

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.02.006

# 聚氨酯表面活性剂在盐酸溶液中对钢的缓蚀性能研究

卫增峰<sup>1</sup>, 付庆林<sup>1</sup>, 许琳<sup>2</sup>, 马琦<sup>1</sup>, 权衡<sup>1\*</sup>

(1. 武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430200; 2. 河北省产品质量监督检验研究院, 河北 石家庄 050000)

**摘要:** 为解决碳钢在酸性条件下腐蚀问题, 合成了3种聚氨酯表面活性剂并将其作为缓蚀剂, 采用动电位极化曲线、电化学阻抗谱(EIS)及扫描电子显微镜(SEM)研究了缓蚀剂在 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl溶液中对碳钢腐蚀程度的影响。对不同种类、浓度条件下的缓蚀效率进行比较, 结果表明: 聚氨酯表面活性剂属于混合型抑制剂并具有良好的缓蚀性能。缓蚀效率大小为 $\text{SC2}>\text{SC3}>\text{SC4}$ , 在SC2浓度为 $1\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl时最大缓蚀率可达91.1%, 并且发现缓蚀效率随缓蚀剂浓度的增加而增加。SEM结果进一步证实了上述表面活性剂有效减缓了碳钢表面的腐蚀。

**关键词:** 碳钢腐蚀; 聚氨酯表面活性剂; 缓蚀; 电化学

中图分类号: TG174.42

文献标识码: A

## Study on corrosion inhibition properties of polyurethane surfactants on steel in hydrochloric acid solution

Wei Zengfeng<sup>1</sup>, Fu Qinglin<sup>1</sup>, Xu Lin<sup>2</sup>, Ma Qi<sup>1</sup>, Quan Heng<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China; 2. Hebei Provincial Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Shijiazhuang 050000, China)

**Abstract:** In order to solve the corrosion problem of carbon steel under acidic conditions, three kinds of polyurethane surfactants were synthesized and used as corrosion inhibitors. Potentiodynamic polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM) were used to study the effect of corrosion inhibitors on the corrosion degree of carbon steel in  $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl solution. The corrosion inhibition efficiency of polyurethane surfactants was compared under different types and concentrations. The results showed that polyurethane surfactants were mixed inhibitors with good corrosion inhibition performance. The inhibition efficiency was  $\text{SC2}>\text{SC3}>\text{SC4}$ , and the maximum inhibition rate can reach 91.1 % when the concentration of SC2 was  $1\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl, and the inhibition efficiency increased with the increase of the concentration of the inhibitor. The SEM results further confirmed that the above surfactants effectively slowed down the corrosion of carbon steel surface.

**Keywords:** carbon steel corrosion; polyurethane surfactants; corrosion inhibition; electrochemistry

收稿日期: 2023-06-12

修回日期: 2023-08-05

作者简介: 卫增峰(1993—), 男, 讲师, 博士, 研究方向: 有机化学、高分子化学, email: zfw@wtu.edu.cn

\*通信作者: 权衡(1971—), 博士, 教授, 研究方向: 功能性、高效性纺织化学品, email: quanheng2002@163.com

基金项目: 国家市场监督管理总局科技计划项目(2021MK019); 湖北省科技厅重点研发计划项目(2023BAB125); 生物质纤维与生态染整湖北省重点实验室开放课题(STRZ2023017)

碳钢广泛应用于石油和天然气工业,用于石油生产和运输管道<sup>[1-3]</sup>。然而,碳钢在酸性环境中容易被腐蚀<sup>[4-6]</sup>。最常用的保护方法是使用有机抑制剂来减少碳钢的腐蚀<sup>[7]</sup>,其中有机抑制剂中使用最广泛的一类是表面活性剂<sup>[8-9]</sup>,表面活性剂是一类可以在酸性溶液中作为缓蚀剂的有机化合物<sup>[10-11]</sup>,可用于金属防护的表面活性剂类型包括阳离子表面活性剂<sup>[12-13]</sup>、阴离子表面活性剂<sup>[14]</sup>、非离子表面活性剂<sup>[15]</sup>和双子型表面活性剂<sup>[16]</sup>等。其中,双子型表面活性剂具有更优异的缓蚀性能。例如陈志等<sup>[17]</sup>合成了含有不同联结基的 Gemini 表面活性剂,考察了合成产物对 A3 钢在酸性条件下缓蚀效果,结果表明连接基越短,缓蚀效果越好。李杰等<sup>[18]</sup>以乙二醇、环氧氯丙烷和 N,N-二甲基十二烷基叔胺通过开环和季铵化反应合成了一种树枝状的低聚型表面活性剂,研究了其对 N80 碳钢在盐酸溶液中的缓蚀性能,在浓度为 20 mg/L 时缓蚀效率可达 96.8 %。Morita T 等<sup>[19]</sup>合成了不同烷基链长的线型和星型季铵盐基三聚体表面活性剂 3Cnlin-s-Q 和 3Cntris-s-Q(n),研究了刚性短间隔链和长烷基链间的构效关系,结果表明在大多数三聚体表面活性剂中,间隔链短、烷基链长的表面活性剂水溶性较差。

