

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20171017002

荧光剂对铝合金防护涂层腐蚀监测敏感性的影响

鞠鹏飞¹, 赵祥妮², 熊亮亮², 刘 昭², 于 美², 刘建华²

(1. 上海航天设备制造总厂, 上海 200245; 2. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 荧光剂是监测铝合金早期腐蚀常用的一种技术。文中研究了荧光剂的种类和浓度对铝合金防护涂层腐蚀监测敏感性的影响。通过荧光光谱研究了 8-羟基喹啉、桑色素和香豆素 3 种荧光剂对 Al^{3+} 和 pH 的荧光响应; 通过红外光谱、扫描电镜、荧光显微镜和电化学阻抗谱研究了荧光剂添加对膜层完整性、耐蚀性及腐蚀监测敏感性的影响。结果表明: 8-羟基喹啉对 Al^{3+} 浓度变化有明显的荧光响应, 香豆素对 pH 的变化有明显的荧光响应。8-羟基喹啉和香豆素的添加对溶胶液和溶胶凝胶膜层未产生明显影响, 添加荧光剂的溶胶液保持稳定, 膜层致密且与基体结合强度高。荧光剂的添加增强了膜层的防护性能, 8-羟基喹啉对金属腐蚀表现出缓蚀作用。8-羟基喹啉和香豆素都可以监测腐蚀, 在含有 8-羟基喹啉的膜层中最早监测到的荧光点尺寸更小, 约 20 μm , 因此 8-羟基喹啉表现出更高的腐蚀监测敏感性。

关键词: 铝合金; 早期腐蚀; 荧光效应; 腐蚀监测; 防护涂层

中图分类号: TG174.3

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)03-0116-10

Effects of Fluorescent Agent on Sensitivity of Corrosion Monitoring of Anticorrosion Coatings on Aluminum Alloy

JU Peng-fei¹, ZHAO Xiang-ni², XIONG Liang-liang², LIU Zhao², YU Mei², LIU Jian-hua²

(1. Shanghai Aerospace Equipment Manufacture, Shanghai 200245; 2. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract: Fluorescent agent can be used to monitor the initial stage of aluminum alloy corrosion. Effects of species and concentration of fluorescent agents in protective coatings of aluminum alloy on the corrosion monitoring sensitivity were studied. Fluorescence responses of 8-hydroxyquinoline, morin and coumarin to Al^{3+} and pH were studied by fluorescence spectra. The influence of fluorescent agent addition on the corrosion monitoring sensitivity and performance of the coatings was characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), SEM, fluorescence microscope and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Results show that 8-hydroxyquinoline has obvious fluorescence response to the change of Al^{3+} concentration. Coumarin is sensitive to the change of pH values. The addition of 8-hydroxyquinoline or coumarin does not obviously affect the sol solutions and sol-gel films. Additionally, the sol solutions keep stable, and the films are dense with good adhesion to the matrix. The addition of fluorescent agent enhances the protection properties of the films, and 8-hydroxyquinoline shows the corrosion inhibition performance. Both 8-hydroxyquinoline and coumarin can be used to monitor corrosion. The size of fluorescent spot detected in the film with 8-hydroxyquinoline, is about 20 μm , smaller than that in the film with coumarin, which indicates the higher sensitivity of 8-hydroxyquinoline to monitor corrosion.

Keywords: aluminum alloy; corrosion initial stage; fluorescent effect; corrosion monitoring; protective coatings

收稿日期: 2017-10-17; 修回日期: 2018-05-08

网络出版日期: 2018-05-09 09:11; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180509.0910.032.html>

通讯作者: 于美(1981—), 女(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 应用表面科学; E-mail: yumei@buaa.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(51771122)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(51771122)

引文格式: 鞠鹏飞, 赵祥妮, 熊亮亮, 等. 荧光剂对铝合金防护涂层腐蚀监测敏感性的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(3): 116-125.

JU P F, ZHAO X N, XIONG L L, et al. Effects of fluorescent agent on sensitivity of corrosion monitoring of anticorrosion coatings on aluminum alloy[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(3): 116-125.

0 引言

铝合金因为具有良好的导电性、导热性、耐腐蚀性及其它优秀的力学性质等特点, 广泛应用于轻工、建材、航空航天等领域。然而铝合金易发生点蚀, 在腐蚀初期极难被发现, 一旦形成腐蚀孔, 便会进一步蚀穿, 严重威胁着汽车、船舶甚至飞行器等设备的使用安全。因此在发生明显可见的腐蚀前进行早期腐蚀监测对其使用寿命及服役安全性具有重要意义^[1-2]。

腐蚀监测技术能够标记出早期腐蚀发生区域, 有助于及时发现并进行相应维护。目前常用的腐蚀监测技术有两种, 一种是通过指示剂的变色来监测, 包括酸碱指示剂和金属离子指示剂^[3-5]。酸碱指示剂一般是有机弱酸弱碱, 如酚酞、甲基橙等, 在不同的 pH 环境下有不同的存在形态, 因而显示不同的颜色; 金属离子指示剂一般为可以和金属离子形成配合物或者沉淀的物质, 例如检测铁离子的硫氰根离子, 其与铁离子配合形成红色的配合物。另一种是通过荧光剂来监测, 如蒽醌类、偶氮类、喹啉类等有机化合物。按照荧光剂的响应方式可以将其分为荧光产生型和荧光淬灭型; 按照荧光剂的作用机理可以将其分为两种情况: ①对腐蚀局部 pH 的变化有明显响应, 与 H⁺或 OH⁻结合生成新的发荧光的物质^[6-7], 以此来监测 pH 的变化, 即腐蚀的程度, 如钙黄绿素、5,6-羧基荧光素等^[8-9]; ②对腐蚀区金属离子的浓度变化有明显的响应, 如喹啉等^[10-12], 此种荧光物质可与金属离子发生螯合作用从而产生荧光效应^[13-14]。

采用显色指示剂进行监测操作较为容易, 但是指示剂变色范围较大、颜色变化不易分辨等都会干扰腐蚀监测。而荧光剂则具有监测灵敏度高、测量精确的特点, 能更准确地评价和监测腐蚀的趋势及程度等^[15-18]。

夏铁锋等人^[19]将 8-羟基喹啉添加入不同的铝离子浓度的标准溶液, 测定不同铝离子浓度下的 8-羟基喹啉荧光曲线, 发现 8-羟基喹啉对不同浓度的铝离子响应明显不同, 用于监测铝合金的早期腐蚀, 具有较高的灵敏性和准确性。刘建华等^[20]以 7-羟基香豆素为荧光材料, 通过试验确认了最佳添加浓度, 并用外加阴极

