电位,CuCl 被进一步氧化成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$,电流随电位升高而增大^[12,13].

当铜电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl + $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ V-o-Ph-V 的溶液中浸泡 10 h 后,

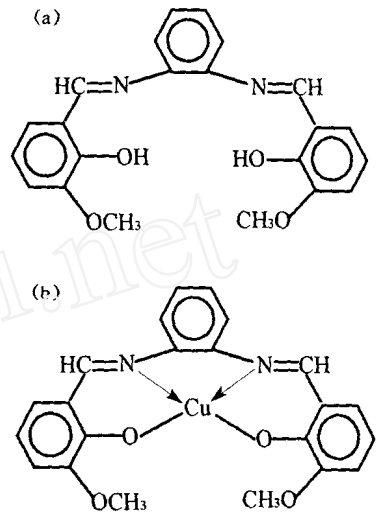


图 1 邻香兰素邻苯二胺 (V-o-Ph-V) 的分子结构 (a) 及 $\text{Cu}(\text{II})$ 与 V-o-Ph-V 螯合物 (b) 示意图

Fig. 1 Structure scheme of the V-o-Ph-V's molecule (a) and the complex of $\text{Cu}(\text{II})$ with V-o-Ph-V (b)

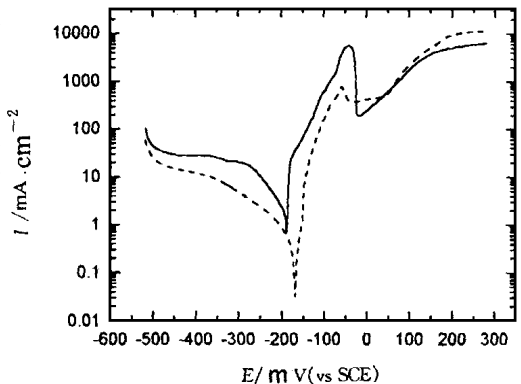


图 2 铜在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 空白溶液和在含有 V-o-Ph-V 的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中浸泡 10 h 后测定的稳态极化曲线

Fig. 2 Potentiostatic steady-state polarization curves for copper electrode in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl solutions without and with V-o-Ph-V
— no V-o-Ph-V
- - - $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ inhibitor, 10-hours immersion

腐蚀电位变化不大, 仅向正电位方向移动了约 20 mV, 但在相当大的电位范围内, 阴极反应和阳极电流均被强烈地抑制. 这说明 V-o-Ph-V 是一种混合型缓蚀剂, 同时抑制了阴极和阳极反应. 阴极电流较之无 V-o-Ph-V 时明显降低, 原来的电流平台基本消失. 阳极 Tafel 区的斜率减小至 40.9 mV/decade. 阳极电流峰的高度也显著下降. 在更高的阳极电位 (> -30 mV) 下, V-o-Ph-V 的缓蚀作用消失.

2.2 交流阴抗谱

图 3 和图 4 分别描述了腐蚀电位下铜电极在 NaCl 和 NaBr 空白溶液以及在含有缓蚀剂 V-o-Ph-V 溶液中的阻抗行为. 在空白溶液中铜的 Nyquist 阻抗谱于低频区域显示了 Warburg 阻抗, 表明腐蚀过程存在反应物或产物的扩散传质过程. 虽然腐蚀电位下铜表面同时发生氧还原和铜的溶解两个反应, 对照 Lee 和 Nobe 等人的结论^[12], 我们认为扩散过程主要起因于电极表面生成的

CuX₂⁻ 向本体溶液中的传输. 另外有一个实验结果也支持这一结论: 即经多次测定, 发现在未除氧的 Na₂SO₄ 溶液中, 铜的阻抗谱并不显示 Warburg 阻抗.