然而,具有多个疏水长链结构表面活性剂的合成步骤十分繁琐、结构可靠性差,因此制约了表面活性剂的发展。聚氨酯表面活性剂具有优良的分子结

构可调控性和简便的制备工艺。利用异氰酸根的活性引入亲水和亲油链段,可制备出一系列结构丰富可调且具有优良性能的聚氨酯表面活性剂,同时,制备工艺的简便性更利于其实现工业化生产。

本文制备了 3 种亲水疏水结构位置各异的长链烷基季铵型聚氨酯表面活性剂。通过动电位极化、电化学阻抗谱和 SEM 评估了 3 种聚氨酯表面活性剂对碳钢在 1.0 mol·L<sup>-1</sup> HCl 盐酸溶液中的腐蚀抑制性能。重点研究了聚氨酯表面活性剂疏水长链的数量及位置关系对缓蚀性能的影响。该研究的最终目的不仅在于证明聚氨酯表面活性剂也可以作为金属腐蚀抑制剂,而且为设计合成具有优异金属缓蚀性能的聚氨酯表面活性剂提供了新思路。

## 1 实验

### 1.1 试剂

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业级,南通润丰石油化工有限公司;N-甲基二乙醇胺(MDEA)、溴丁烷、溴十六烷、溴十六醇、化学纯,阿拉丁试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析纯,阿拉丁试剂有限公司;2-丁酮、盐酸、乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 制备工艺

图 1 为缓蚀剂的合成过程示意图。

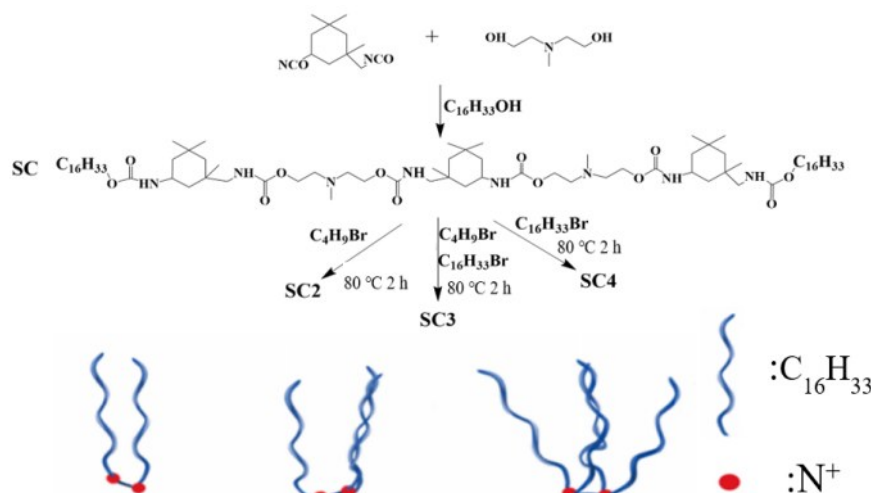


图 1 缓蚀剂的合成过程

Fig.1 Synthesis process of the corrosion inhibitor

室温下,将 IPDI 置于带机械搅拌的四口烧瓶,然后将 MDEA 水浴下快速滴加至四口烧瓶中。控

制温度不升高,滴加完成后继续反应,直到温度回落到室温,然后升温至 45 ~ 50 °C 反应 30 min 后加入十

六醇,制得聚氨酯低聚物 SC 之后,在 SC 的基础上通过季铵化反应制备聚氨酯表面活性剂,即:①升温至 80 °C,加入 DBTDL 和溴丁烷季铵化 2 h,制得 SC2。②升温至 80 °C,加入 DBTDL、溴丁烷和溴十六烷,季铵化 2 h,制得 SC3。③升温至 80 °C,加入 DBTDL 和溴十六烷,季铵化 2 h,制得 SC4。