电流法进行了验证。结果表明, 以 7-羟基香豆素为荧光剂时, 浓度在 0.2%、0.5% 和 0.8% 变化时依次响应时间变短。虽然许多研究表明荧光剂可用于铝合金的腐蚀监测, 但实际应用中的铝合金多涂覆了耐蚀涂层, 荧光剂的添加对涂层的影响及其对涂层下铝合金基体腐蚀情况的监测仍需进行研究。

一般条件下, 铝合金点蚀为吸氧腐蚀过程, 腐蚀的部位形成局部阳极和局部阴极, 阳极反应产生 Al³⁺, 使得 Al³⁺浓度增加; 阴极反应生成大量的 OH⁻, 导致阴极区 pH 的明显变化。为监测铝合金的腐蚀状况, 需选取对 Al³⁺或 pH 变化有响应的荧光物质。在众多荧光剂中, 8-羟基喹啉与 Al³⁺具有较好的亲和力, 配合形成的螯合物在紫外线照射下可发出一定频率和波长的荧光; 桑色素可选择性地与 Al³⁺形成深黄绿色、带荧光的稳定配合物; 香豆素类荧光团为苯并吡喃酮结构, 具有荧光量子产率高, Stokes 位移大, 光物理和光化学性质可调以及光稳定性好等优点, 是荧光探针分子设计中的优先候选荧光团。

文中选用 8-羟基喹啉、桑色素和香豆素 3 种荧光指示剂, 通过荧光光谱的测定研究其对铝离子和 pH 的响应, 并比较研究了荧光剂的添加对溶胶凝胶膜层完整性、腐蚀监测敏感性及耐蚀性等的影响。

1 试验部分

1.1 试验材料

九水合硝酸铝, 三羟甲基氨基甲烷 (Tris), 盐酸, 8-羟基喹啉, 桑色素, 香豆素, 正丙醇锆, 硅烷偶联剂, 无水乙醇, 硝酸, 乙酰乙酸乙酯, 环氧树脂, 二甲苯等。

金属基体采用 AA2024-T3 铝合金, 其名义化学成分如表 1 所示, 试样尺寸 50 mm×40 mm×3 mm。

表 1 AA2024-T3 铝合金名义成分

Table 1 Chemical components of AA2024-T3 aluminum alloy

(w/%)				
Element	Cu	Mg	Mn	Zn
Content	3.8-4.9	1.2-1.8	0-0.9	0.25
Element	Si	Fe	Al	
Content	0.5	0.5	Bal.	

1.2 荧光光谱的测定

按照表 2，通过控制溶液中 Al^{3+} (摩尔浓度) 浓度以及 pH 值配制相应荧光剂溶液，采用荧光分度计测量这 3 种荧光物质的荧光光谱，筛选出对 Al^{3+} 及 pH 响应敏感的荧光物质。

检测液中 3 种荧光剂的浓度均为 $5\times 10^{-6}\text{mol/L}$ (以下简称 M)，将配制好的溶液依次倒入比色皿中，检测其荧光光谱，桑色素、8-羟基喹啉及香豆素的激发波长分别为 420、360 和 310 nm。

表 2 不同荧光剂溶液 Al^{3+} 浓度和 pH 梯度的设置
Table 2 Al^{3+} concentration and pH gradient of different fluorescent agent solution

Sample	$C_{\text{Al}^{3+}} / (10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	pH
1	1	7.1
2	3	7.5
3	6	8.0
4	9	8.6
5	10	9.0

1.3 溶胶凝胶膜层的制备

涂覆前，将铝合金试样用 SiC 砂纸打磨到 2000 号，打磨后铝片浸入 50 ℃ 的除油液中约 1 min，取出后水洗，浸入硝酸出光液中出光约 10 s，分别用自来水和去离子水冲洗，然后吹干静置。

溶胶液由硅溶胶和锆溶胶两种组分组成。硅溶胶由无水乙醇 (分别为含特定浓度的 8-羟基喹啉、香豆素乙醇溶液和无水乙醇)、硅烷偶联剂和去离子水以 4 : 3 : 2 的体积比混合配得。锆溶胶由无水乙醇、乙酰乙酸乙酯和正丙醇锆以 2 : 1.2 : 2 的体积比混合配得。两溶胶液室温下单独搅拌 30 min，然后将锆溶胶在搅拌条件下缓缓加入硅溶胶中形成杂化溶胶，采用硝酸溶液调节杂化溶胶的 pH 至 4.0。

采用浸涂法对铝合金试样涂膜，试样在溶胶中浸泡时间为 5 min，提拉速度为 100 mm/min。待试样完全提拉出溶液，15 min 后进行第二次浸涂，需在室温空气中进行表干。随后将涂膜试样置于干燥箱中在 110 ℃ 下干燥 2 h。

1.4 测试与表征

对配制好的溶胶液进行理化性质测试，如外观、溶胶液 pH 值及溶胶粘度等。

通过傅里叶红外光谱对比含荧光剂的溶胶凝

胶膜层与空白试样之间膜层的化学组成；采用扫描电镜 (SEM) 观察涂膜试样的表面和截面的微观形貌；采用拉开法测定膜层与基体的结合力。

采用浸泡试样的电化学阻抗谱 (EIS) 来评价含有荧光剂的膜层的防护性能。将试样浸泡在 3.5% NaCl 溶液中，对浸泡不同时间的试样进行电化学测试，并分析膜层的防护性能。测试采用三电极体系，工作电极为涂有不同浓度、不同种类荧光剂的溶胶凝胶膜层的 AA2024-T3 铝合金，暴露面积为 1 cm^2 ，对电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。EIS 测量信号为 10 mV 的正弦波，频率范围为 100 kHz~10 mHz。

通过在 3.5%NaCl 溶液中的浸泡实验进行腐蚀监测敏感性测试，使用体视显微镜和荧光显微镜进行定期拍照，检测其荧光特征时间及相应的蚀孔半径来评价荧光剂的腐蚀监测敏感性。

2 结果与讨论

2.1 荧光剂对环境条件的响应及溶胶液的影响

图 1 为 8-羟基喹啉、桑色素、香豆素 3 种荧光剂在不同 Al^{3+} 浓度、不同 pH 下的荧光光谱。香豆素的吸收峰强度随 Al^{3+} 浓度的变化不明显而随 pH 有很明显的变化，吸收峰最强时的 pH 为 8.6。

分析 8-羟基喹啉的吸收峰曲线可得，8-羟基喹啉的吸收峰强度在一定范围随 Al^{3+} 浓度增加而增加，当浓度为 $9\times 10^{-5} \text{ M}$ 时强度最大，此后浓度继续增大时荧光强度反而下降，推测为 Al^{3+} 过高造成 Al^{3+} 和 8-羟基喹啉的配合反应程度降低。

桑色素对 pH 有着明显的响应，pH=8.0 时响应最灵敏，高于 9 时荧光强度很弱，但是铝合金发生腐蚀的区域 pH 多在 9 以上，在腐蚀监测过程中灵敏度很低。