铜电极在卤离子空白溶液的阻抗谱可以用图 5(a) 的等效电路拟合^[11], 图中 R_t 表示电荷传递电阻, W 代表 Warburg 阻抗. 为了增加拟合的精确度, 此处使用常相位元件 (CPE) 代替电容来描述双电层电容^[14, 15]. CPE 由 Y₀ 和 n 两个参数组成, 它的导纳可表示为^[15]:

$$Y_{CPE} = Y_0(j\omega)^{-n} \tag{1}$$

式中 $j = \sqrt{-1}$, ω 是角频率. 拟合结果列于表 1.

表 1 由图 5(a) 所示等效电路拟合铜在 NaCl 或 NaBr 空白溶液中阻抗谱得的电路参数

Tab. 1 Element values of equivalent circuit in fig. 5(a) required for fitting of impedance spectra for copper in the V-o-Ph-V-free NaCl or NaBr solutions

solutions	R _t / cm ²	CPE _{dl}		C _{dl} / μF cm ⁻²	W/ cm ²
		Y ₀ / s ⁻¹ cm ⁻² s ⁿ	n		
NaCl	1.21 × 10 ³	7.09 × 10 ⁻⁵	0.66	30.9	1.26 × 10 ⁻³
NaBr	1.32 × 10 ³	1.39 × 10 ⁻⁴	0.59	43.4	7.46 × 10 ⁻⁴

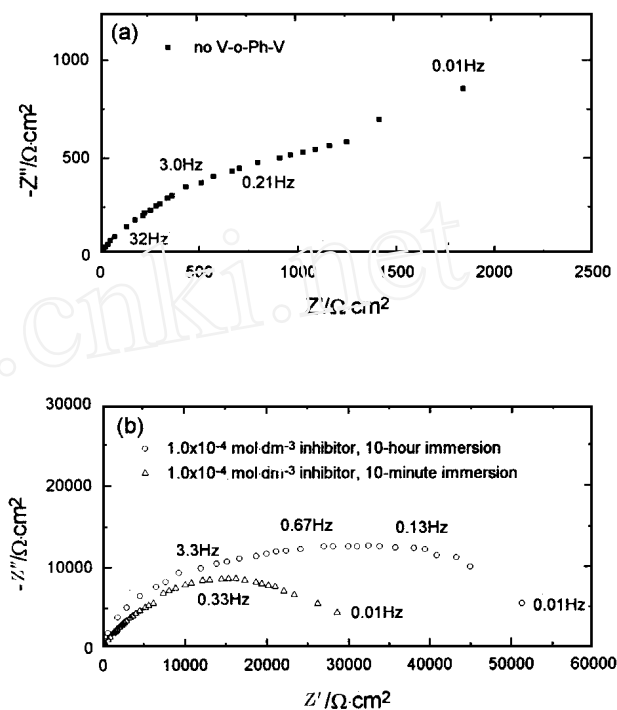


图 3 腐蚀电位下测定的铜在含有和不含 V-o-Ph-V 的 0.5 mol·dm⁻³ NaCl 溶液中的 Nyquist 阻抗谱

Fig. 3 Nyquist impedance diagrams for Cu in 0.5 mol·dm⁻³ NaCl solutions with and without V-o-Ph-V at corrosion potentials

实验测定的高频容抗弧通常不是一个规则的半圆而是一个压扁的容抗弧，这就是所谓的弥散效应^[16]。此时双电层的电化学反应趋向于一个 CPE 元件。

Y_{CPE} 表达式中的 n 值与电极表面的粗糙度有关^[13,15]， n 值越小，电极的表面粗糙度越大。从表 1 的数据可以看出在 NaCl 和 NaBr 溶液中，其 CPE_{dl} 的 n 值分别为 0.66 和 0.59，说明电极表面因被腐蚀而导致粗糙度较高。我们同时按照近来建立的弥散阻抗数据解析方法计算出了双电层电容 (C_{dl}) 数值^[15,16]。结果同时列于表 1。

在含有 V-o-Ph-V 的卤离子溶液中，铜的阻抗行为明显不同，最显著的变化之一是 Warburg 阻抗消失。另外，阻抗谱的形状与铜电极在溶液中的浸泡时间有密切关系。当电极浸泡时间较短时 (10 min)，只观察到一个压扁的容抗弧。而当电极浸泡 10 h 后，相应的阻抗谱由两个分离很好的容抗弧组成。