### 1.3 电化学测试

利用动电位极化和 EIS 进行电化学测试<sup>[20]</sup>,电化学测试是在 CS 310 电化学工作站上进行。采用三电极体系,Q235 碳钢作为工作电极,CHI 150 饱和甘汞电极作为参比电极,铂电极作为对电极。电解液是不含或含有缓蚀剂的 1.0 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液。动电位极化在 25 °C、-700 mV 到 -300 mV 的电位和 1 mV·s<sup>-1</sup> 扫描速度的条件下测试。EIS 测试在 25 °C、稳定的开路电位、10<sup>-2</sup> ~ 10<sup>5</sup> Hz 的频率范围和 10 mV 的交流振幅的条件下进行。基于动电位极化测试,缓蚀效率( $I_E^a$ )可以通过公式(1)计算<sup>[21-22]</sup>:

$$I_E^a (\%) = \frac{i_0 - i_{\text{corr}}}{i_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: $i_0$ 和 $i_{\text{corr}}$ 分别表示未添加缓蚀剂和添加缓蚀剂时的腐蚀电流密度。基于 EIS 测试的数据,缓蚀效率( $I_E^b$ )可以通过公式(2)计算:

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

式中: $R_{\text{ct}}$ 和 $R_{\text{ct}}^0$ 分别表示未添加缓蚀剂和添加缓蚀剂时的电荷转移电阻。

### 1.4 SEM 测试

通过 SEM 对含有或不含缓蚀剂的 1.0 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中浸泡 24 h 的碳钢进行表征,试样表面形貌通过 15 kV 加速电压的蔡司超加场发射扫描电子显微镜(Carl Zeiss AG, Germany)得到。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电化学测试

表 1 为不同浓度 SC2、SC3 和 SC4 浸泡的碳钢在 1.0 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸中测量计算出的电化学参数。可知,随着浓度从 3×10<sup>-5</sup> mol·L<sup>-1</sup> 升到 1.0×10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup> 时,SC2 的腐蚀电流从 0.107 mA·cm<sup>-2</sup> 降到 0.031 mA·cm<sup>-2</sup>,缓蚀效率从 74.4 % 逐渐增高到 91.1 %。SC3 的腐蚀电流从 0.156 mA·cm<sup>-2</sup> 降到 0.059 mA·cm<sup>-2</sup>,缓蚀效率从 78.4 % 增高到 90.2 %。SC4 的腐蚀电流从 0.224 mA·cm<sup>-2</sup> 降到 0.071 mA·cm<sup>-2</sup>,缓蚀效率从

64.8 % 逐渐增高到 84.8 %,缓蚀效果由强到弱为 SC2>SC3>SC4。此外,当加入抑制剂的腐蚀电位与空白的腐蚀电位的差值,超过 85 mV 时,这个化合物可以被认为是阳极或者阴极类型的缓蚀剂;小于 85 mV 时,为混合型缓蚀剂<sup>[23]</sup>。SC2、SC3 和 SC4 腐蚀电位变化值最大分别为 20 mV、21 mV 和 14 mV。因此,SC2、SC3 和 SC4 属于典型的混合型抑制剂,意味着它可以同时抑制析氢反应和碳钢的溶出反应<sup>[24]</sup>。

表 1 不同浓度 SC2、SC3 和 SC4 浸泡的碳钢在 1.0 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸中测量计算出的电化学参数