香豆素的吸收峰强度随 Al^{3+} 浓度变化不明显，但对 pH 的变化有很明显的响应，香豆素吸收峰最强时的 pH 为 8.6。因此选用 8-羟基喹啉和香豆素进行后续试验。

图 2 为含不同浓度荧光剂的溶胶液的理化性质测试数据，荧光剂浓度分别为 2.5、5 和 10 mM。外观皆为澄清透明，未出现分层、沉淀等异常现象。与未添加荧光剂的空白组溶胶液相比，含荧光剂 8-羟基喹啉和香豆素的溶胶液的粘度有所变化，但相差不大。

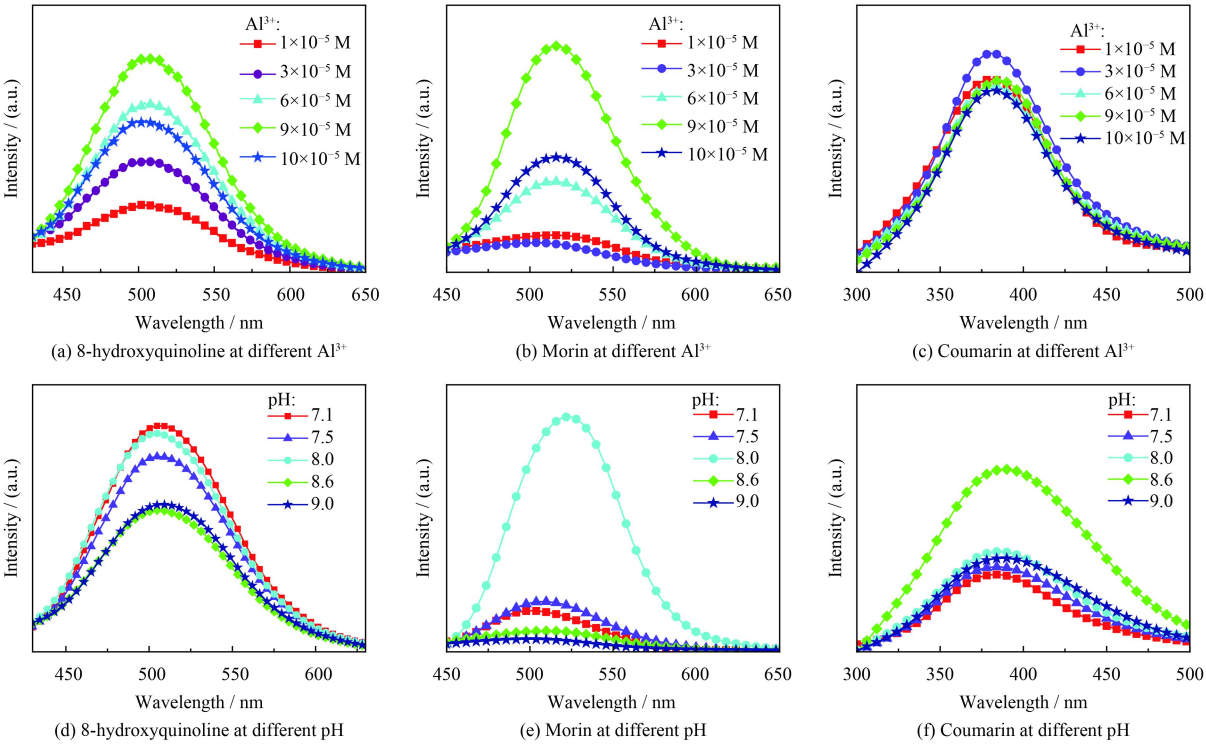


图 1 荧光剂溶液在不同 Al^{3+} 浓度、不同 pH 下的荧光光谱

Fig.1 Fluorescence spectroscopy of fluorescent agent solution with different concentration of Al^{3+} and pH

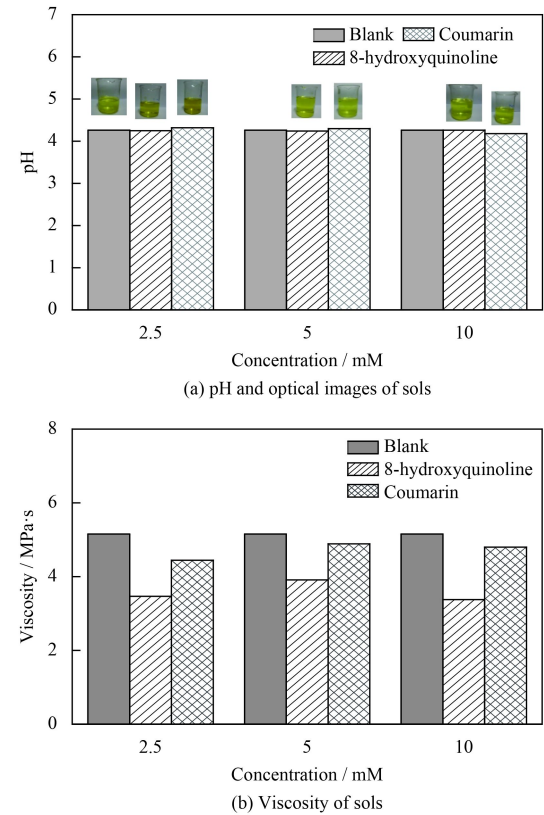


图 2 含不同浓度荧光剂的溶胶液性质

Fig.2 Properties of sols containing fluorescent agent with different concentration

2.2 傅里叶红外光谱分析

图 3 为含有 8-羟基喹啉、香豆素以及空白溶胶凝胶膜层的红外测试结果。由文献可知^[21], $3\,407\,\text{cm}^{-1}$ 和 $1\,411\,\text{cm}^{-1}$ 分别对应羟基基团 ($\text{O}-\text{H}$) 的伸缩和振动吸收, 这说明膜层中的硅烷并未完全缩聚, 仍然存在部分 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团; $2\,937\,\text{cm}^{-1}$ 和 $2\,871\,\text{cm}^{-1}$ 来自硅烷的烷基链 (CH_2); $1\,633\,\text{cm}^{-1}$ 代表 $\text{C}=\text{C}$; $1\,195\,\text{cm}^{-1}$ 和 $1\,076\,\text{cm}^{-1}$ 代表 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的不对称伸缩振动峰, 这说明硅烷水解缩聚形成了网状的结构; $1\,054\,\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰来自硅烷中

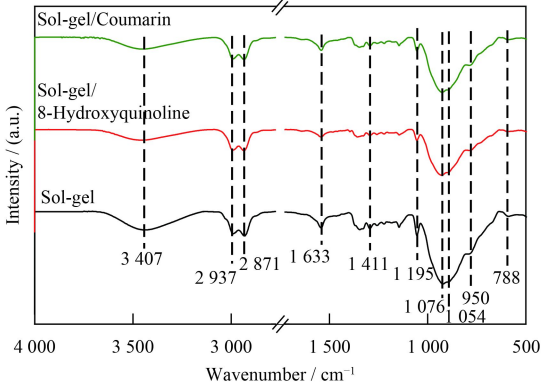


图 3 溶胶凝胶膜层的红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of sol-gel coatings