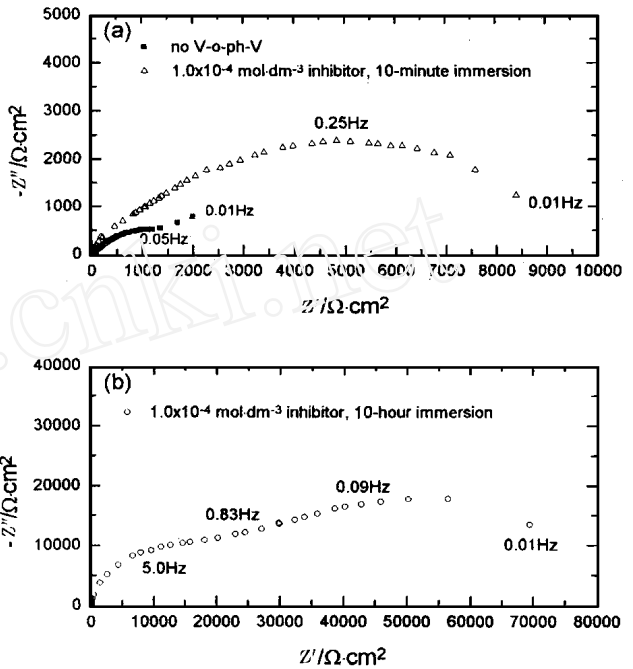


图 4 腐蚀电位下测定的铜在含有和不含 V-o-Ph-V 的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaBr 溶液中的 Nyquist 阻抗谱
Fig. 4 Nyquist impedance diagrams for Cu in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaBr solutions with and without V-o-Ph-V at corrosion potentials

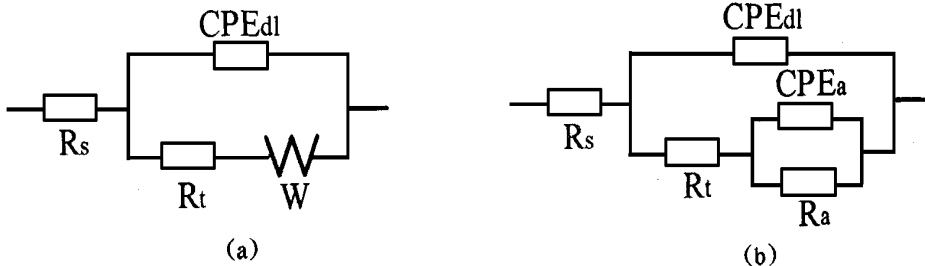


图 5 腐蚀电位下铜电极在卤离子空白溶液中 (a) 和在含有 V-o-Ph-V 卤离子溶液中发生腐蚀反应的等效电路 (b)

Fig. 5 The equivalent circuit for copper electrode in the halide solutions without inhibitor (a) and in the V-o-Ph-V-containing halid solutions (b) at corrosion potentials

在含有缓蚀剂溶液中测定的铜的电极阻抗可用图 5 (b) 所示的等效电路进行拟合，其中 CPE_{dl} 表示双电层电容， CPE_a 表示虚电容， R_a 表示虚电阻。表 2 列出拟合结果。

表 2 由图 5(b)等效电路拟合铜在含有 V-o-Ph-V 的 NaCl 或 NaBr 溶液中电极阻抗得到的电路参数

Tab. 2 Element values of equivalent in fig. 5(b) required for fitting of impedance spectra for copper in the V-o-Ph-V-containing NaCl or NaBr solutions.