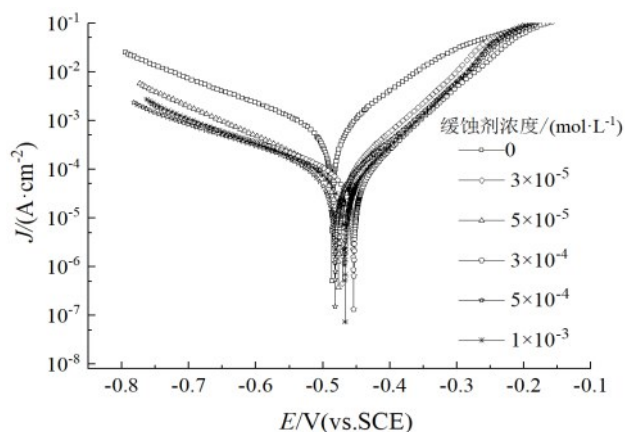
Tab.1 The calculated electrochemical parameters of carbon steel soaked in different concentrations of SC2, SC3 and SC4 measured in 1.0 mol·L<sup>-1</sup> HCl

类型	C/ (mol·L <sup>-1</sup> )	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$I_E^a/\%$	$I_E^b/\%$
SC2	3×10 <sup>-5</sup>	470	0.107	86.9	74.4
	5×10 <sup>-5</sup>	476	0.075	90.4	82.9
	3×10 <sup>-4</sup>	483	0.067	91.8	86.6
	5×10 <sup>-4</sup>	463	0.041	95.0	86.8
	1×10 <sup>-3</sup>	464	0.031	95.5	91.1
SC3	3×10 <sup>-5</sup>	480	0.156	81.0	78.4
	5×10 <sup>-5</sup>	471	0.078	89.9	79.8
	3×10 <sup>-4</sup>	487	0.075	90.8	87.0
	5×10 <sup>-4</sup>	466	0.045	92.8	89.6
	1×10 <sup>-3</sup>	473	0.059	94.5	90.2
SC4	3×10 <sup>-5</sup>	479	0.224	72.7	64.8
	5×10 <sup>-5</sup>	470	0.137	83.0	73.9
	3×10 <sup>-4</sup>	465	0.095	88.4	75.1
	5×10 <sup>-4</sup>	465	0.099	87.9	78.7
	1×10 <sup>-3</sup>	470	0.071	91.4	84.8

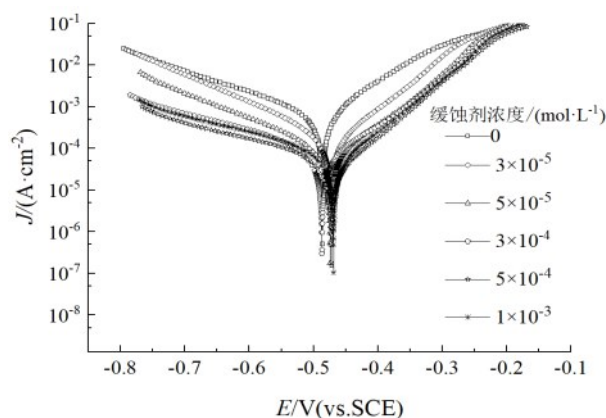
图 2 为碳钢在不同浓度 SC2、SC3 和 SC4 的 1.0 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中的极化曲线和 Nyquist 图。从图 2 可知,图上的每个点代表一个频率上的阻抗。低频阻抗值位于图的右侧,高频阻抗值位于图的左侧,半圆直径代表电化学体系的阻抗值,随着缓蚀剂浓度的增加,半圆的直径也在增加,表明了缓蚀剂明显抑制腐蚀,阻抗曲线的直径随着抑制剂浓度的增加而增大,而电容圈的直径对应腐蚀过程的电荷转移阻抗,使用 ZSimpwin 软件将电阻  $R$  与电容  $C$  组成等效电路来模拟缓蚀过程的电化学反应,拟合得到的等效电路模型见图 2 中的嵌入图。此次实验的拟

合曲线不是标准半圆,这是测试样品表面的粗糙与不均匀性导致的。相同浓度下,浓度为

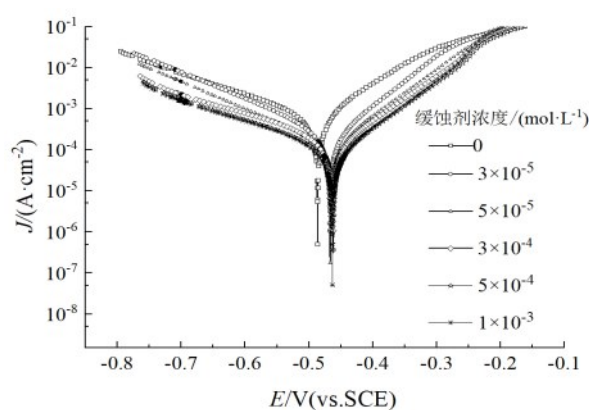
$1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的抑制剂对应曲线的半长轴最长,说明此浓度的腐蚀抑制效果最好。