的 Si—O—Si 键的振动吸收；950 cm^{-1} 代表 Si—O—Zr 键，说明硅烷和锆盐中的 S—OH 和 Zr—OH 之间发生缩聚反应；788 cm^{-1} 代表 Al—O 键的伸缩振动吸收，这说明 Al—O—Al 键和 Al—O—Si 键的形成。将 3 种含荧光剂的溶胶凝胶膜层与空白试样对比可知，1 076、950 和 788 cm^{-1} 处的吸收峰均较空白试样弱，可知添加荧光剂降

低了膜层的交联密度 (Si—O—Si 键和 Si—O—Zr 键的数量减少)，也减少了 Al—O—Al 键和 Al—O—Si 键的形成，但是吸收峰并未完全消失，说明荧光剂的添加并未显著破坏膜层结构。

2.3 膜层微观形貌及结合强度

图 4 和图 5 分别为含荧光剂的溶胶凝胶膜层表面 SEM 形貌和截面 SEM 形貌。图 4(a)~(c) 分

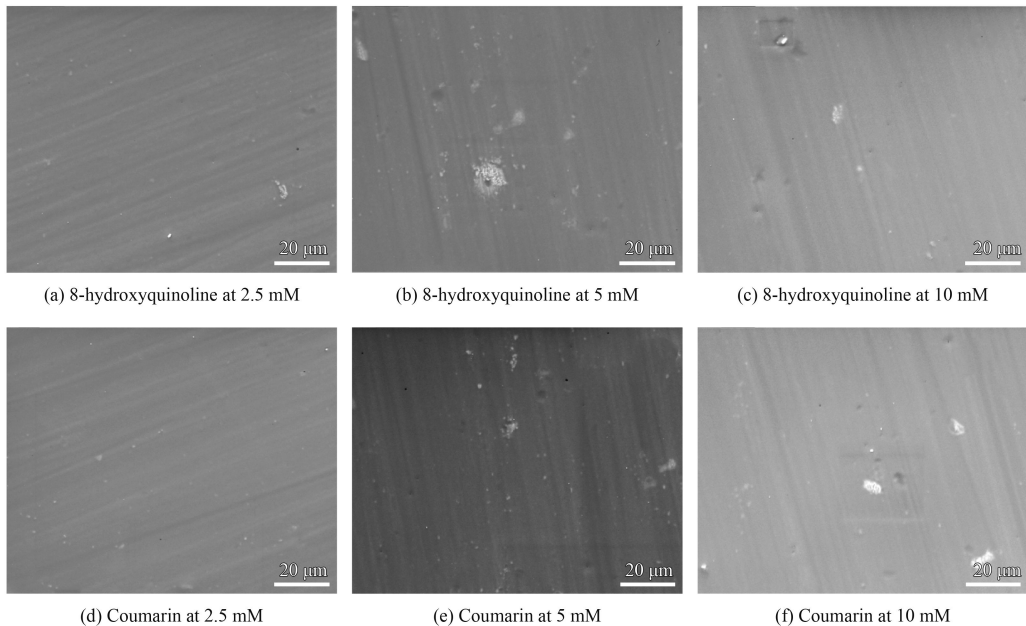


图 4 添加荧光剂的溶胶凝胶膜层表面 SEM 形貌

Fig.4 Surface SEM images of sol-gel coatings containing fluorescent agent

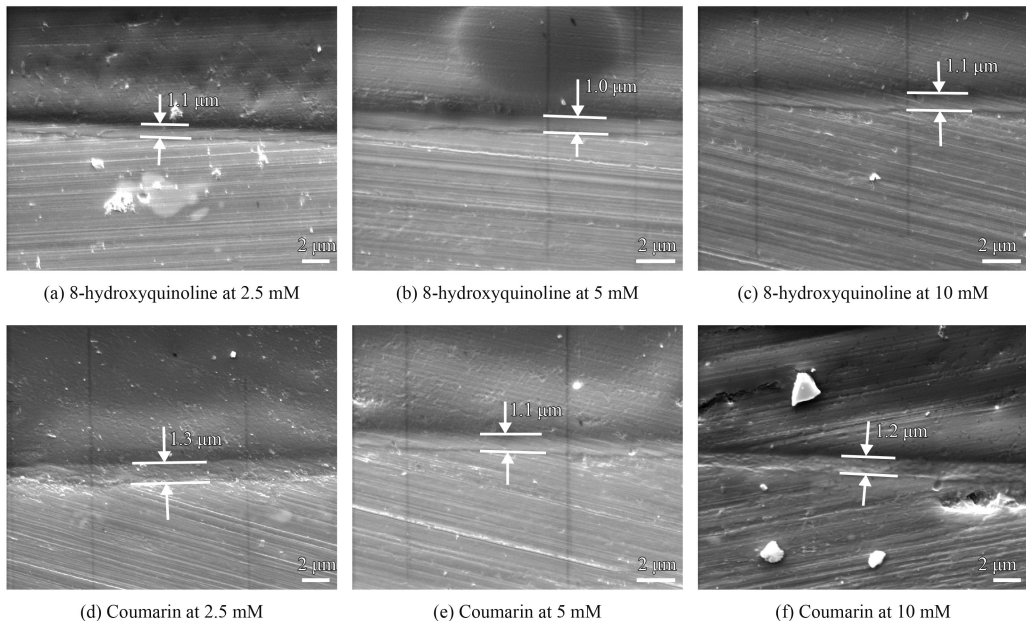


图 5 添加荧光剂的溶胶凝胶膜层截面 SEM 形貌

Fig.5 Cross section SEM images of sol-gel coatings containing fluorescent agent

别对应 8-羟基喹啉含量为 2.5、5 和 10 mM 的溶胶凝胶膜层, 图 4(d)~(f)分别对应香豆素含量为 2.5、5 和 10 mM 的溶胶凝胶膜层。可以看出铝合金表面的二次相被溶胶凝胶膜层均匀覆盖, 未出现起泡、裂纹等缺陷, 即含有荧光剂的溶胶液可在铝合金基体表面形成均一致密的完整膜层。

由图 5 可以看出, 不同含量、不同荧光剂的膜层厚度均在 1.0~1.4 μm 之间, 彼此之间无较大差异, 故可知荧光剂的添加对溶胶凝胶膜层本身的完整性和膜层厚度无明显影响。