Immersion time	R_t / cm^2	CPE_{dl}			R_t / cm^2	CPE_a		
		$Y_0 / \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$	n	$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$		$Y_0 / \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$	n	$C_a / \mu\text{F cm}^{-2}$
		$(n=0 \sim 1)$				$(n=0 \sim 1)$		
0.5 mol dm^{-3} NaCl + 1.0 $\times 10^{-4}$ mol dm^{-3} V - o - Ph - V								
10 minutes	8.33×10^3	1.92×10^{-5}	0.73	9.77	-	-	-	-
10 hours	2.63×10^4	1.41×10^{-6}	0.93	1.10	5.34×10^4	1.57×10^{-5}	0.47	12.9
0.5 mol dm^{-3} NaBr + 1.0 $\times 10^{-4}$ mol dm^{-3} V - o - Ph - V								
10 minutes	7.36×10^3	5.09×10^{-5}	0.67	31.6	-	-	-	-
10 hours	1.46×10^4	1.61×10^{-6}	0.94	1.25	8.16×10^4	2.65×10^{-5}	0.49	59.7

从表 2 的电化学参数发现:溶液中含有 V-o-Ph-V 时, R_t 显著增大,且随浸泡时间的增加而增大. V-o-Ph-V 的缓蚀效率(IE %)可用式(2)计算^[11].

$$IE \% = \frac{R_t - R_i}{R_i} \times 100 \% \quad (2)$$

式中 R_t 是空白溶液的电荷传递电阻, R_i 是含有缓蚀剂时的电荷传递电阻. 在不同实验条件下计算出的缓蚀效率列于表 3. V-o-Ph-V 对铜有很好的缓蚀能力,当铜电极仅在含有 1.0^{-4} mol dm^{-3} V-o-Ph-V 浓度的卤离子溶液中浸泡 10 min 后, V-o-Ph-V 的缓蚀效率就已经超过了 80 %,表明 V-o-Ph-V 极易吸附在铜表面,有效地抑制了铜的腐蚀. 我们也注意到另外两个有趣的实验结果. 一是随着浸泡时间的增加, CPE_{dl} 元件中的 n 值增加到 0.9 以上,双电层电容则降低到 $\sim 1 \mu\text{F cm}^{-2}$ 的数量级. n 值的增加表示电极表面的粗糙度减小,意味着铜被缓蚀. C_{dl} 的减小则起因于 V-o-Ph-V 在铜表面的吸附. 当 V-o-Ph-V 吸附在铜的表面后,不仅使电极/溶液界面的厚度增加,而且由于缓蚀剂的介电常数一般都小于吸附水的介电常数,于是导致腐蚀金属电极的界面电容减小^[17]. 二是虚电容 (C_a) 的数值小于 $100 \mu\text{F cm}^{-2}$, 远比 H_2S 在铁表面化学吸附产生的虚电容小得多^[14]. 比较 V-o-Ph-V 加入前后铜的阻抗行为的变化,我们认为, V-o-Ph-V 对铜的缓蚀机理不是简单几何覆盖效应,其低频容抗弧的出现缘于缓蚀剂的吸附对铜腐蚀过程阳极反应速度的影响小于对去极化还原反应(即氧的还原)速度的影响之故^[18].

表 3 不同实验条件下 V-o-Ph-V 对铜的缓蚀效率

Tab. 3 Inhibition efficiency of V-o-Ph-V on copper corrosion under different conditions

Experimental condition	IE %
0.5 M NaCl + 1.0 ×10 ⁻⁴ M V-o-Ph-V (10-minutes immersion)	85.5
0.5 M NaCl + 1.0 ×10 ⁻⁴ M V-o-Ph-V (10-hours immersion)	95.4
0.5 M NaBr + 1.0 ×10 ⁻⁴ M V-o-Ph-V (10-minutes immersion)	82.1
0.5 M NaBr + 1.0 ×10 ⁻⁴ M V-o-Ph-V (10-hours immersion)	91.0