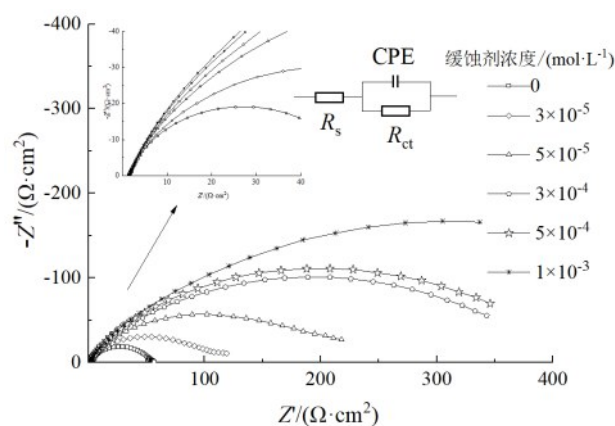
(a) 不同SC2缓蚀剂浓度的极化曲线图



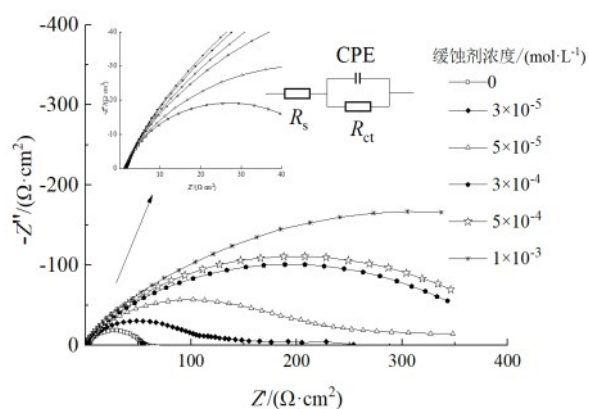
(b) 不同SC3缓蚀剂浓度的极化曲线图



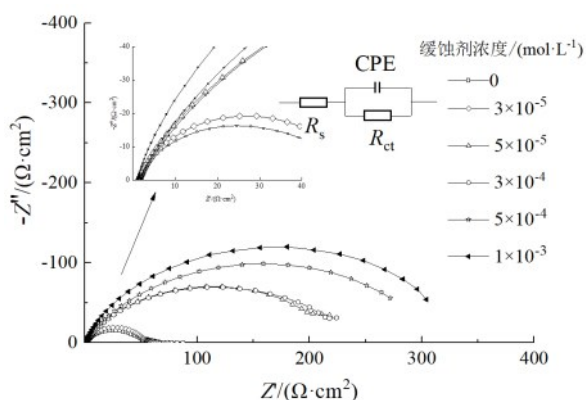
(c) 不同SC4缓蚀剂浓度的极化曲线图



(d) 不同SC2缓蚀剂浓度的Nyquist图



(e) 不同SC3缓蚀剂浓度的Nyquist图



(f) 不同SC4缓蚀剂浓度的Nyquist图

图2 碳钢在不同浓度SC2、SC3和SC4的  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl溶液中的极化曲线和Nyquist图(嵌入图为等效电路图)

Fig.2 Polarisation curves and Nyquist diagram of carbon steel in  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl solution of SC2, SC3 and SC4 (inset with the equivalent circuit diagram)



## 2.2 SEM形貌分析

钢片腐蚀的发生是钢片在一定的周围环境条件下发生电化学反应而产生的形貌破坏,因此钢片的腐蚀可以通过 SEM 形貌观察进行直观判断。图 3 是碳钢片 SEM 表面形貌图,包括空白和含有  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  SC2、SC3 和 SC4 的  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液浸泡 24 h 后得到的碳钢片。空白浸泡的钢片与缓蚀剂浸泡的钢片形貌图相比,钢片表面的损伤显著降低,3 种缓蚀剂都能显著抑制碳钢表面腐蚀。从图 3(a)可以看出,碳钢片经过  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液浸泡 24 h 后,碳钢片表面由于腐蚀溶液的侵蚀而