图 6 为荧光剂不同添加浓度下膜层的结合强度及拉开实验后试样表面图。从柱状图中可以看出, 加入荧光剂后, 溶胶凝胶膜层与空白膜层相比结合强度略有下降, 添加不同浓度荧光剂的膜层之间结合强度相差不大。观察试样拉开后的表面, 均可发现部分膜层从铝合金表面脱离, 为膜层与基体界面间结合失效。结合强度的下降可能是由于荧光剂的添加降低了膜层与基体之间物理吸附和化学键合。该结果与傅里叶红外测试结果保持一致。

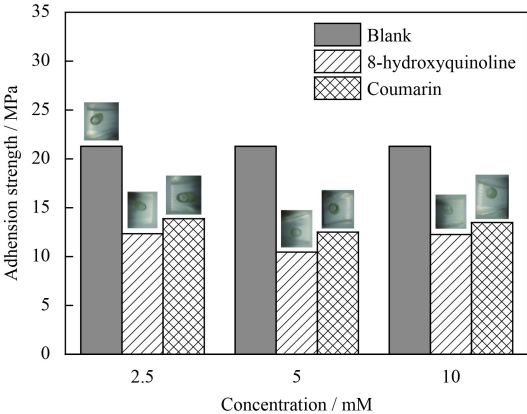


图 6 添加不同种类及浓度的荧光剂后膜层的拉开测试结果
Fig.6 Results of the pull-off tests of coatings containing fluorescent agent with different species and concentration

2.4 电化学阻抗谱

不同溶胶凝胶膜层在浸泡前和浸泡 6 d 后的电化学 Bode 图如图 7 所示。从图中可以看出, 未开始浸泡时, 添加荧光剂的膜层阻抗值高于空白膜层, 表明添加荧光剂的膜层防护性能增强, 能够减缓腐蚀; 含有荧光剂的膜层的电化学性质各不相同, 含 8-羟基喹啉的膜层总阻抗随浓度变化

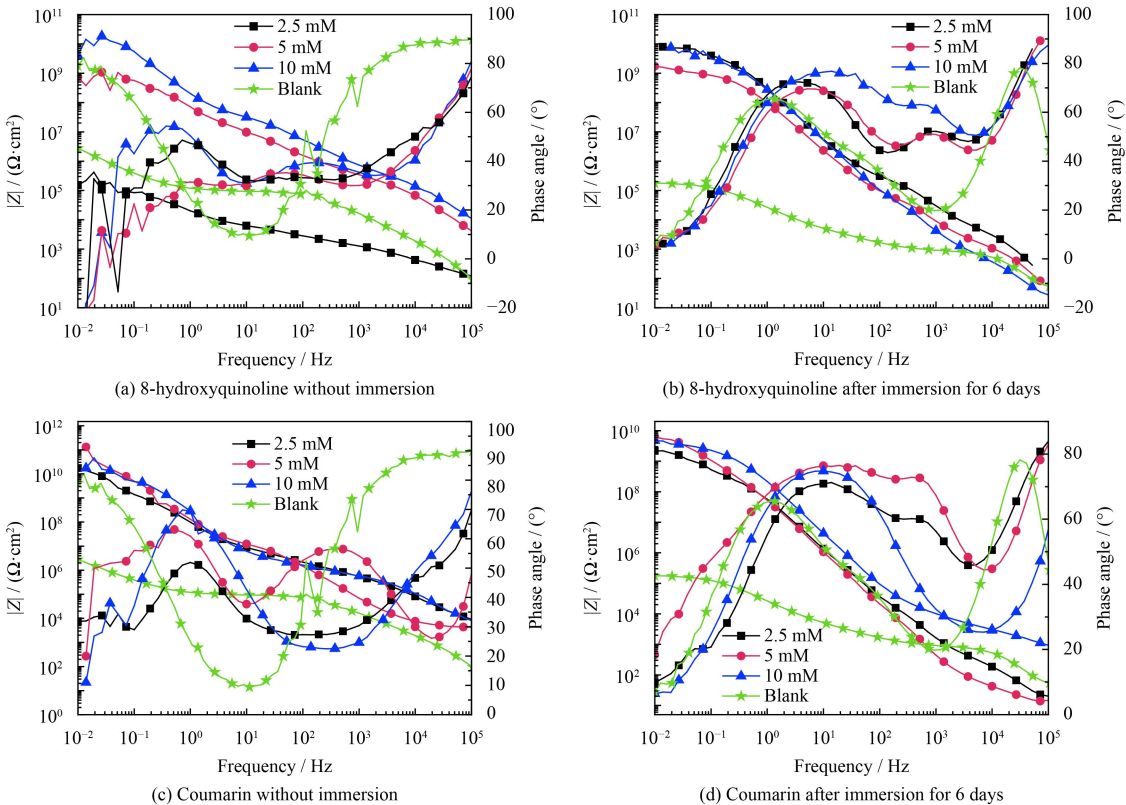


图 7 含不同荧光剂膜层浸泡不同时间的 Bode 图

Fig.7 Bode plots of sol-gel coatings containing different fluorescent agent after immersion for different time

呈现梯度变化,随添加含量的增加而增加。这是由于 8-羟基喹啉可与 Al^{3+} 形成螯合物阻止腐蚀介质对基体的腐蚀,具有一定的缓蚀作用。在浸泡 6 天后,香豆素膜层的总阻抗下降明显,这是由于在浸泡过程中腐蚀性离子的不断破坏导致膜层防护性能降低。

在 Bode 相位角图中,中高频区体现膜层外层电阻的大小,低频区体现膜层内层电阻的大小。因此可以通过 Bode 相位角图来大致比较两种膜层的防护性能,与含香豆素的膜层相比,含 8-羟基喹啉的溶胶凝胶膜层在浸泡 6 天后,膜层阻抗升高,说明 8-羟基喹啉具有一定的缓蚀性能,能够有效减缓金属基体的腐蚀进程。

2.5 腐蚀监测敏感性

含不同荧光剂的溶胶凝胶膜层浸泡前膜层表面均匀完整、无裂纹,由于膜层较薄且无色,可直接观察到铝合金基体。由于在浸泡前两天未出现腐蚀,故而无法在荧光显微镜下观察到明显的荧光点;含香豆素的溶胶凝胶膜层从第 3 天开始出现荧光点,但由于铝合金腐蚀初期腐蚀程度较低,荧光点较小较弱,如图 8 所示。此时,含有 8-羟基喹啉的溶胶凝胶膜层还未出现可辨识的光点,说明此时基体尚未发生明显的腐蚀,进一步

说明含有 8-羟基喹啉的溶胶凝胶膜层对铝合金基体具有一定的防护作用。

含 8-羟基喹啉的膜层约第 4 天出现荧光点,且出现时大小与含香豆素膜层刚出现时腐蚀点时相差不大,如图 9 所示。

图 10 所示为含香豆素膜层浸泡 4 天后的体显照片和荧光显微镜照片,可观察到荧光点的大小大致随荧光剂浓度增加而增大,由于观测点的不同可能出现偏差;在体式显微镜下出现大量腐蚀点,荧光显微镜下可直观地依据腐蚀点的位置、大小和亮度来判断不同位置发生腐蚀的严重程度。