2.3 V-o-Ph-V 对铜腐蚀及阳极溶解的缓蚀机制

1) 对铜的缓蚀

V-o-Ph-V 在较短的时间内显示出对铜较高的缓蚀能力,说明 V-o-Ph-V 很容易吸附在铜表面.目前 V-o-Ph-V 在铜表面的吸附机理尚不清楚,有待于进一步研究.但是它在铜表面的吸附很可能与下面两个因素有关.第一,-C=N-基团上的氮原子和-OH 基上的氧原子均含有孤对电子,而且整个分子呈平面结构,形成了一个离域的大 π 键,容易供给电子.第二,在自腐蚀电位下,铜表面同时发生铜的溶解和氧的还原两个反应,因此铜表面总有一定数量的 Cu(I) 离子存在.由软硬酸碱原理知^[19],V-o-Ph-V 这种含有 N 元素的软碱化合物很容易通过 N 原子上的孤对电子与铜电极表面的 Cu⁰ 或 Cu(I) 软酸形成稳定的配位键而牢固地吸附在铜/溶液界面,形成一层保护膜,有效地阻滞铜的腐蚀.

2) 对阳极溶解的抑制

按照大多数作者的观点,在表观 Tafel 区域,Cu(I) 是唯一的电化学阳极溶解产物,铜的阳极溶解是以如下的机制进行的^[8,9,12,13]:



总反应速率不是受式(3)电化学反应步骤控制,而是被 CuX₂⁻ 离子从 Helmholtz 外层到本体溶液的扩散过程所控制.按照这一反应机理,Tafel 区的直线斜率(dE/dlgI)应近似为 60 mV/decade^[8,9,12],这与图 2 的实验结果吻合.

为了研究 V-o-Ph-V 对阳极溶解的缓蚀作用,首先看一下它的分子结构(见图 1).V-o-Ph-V 是含有三个苯环的平面共轭结构的希夫碱,它的两个-C=N-基团上的氮原子和两个-OH 基上的氧原子均含有孤对电子,易与 Cu() 和 Cu() 离子形成稳定的螯合物.从理论上分析,V-o-Ph-V 可以与 Cu() 离子形成图 1(b)所示的螯合物.此配合物中含有一个五元环、两个含有双键的六元环,共三个螯合环,因此稳定性较高.实验结果也证明 V-o-Ph-V 的确能与 +2 价的铜盐生成上述结构的螯合物晶体^[12].铜表面一旦形成这种螯合物,它将覆盖在铜的表面,大大减缓内层金属的阳极溶解速率.

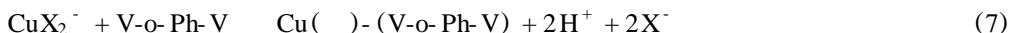
对含有 V-o-Ph-V 的 NaCl 溶液,铜阳极溶解产物的 FTIR 谱定性分析业已表明:在 Tafel 区域,该谱图与 Cu()的 V-o-Ph-V 螯合物的 FTIR 非常相似^[11]. EDAX 的分析也表明该电极产物中含有氧、氮、碳元素,说明在 NaCl 溶液中 V-o-Ph-V 与氯离子以竞争的方式参与了铜的溶解.由于 V-o-Ph-V 能与 Cu()离子形成稳定性更高的螯合物,因而在与氯离子的竞争中占据优势,我们认为,在较低的阳极电位下,V-o-Ph-V 在卤离子介质中可能以下面两种方式参与了铜的阳极溶解.

(a) 直接参与铜的阳极溶解



式(5)表示 V-o-Ph-V 吸附在铜表面.

(b) 与 CuX_2^- 反应生成配位化合物



Cu()-(V-o-Ph-V) 是不稳定的配合物,遇到氧化性物质(如氧气),它将被氧化成 Cu()-(V-o-Ph-V).这就是 Tafel 区铜电极表面产物的 FTIR 谱与 Cu(II)的 V-o-Ph-V 螯合物 FTIR 谱非常相似的原因.