严重损坏并变得粗糙。图 3(b)为经过 SC2 酸溶液处理 24 h 之后碳钢表面的形貌图,可以看出钢片表面形貌很清晰、光滑完整,只有砂纸打磨后的一些纹路,钢片表面基本未发生腐蚀。图 3(c)为经过 SC3 酸溶液处理 24 h 之后碳钢表面的形貌图,此钢片的表面粗糙度增加,表现出较为明显的腐蚀痕迹。图 3(d)是经过 SC4 酸溶液处理 24 h 之后碳钢表面的形貌图,钢片表面已经因为腐蚀产生较多微孔,腐蚀较为严重。从 SEM 形貌图分析可以得知,SC2 的腐蚀抑制效率要高于 SC3 与 SC4,这与电化学腐蚀的结果是一致的。

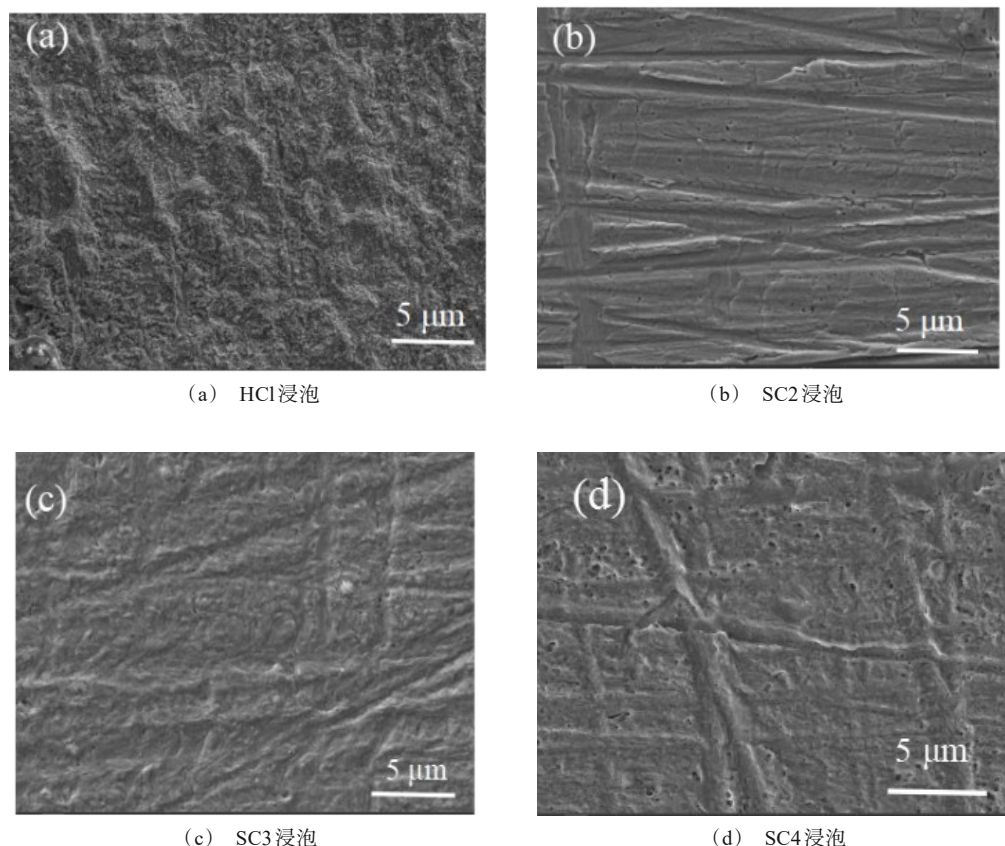


图 3 碳钢在 HCl、SC2、SC3 和 SC4 浸泡 24 h 后的扫描电镜图像

Fig.3 SEM images of carbon steel soaked in HCl, SC2, SC3 and SC4 for 24 h

## 2.3 腐蚀机理

通常,碳钢在酸性溶液中会发生严重的腐蚀,加入缓蚀剂可以减缓碳钢的腐蚀。当溶液中存在大量缓蚀剂时,缓蚀剂的亲水基团倾向于吸附在碳钢表面,疏水长链分布在钢片表面。由图 4(a)可以看出,SC2 的疏水长链整齐排列在碳钢表面,疏水长链