表 3 和表 4 为含荧光剂的溶胶凝胶膜层在 3.5% NaCl 溶液中进行 7 d 浸泡实验的统计结果。结果显示含有荧光剂的膜层可有效监测早期腐蚀的发生。添加不同荧光剂的膜层腐蚀初期出现荧光点的时间不同,荧光点尺寸也不同,荧光点大小基本随荧光剂浓度增加而增大。含香豆素的溶胶凝胶膜层腐蚀初期荧光点尺寸约 $30\text{ }\mu\text{m}$,含有 8-羟基喹啉的溶胶凝胶膜层腐蚀初期荧光点尺寸约 $20\text{ }\mu\text{m}$,因此 8-羟基喹啉具有更高的腐蚀监测敏感性。此外由于其对铝合金腐蚀表现出缓蚀作用,能够有效增强溶胶凝胶膜层的防护性能,则采用 8-羟基喹啉进行后续荧光剂响应位点的研究。

此外,将 8-羟基喹啉添加到溶胶凝胶/环氧树脂

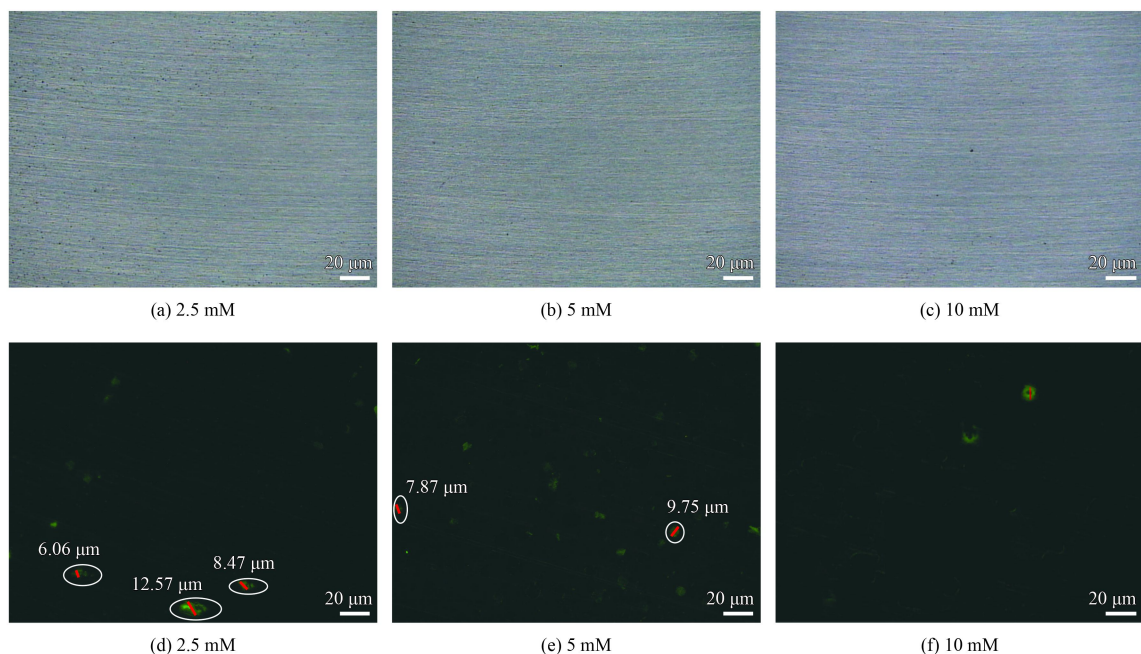


图 8 含香豆素的溶胶凝胶膜层浸泡第 3 天的光学显微形貌 (a)(b)(c) 和荧光显微形貌 (d)(e)(f)

Fig.8 Optical photos (a)(b)(c) and fluorescent images (d)(e)(f) of sol-gel coatings containing coumarin after immersion for 3 days

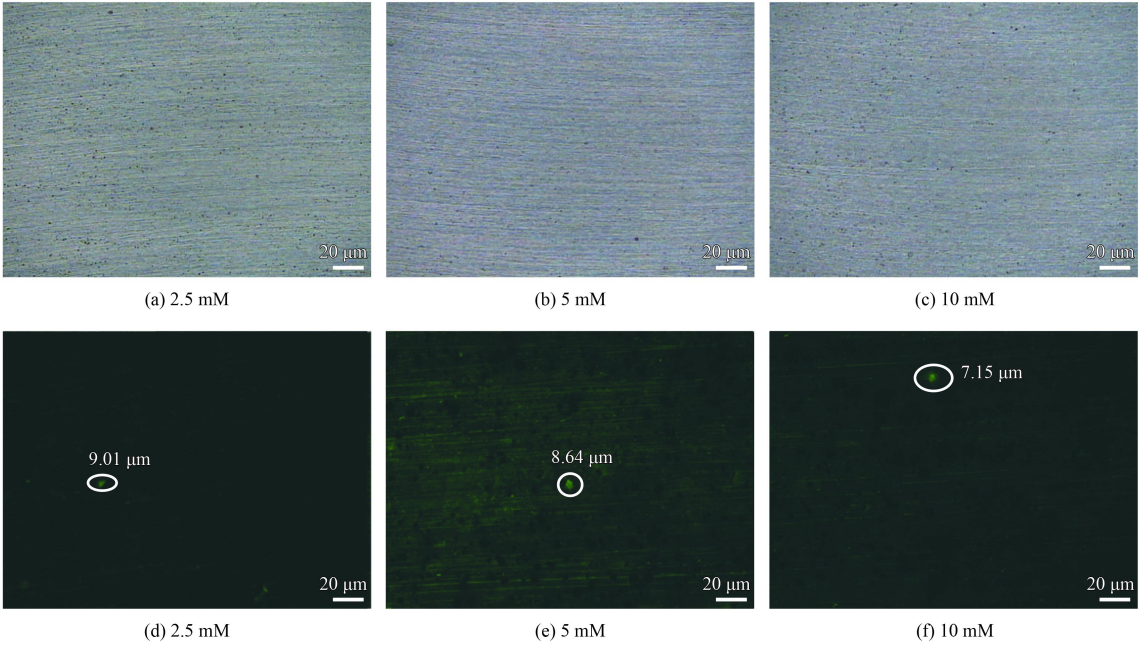


图 9 浸泡第 4 天含 8-羟基喹啉的溶胶凝胶膜层的光学显微形貌 (a)(b)(c) 和荧光显微形貌 (d)(e)(f)