2.3 V-o-Ph-V 自组装薄膜对铜腐蚀的缓蚀效应

鉴于 V-o-Ph-V 在铜表面的吸附性很强,我们研究了在铜表面自组装 V-o-Ph-V 超薄膜的可能性.首先将铜电极表面抛光、除氧、依次用水和乙醇清洗,然后把电极放在去氧的 V-o-Ph-V 乙醇溶液($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$)中浸泡.40 min 后,取出电极,再用水和乙醇清洗,然后放入 0.5 mol dm^{-3} NaCl 溶液中浸泡 30 min 后,并在腐蚀电位下测定电极阻抗.阻抗测试条件与先前一致.实验结果如图 6 所示,电极的 Nyquist 阻抗谱也显示了两个容抗弧,这一点与铜在含有 V-o-Ph-V 卤离子溶液中浸泡 10 h 后的阻抗行为相似.实验结果表明 V-o-Ph-V 在铜表面自组装成一层薄膜后,对铜的腐蚀有相当好的缓蚀能力.低频容抗弧的出现同样归因于 V-o-Ph-V 膜对腐蚀过程阴极反应速度的影响超过对阳极反应速度的影响.

3 结论

1) 在含氯离子或溴离子的溶液中,V-o-Ph-V 对铜的缓蚀作用属于混合型缓蚀剂.对所研究的体系,它对铜电极的开路腐蚀电位影响不大,但同时强烈抑制阴极和阳极反应速度.

2) 在卤离子溶液中,V-o-Ph-V 对铜表面阴极反应速率的影响超过阳极反应速率的影响导致低频区域出现另一个容

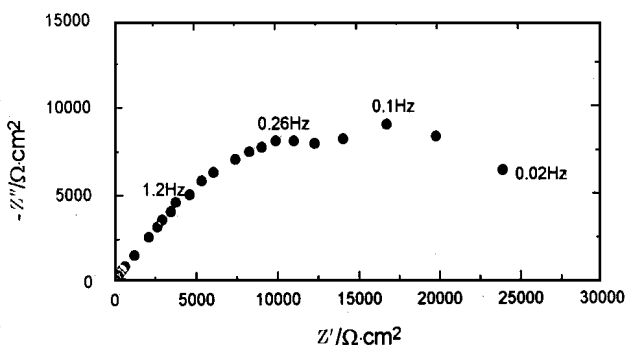


图 6 腐蚀电位下,覆盖 V-o-Ph-V 自组装膜的铜电极在 0.5 mol dm^{-3} NaCl 溶液中的阻抗谱

Fig. 6 Nyquist impedance diagrams for Cu electrode covered by V-o-Ph-V self-assembled films in 0.5 mol dm^{-3} NaCl solutions at corrosion potential

抗弧.

3) V-o-Ph-V 参与了铜的阳极溶解反应,在铜的表面生成 Cu()的螯合物 Cu()-(V-o-Ph-V),有效地抑制了铜的阳极溶解反应.

4) V-o-Ph-V 自组装膜在 NaCl 溶液中对铜的腐蚀具有较强的缓蚀作用.

Inhibition of N,N'-o-phenylen-bis(3-methoxysalicylideneimine) on Copper in Halide Solutions

MA Hou-yi^{*}, CHEN Shen-hao, QUAN Zhen-lan, NIU Lin, LI Shu-lan
(College of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100 China)

Abstract: Inhibition of N,N'-o-phenylen-bis(3-methoxysalicylideneimine) (V-o-Ph-V) on corrosion and anodic dissolution of copper in neutral NaCl and NaBr solutions was investigated in terms of potentiostatic steady-state polarization and A. C. impedance techniques. The inhibition mechanism of V-o-Ph-V to copper corrosion was interpreted in detail by comparing the electrochemical behaviors of copper in halide solutions with or without V-o-Ph-V. Besides, the inhibition effect of self-assembled V-o-Ph-V film on copper corrosion in NaCl was also studied.