之间的空间位阻小,腐蚀介质与碳钢接触面积少,腐蚀抑制效果较好。从图 4(b)可以看出,由于 SC3 的两条疏水长链之间空间位阻较大,腐蚀介质与碳钢接触面积较多,腐蚀抑制效果差。从图 4(c)可以看出,SC4 的 4 条疏水长链之间空间位阻更大,腐蚀介质与碳钢接触面积更多,腐蚀抑制效果更差。

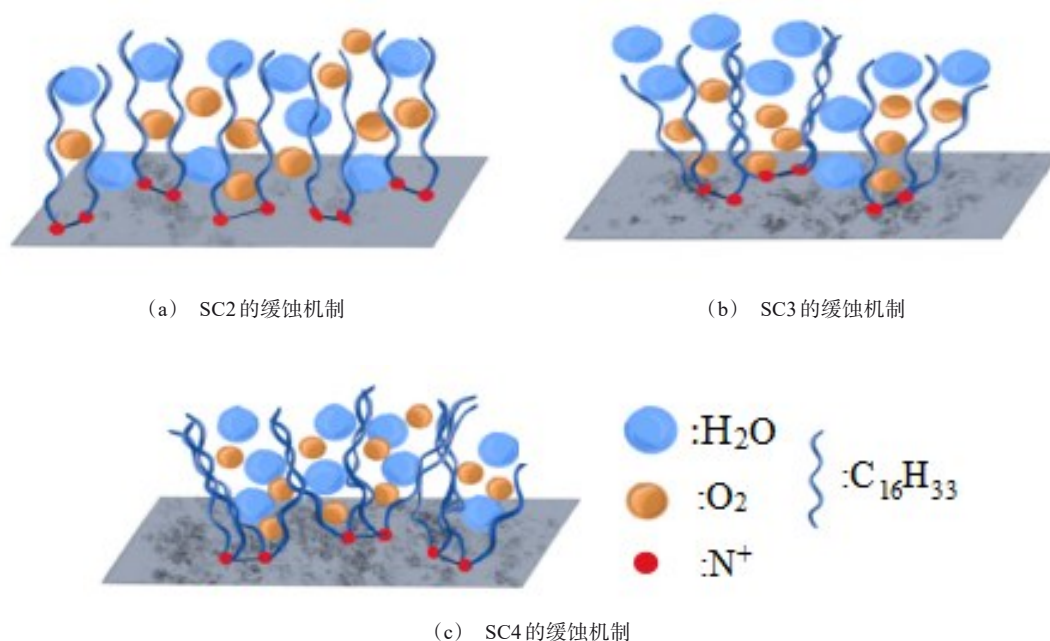


图4 SC2、SC3和SC4的缓蚀机制

Fig.4 The corrosion mechanisms of SC2, SC3 and SC4

### 3 结论

(1) SC2、SC3和SC4三种缓蚀剂对碳钢在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl液中具有良好的缓蚀性能。缓蚀剂的缓蚀效果主要取决于其化学结构,疏水长链少的缓蚀剂空间位阻小,缓蚀效果更好。在同一种缓蚀剂溶液中随其浓度的增加,缓蚀效率明显上升, $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为最适宜的浓度。