Fig.9 Optical photos (a)(b)(c) and fluorescent images (d)(e)(f) of sol-gel coatings containing 8-hydroxyquinoline after immersion for 4 days

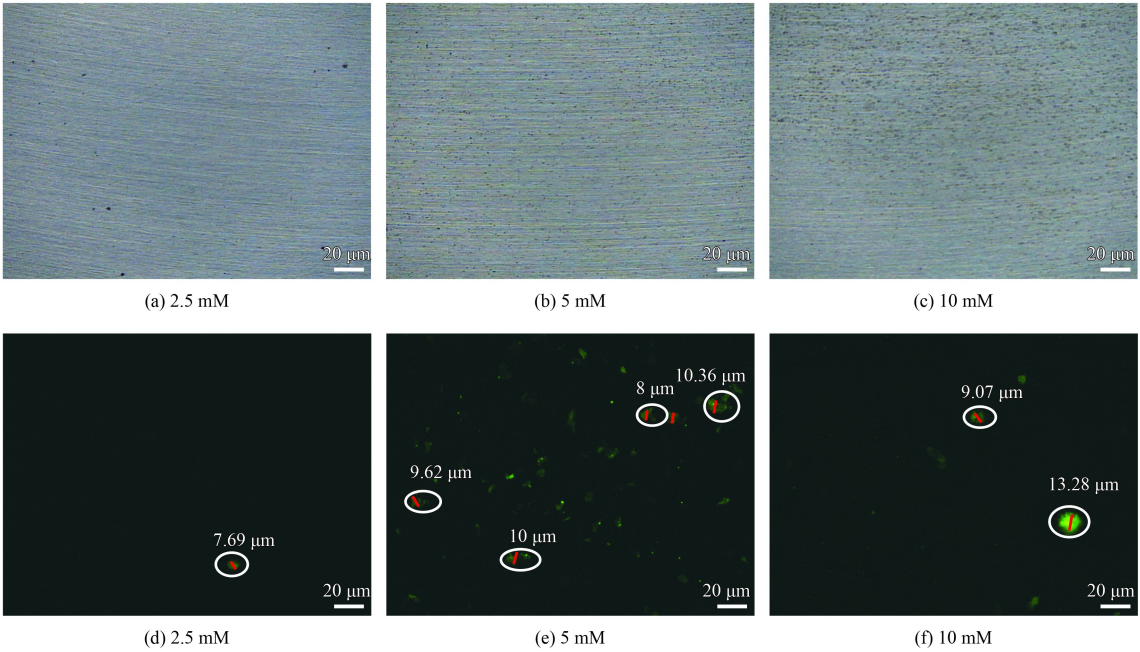


图 10 含香豆素的溶胶凝胶膜层浸泡第 4 天的光学显微形貌 (a)(b)(c) 和荧光显微形貌 (d)(e)(f)

Fig.10 Optical photos (a)(b)(c) and fluorescent images(d)(e)(f) of sol-gel coatings containing coumarin after immersion for 4 days

脂涂层体系的环氧树脂层中进行腐蚀监测敏感性实验, 添加量为环氧树脂质量的 0.8%。浸泡在 5% NaCl 溶液中, 定期观察, 并记录出现荧光点的时间和大小。浸泡至第 9 天, 膜层依然未出现明显的荧光点, 这是由于双涂层体系的物理阻隔性能好, 能够有效的阻止腐蚀性离子与金属基体

的接触, 保护金属基体不被腐蚀破坏。浸泡至第 10 d 时观察到极小的荧光点, 直径约仅有 2 μm, 同时采用体式显微镜观察试样表面, 发现膜层依然完整, 并未出现肉眼可见的腐蚀点。图 11 为浸泡 16 d 后的荧光显微镜照片, 其荧光点的规律和仅溶胶凝胶膜层浸泡实验所呈现的规律基本相同。

表 3 含不同浓度 8-羟基喹啉的膜层浸泡后荧光点分析
Table 3 Analysis of fluorescence point of coatings containing 8-hydroxyquinoline with different concentration after immersion

Concentration	Immersion days/d	Fluorescence point	Size of point/ μm	Intensity of the point
2.5 mM	0	No		
	3	No		
	4	Yes	<20	Low
	7	Yes	90	Low
5 mM	0	No		
	3	No		
	4	Yes	20	Low
	7	Yes	177	Low
10 mM	0	No		
	3	No		
	4	Yes	20	Low
	7	Yes	180	Low

表 4 含不同浓度香豆素的膜层浸泡后荧光点分析
Table 4 Analysis of fluorescence point of coatings containing coumarin with different concentration after immersion

Concentration	Immersion days/d	Fluorescence point	Size of point/ μm	Intensity of the point
2.5 mM	0	No		
	3	Yes	30	Low
	4	Yes	30	Low
	7	Yes	150	High
5 mM	0	No		
	3	Yes	36	Low
	4	Yes	40	Low
	7	Yes	200	High
10 mM	0	No		
	3	Yes	48	Low
	4	Yes	52	Low
	7	Yes	231	High

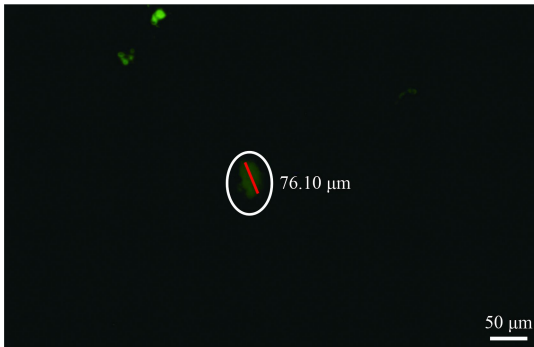
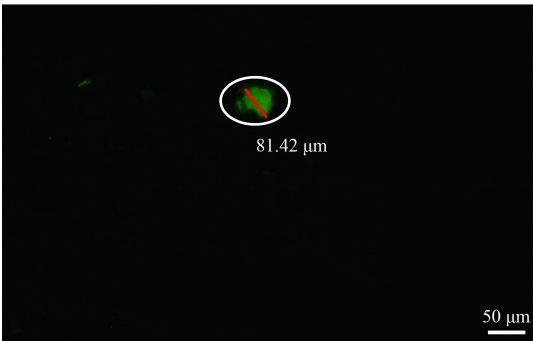
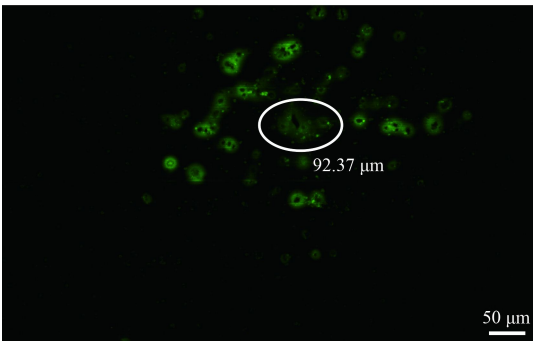