Key words: N,N'-o-phenylen-bis(3-methoxysalicylideneimine) (V-o-Ph-V), A. C. impedance, self-assembled film, inhibition

References

- [1] Zhu Xiaolong, Lin Leyun, Lei Tingquan. Review on corrosion behaviors of Cu-Ni alloys in seawater[J]. Corrosion Science and Protection Technology (in Chinese), 1997, 9(1): 48.
- [2] Smyrl W H. Electrochemistry and corrosion on homogeneous and heterogeneous metal surfaces[M]. In: Bockris J O'M, Conway B E, Yeager E, White R E eds. Comprehensive Treatise of Electrochemistry: Vol. 4, New York: Plenum Press, 1981: 97~149.
- [3] Dhar H P, White R E, Burnell G, et al. Corrosion of Cu and Cu-Ni alloys in 0.5M NaCl and in synthetic seawaters[J]. Corrosion, 1985, 41(6): 317.
- [4] Bjornahl W D, Nobe K. Copper corrosion in chloride media[J]. Effect of oxygen. Corrosion, 1984, 40(2): 82.
- [5] Georgiadou M, Alkire R. Modeling of copper etching in aerated chloride solutions[J]. J. Appl. Electrochem., 1998, 28: 127.
- [6] Deslouis C, Tribollet B, Menagoli G, Musiani M M. Electrochemical behavior of copper in neutral aerated chlor-

- ride solution. I. Steady-state investigation[J]. J. Appl. Electrochem. ,1988 ,18 :374.
- [7] Deslouis C, Tribollet B, Mengoli G, Musiani M M. Electrochemical behavior of copper in neutral aerated chloride solution. Impedance investigation[J]. J. Appl. Electrochem. ,1998 ,18 :384.
- [8] Tromans D, Sun R-h. Anodic polarization behavior of copper in aqueous chloride/ benzotriazole solutions[J]. J. Electrochem. Soc. ,1991 ,142 :398.
- [9] Tromans D, Aben T. Anodic polarization behavior of copper in aqueous Bromide/ benzotriazole solutions[J]. J. Electrochem. Soc. ,1991 ,142(2) :398.
- [10] Jinturkar P, Guan Y C, Han K N. Dissolution and corrosion inhibition of copper ,zinc and their alloys[J]. Corrosion ,1988 ,54(2) :106.
- [11] Li Shulan, Ma Houyi, Lei Shengbin, et al. Inhibition of copper corrosion with Schiff base derived from 3-methoxysalicylaldehyde and o-phenyldiamine in chloride media[J]. Corrosion ,1998 ,54(12) :947.
- [12] Lee H P, Nobe K. Kinetics and Mechanisms of Cu electro-dissolution in chloride media[J]. J. Electrochem. Soc. ,1986 ,133(10) :2 035.
- [13] Benedetti A V, Sumodjo P T A, Nobe K, et al. Electrochemical studies of copper ,copper-aluminum and copper-aluminum-silver alloys :impedance results in 0.5 M NaCl[J]. Electrochim. Acta ,1995 ,40(16) :2 657.
- [14] Ma Houyi, Cheng Xiaoliang, Chen Shenhao et al. An ac impedance study of the anodic dissolution of iron in sulfuric acid solutions containing hydrogen sulfide[J]. J. Electroanal. Chem. ,1998 ,541 :11.
- [15] Wu Xiaojuan, Ma Houyi, Chen Shenhao, et al. General equivalent circuits for Faradaic electrode processes under electrochemical reaction control[J]. J. Electrochem. Soc. ,1999 ,146(5) :1 847.
- [16] Ma Houyi, Chen Shenhao, Cheng Xiaoliang, et al. Analysis of impedance data with dispersing effect by using the linear least squares regression method[J]. J. Serb. Chem, Soc. ,1997 ,62(17) :1 201.
- [17] Cao Chunan. Corrosion Electrochemistry(in Chinese) [M]. Beijing: Press of Chemical Industry. 1995 :134.
- [18] Cao Chunan. Corrosion Electrochemistry(in Chinese) [M]. Beijing: Press of Chemical Industry. 1995 :144 ~ 149.
- [19] Kuang Yafei, Chen Shu, Lin Zhicheng. A study of inhibition behavior of 2-Mercaptobenzothiazole on copper in sodium chloride solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(in Chinese) . 1995 ,15 (2) :14.