(2)从阻抗谱图与极化曲线可知,3种缓蚀剂均属于抑制腐蚀反应为主的混合型缓蚀剂,SEM图证明合成的缓蚀剂有效抑制钢片在酸性介质中的腐蚀。

### 参考文献

- [1] Yıldız R. An electrochemical and theoretical evaluation of 4,6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions[J]. Corrosion Science, 2015, 90: 544-553.
- [2] Popova A, Christov M, Vasilev A. Mono-and dicationic benzothiazolic quaternary ammonium bromides as mild steel corrosion inhibitors. Part III: Influence of the temperature on the inhibition process[J]. Corrosion Science, 2015, 94: 70-78.
- [3] Finšgar M, Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review[J]. Corrosion Science, 2014, 86: 17-41.
- [4] Ortega-Toledo D M, Gonzalez-Rodriguez J G, Casales M, et al. CO<sub>2</sub> corrosion inhibition of X-120 pipeline steel by a modified imidazoline under flow conditions[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 3780-3787.
- [5] Kermani M B, Morshed A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production: A compendium[J]. Corrosion Science, 2003, 59: 659-682.
- [6] Zhang, G A, Cheng Y F. On the fundamentals of electrochemical corrosion of X65 steel in CO<sub>2</sub>-containing formation water in the presence of acetic acid in petroleum production[J]. Corrosion Science, 2009, 51: 87-94.
- [7] Khaled K F. Monte Carlo simulations of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M sulphuric acid by some green corrosion inhibitors[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2009, 13: 1743-1756.
- [8] Ghosh S, Ray A, Pramanik N. Self-assembly of surfactants: An overview on general aspects of amphiphiles[J]. Biophysical Chemistry, 2020, 265: 106429.
- [9] Verma C, Quraishi M, Rhee K. Hydrophilicity and hydrophobicity consideration of organic surfactant compounds: Effect of alkyl chain length on corrosion protection[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2022,

- 306: 102723.
- [10] Khamis A, Saleh M M, Awad M I. Synergistic inhibitor effect of cetylpyridinium chloride and other halides on the corrosion of mild steel in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ [J]. Corrosion Science, 2013, 66: 343-349.
- [11] Hegazy M A, El-Tabei A S. Synthesis, surface properties, synergism parameter and inhibitive performance of novel cationic gemini surfactant on carbon steel corrosion in 1 M HCl solution[J]. Journal of Surfactant Detergents, 2013, 16: 221-232.
- [12] Deyab M A. Enhancement of corrosion resistance in MSF desalination plants during acid cleaning operation by cationic surfactant[J]. Desalination, 2019, 456: 32-37.
- [13] Aiad I, Shaban S M, Elged A H, et al. Cationic surfactant based on alignate as green corrosion inhibitors for the mild steel in 1.0 M HCl[J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2018, 27: 877-885.
- [14] Koundal M, Singh A K, Sharma C. Study on the effect of imidazolium ionic liquid as a modulator of corrosion inhibition of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) on mild steel in sodium chloride solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 350: 118561.
- [15] Shalabi K, Nazeer A A. Ethoxylates nonionic surfactants as promising environmentally safe inhibitors for corrosion protection of reinforcing steel in 3.5% NaCl saturated with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution [J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 1195: 863.
- [16] Migahed M A, Elgendy A, El-Rabiei M M, et al. Novel Gemini cationic surfactants as anti-corrosion for X-65 steel dissolution in oilfield produced water under sweet conditions: Combined experimental and computational investigations[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 1159: 10-22.
- [17] 陈志, 冯玉军, 周丽梅. 联接基对双子表面活性剂 12-s-12 表面活性的影响[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(5): 721-725.
- [18] 李杰, 陈巧梅, 佟威, 等. 树枝状季铵盐型低聚表面活性剂对 N80 钢在盐酸溶液中的缓蚀性能[J]. 材料保护, 2011, 44(4): 28-33.
- [19] Morita T, Yada S, Yoshimura T. Linear-and star-type quaternary ammonium salt-based trimeric surfactants: Effect of structure on adsorption and aggregation properties[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 65: 130364.
- [20] Tao Z, Zhang S, W Li Wet al. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives[J]. Corrosion Science, 2009, 51: 2588-2595.
- [21] Wang X, Yang H, Wang F. A cationic gemini-surfactant as effective inhibitor for mild steel in HCl solutions[J]. Corrosion Science, 2010, 59: 1268-1276.
- [22] Kadhum A H, Mohamad A B, Hamed L A, et al. Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by new coumarin[J]. Materials, 2014, 7: 4335-4348.
- [23] Mahdavian M, Tehrani-Bagha A R, Alibakhshi E, et al. Corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution in the presence of two cationic gemini surfactants with and without hydroxyl substituted spacers[J]. Corrosion Science, 2018, 137: 62-75.
- [24] Hegazy M A, Nazeer A A, Shalabi K. Electrochemical studies on the inhibition behavior of copper corrosion in pickling acid using quaternary ammonium salts[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 209: 419-427.