图 11 含 8-羟基喹啉的溶胶凝胶/环氧树脂涂层浸泡第 16 天时的荧光显微形貌
Fig.11 Fluorescent image of sol-gel/epoxy coating containing 8-hydroxyquinoline after immersion for 16 days

随着浸泡时间的延长 (以浸泡 20 d 和 30 d 为例), 荧光点的尺寸越来越大, 出现的荧光强度也越强, 最终呈现多个荧光点聚集区, 此时试样已经出现了肉眼可见的腐蚀点, 如图 12 所示。



(a) After immersion for 20 days



(b) After immersion for 30 days

图 12 含 8-羟基喹啉的溶胶凝胶/环氧树脂涂层长时间浸泡后的荧光显微形貌
Fig.12 Fluorescent images of sol-gel/epoxy coating containing 8-hydroxyquinoline after long-time immersion

3 结 论

- (1) 3 种荧光剂 (8-羟基喹啉, 香豆素, 桑色素) 对 Al^{3+} 浓度或 pH 的变化均有明显响应。但桑色素在 $\text{pH}=8.0$ 以外的 pH 范围响应不明显, 且荧光强度低。
- (2) 荧光剂的添加对膜层结构产生了一定的影响, 但并未破坏膜层的完整性和致密性。8-羟基喹啉具有一定的缓蚀作用, 能够有效减缓金属基体的腐蚀。
- (3) 8-羟基喹啉和香豆素两种荧光剂均可以在荧光显微镜下标定出发生腐蚀的位点, 并且将腐蚀的严重程度以荧光点的亮度、大小和数量直观地反映出来。但含有 8-羟基喹啉的溶胶凝胶膜层的蚀孔半径较小, 响应较为灵敏, 可以用于监测铝合金的早期腐蚀。

(4) 荧光剂 8-羟基喹啉添加在溶胶凝胶/环氧树脂双涂层体系的上层涂层中也可实现对腐蚀的监测。

参考文献

- [1] KARTSONAKIS IA, BALASKAS AC, KORDAS G. Influence of cerium molybdate containers on the corrosion performance of epoxy coated aluminium alloys 2024-T3[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 3771-9.
- [2] ALI J H, WANG W B, ALFANO R R, et al. Detection of corrosion and cracking beneath paint using photonic techniques[J]. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2004, 41: 1-7.
- [3] LIU G, WHEAT H G. Use of a fluorescent indicator in monitoring underlying corrosion on coated aluminum 2024-T4[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(4): C160-C166.
- [4] EL NAHHAL I M, ZOURAB S M, ELASHGAR N M. Encapsulation of phenolphthalein pH-indicator into a sol-gel matrix[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2001, 22(6): 583-590.
- [5] JOHNSON R E, AGARWALA V S. Fluorescence based chemical sensors for corrosion detection[R]. Nace International, Houston, TX (United States), 1997.
- [6] JONES D A, AMY P S. A thermodynamic interpretation of microbiologically influenced corrosion[J]. Corrosion, 2002, 58(8): 638-645.
- [7] MAIA F, TEDIM J, BASTOS A C, et al. Nanocontainer-based corrosion sensing coating[J]. Nanotechnology, 2013, 24(41): 415502.
- [8] 罗发亮, 刘志宏, 陈天禄. 用于 pH 测定的光化学敏感膜[J]. 分析化学, 2005(4): 483-486.
LUO F L, LIU Z H, CHEN T L. An optical chemical sensing membrane for the determination of pH[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2005(4): 483-486 (in Chinese).
- [9] LIU X, SPIKES H, WONG J S S. In situ pH responsive fluorescent probing of localized iron corrosion[J]. Corrosion Science, 2014, 87: 118-126.
- [10] RURACK K. Flipping the light switch 'ON' - the design of sensor molecules that show cation-induced fluorescence enhancement with heavy and transition metal ions[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2001, 57(11): 2161-2190.
- [11] LI J, LU Y. A highly sensitive and selective catalytic DNA biosensor for lead ions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(42): 10466-10467.
- [12] 王青, 羊小海, 王玲, 等. 基于脱氧核酶的新型铅离子荧光探针[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(12): 2270-2273.
WANG Q, YANG X H, WANG L, et al. Novel fluorescent probe for lead ion detection based on DNA zyme[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2007, 28(12): 2270-2273 (in Chinese).
- [13] 周艳梅, 高爱舫. 过渡金属离子荧光探针——2,6-二氨基吡啶的研究[J]. 冶金分析, 2007, 27(12): 7-10.
ZHOU Y M, GAO A F. Study of 2,6-diaminopyridine as fluorescent probe for transition metal ions[J]. Metallurgical Analysis, 2007, 27(12): 7-10 (in Chinese).
- [14] 易卫国, 张荣, 顾峥, 等. 一种新型铜离子荧光分子探针的合成与性能研究[J]. 化学学报, 2010, 69(8): 1024-1028.
YI W G, ZHANG R, GU Z, et al. Synthesis and characterization of a new fluorescence molecular probe for copper ions[J]. Acta Chimica Sinica, 2010, 69(8): 1024-1028 (in Chinese).
- [15] AUGUSTYNIAK A, TSAVALAS J, MING W. Early detection of steel corrosion via "turn-on" fluorescence in smart epoxy coatings[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009, 1(11): 2618-2623.
- [16] DHOLE G S, GUNASEKARAN G, SINGH S K, et al. Smart corrosion sensing phenanthroline modified alkyd coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 89: 8-16.
- [17] XIA T F, ZHANG L, ZHANG D Q, et al. Detection of T91 steel corrosion with a Fe³⁺-enhanced fluorescence probe[J]. Journal of Chemistry, 2015, 30: 654802.
- [18] SIBI M P, ZONG Z. Determination of corrosion on aluminum alloy under protective coatings using fluorescent probes[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 47(1): 8-15.
- [19] 夏铁锋, 李光勇, 李康, 等. 荧光分析法检测 Cl⁻溶液中 AA6061 铝合金的腐蚀[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(7): 671-674.
XIA T F, LI G Y, LI K, et al. Fluorescence analysis for corrosion of AA6061 aluminum alloy in chloride solutions[J]. Corrosion and Protection, 2014, 35(7): 671-674 (in Chinese).
- [20] 刘建华, 李兰娟, 李松梅. 铝合金早期腐蚀预警荧光涂层的研制[C]. 2004 年中国材料研讨会论文摘要集, 2004.
LIU J H, LI L J, LI S M. Development of early warning fluorescence coating for aluminum alloy[C]. Summary of Chinese Materials Symposium, 2004(in Chinese).
- [21] HU J M, LIU L, ZHANG J Q, et al. Electrodeposition of silane films on aluminum alloys for corrosion protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 58(4): 265-271.