

溶剂中水对 2024 铝合金表面膦酸自组装膜缓蚀性能的影响

陈庚, 屈钧娥, 刘少波, 王海人, 聂德键

(湖北大学 材料科学与工程学院, 武汉 430062)

[摘要] 以无水乙醇以及无水乙醇和水的混合液作为溶剂, 分别配制 5 mmol/L 的十四烷基膦酸溶液, 并采用浸泡法在 2024 铝合金表面制备了十四烷基膦酸自组装膜。根据接触角、动电位扫描、交流阻抗以及腐蚀形貌分析, 研究了采用不同溶剂时十四烷基膦酸自组装膜对 Harrison 溶液中 2024 铝合金的缓蚀作用, 探讨了溶剂中水对膜自组装行为及缓蚀性能的影响机理。

[关键词] 2024 铝合金; 膦酸自组装膜; 自组装行为; 缓蚀性能

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)02-0005-03

Effect of Water in the Solvent on the Corrosion Inhibition Performance of TDPA SAMs on the Surface of 2024 Aluminum Alloy

CHEN Geng, QU Jun-e, LIU Shao-bo, WANG Hai-ren, NIE De-jian

(Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

[Abstract] Two kinds of 5 mmol/L 1-tetradecylphosphonic acid (TDPA) solutions were prepared using absolute ethyl alcohol and a mixture of absolute ethyl alcohol and distilled water as the solvent respectively. Then TDPA SAMs (self-assembled monolayers) were formed on 2024 aluminum alloy surface by immersion in these two solutions. The corrosion inhibition performance of TDPA SAMs prepared in different solvent for the 2024 aluminum alloy in the Harrison solutions was investigated by contact angle, potentiodynamic scan, EIS(electrochemical impedance spectrum) and corrosion morphology analysis. And the influence mechanism of water in the solvent on the self-assembly behavior and the corrosion inhibition performance of the inhibitor molecules were discussed also.

[Key words] 2024 aluminum alloy; TDPA SAMs; self-assembly behavior; corrosion inhibition performance

自组装缓蚀技术与传统的缓蚀技术相比, 具有用量少、环境污染小、缓蚀效率高等特点, 因此在金属防腐领域具有重要的理论价值和广阔的应用前景。近年来, 其应用对象逐渐由纯金属扩展到合金材料, 其中铝合金因急需环保型新防腐技术替代铬酸盐转化膜技术的现状, 而成为自组装缓蚀研究中最受关注的合金材料之一。

铝表面适用的自组装体系有羧酸、膦酸和硅烷三大类, 主要通过形成 Al—O—X(X 为 C, P, Si)键而自组装成膜^[1], 但目前应用于合金表面作为缓蚀功能膜的研究主要集中于硅烷。与硅烷、羧酸相比, 纯铝表面膦酸类自组装膜在腐蚀性环境中更为稳定^[1-2], 该类缓蚀剂对铝合金具有潜在的应用前景, 然而将膦酸应用于铝合金表面构筑自组装缓蚀膜的研究鲜有报道。

膦酸分子中已具有磷羟基, 因而其自组装既可在水溶液^[3-5]中, 也可在非水溶液^[6-8]中进行。探讨溶剂对铝合金表面膦酸分子自组装行为的影响, 对优化缓蚀膜自组装体系的设计具有积极意义。

1 实验

1.1 试剂和溶液

十四烷基膦酸(TDPA)、无水乙醇、氯化钠均为分析纯。分别以无水乙醇(A), 以及二次蒸馏水与无水乙醇体积比为 0.25 : 1 的混合液(B)为溶剂, 配制 5 mmol/L 的十四烷基膦酸溶液作为组装液。配制 Harrison 溶液[3.5 g/L (NH₄)₂SO₄ + 5 g/L NaCl], 作为腐蚀性能测试液。

[收稿日期] 2011-12-19; **[修回日期]** 2012-02-15

[基金项目] 国家自然科学基金(51001045); 湖北省自然科学基金(2009CDB347)

[作者简介] 陈庚(1988—), 男, 贵州遵义人, 硕士生, 主攻自组装缓蚀技术。

[通信作者] 屈钧娥(1978—), 女, 湖北利川人, 博士, 讲师, 主要研究方向为腐蚀与防护。

1.2 自组装测试样品的制备

2024 铝合金试片经砂纸逐级打磨抛光,用无水乙醇超声清洗,冷风吹干后放入自组装液中浸泡 2 h,然后取出用无水乙醇淋洗,冷风吹干后马上用于测试。用于腐蚀形貌观察的样品经砂纸打磨后,用金刚石研磨膏逐级抛光至 $0.5\ \mu\text{m}$,再进行组装以及腐蚀实验。

1.3 测试

1) 腐蚀电化学性能测试。采用 CS-350 型电化学工作站进行动电位扫描和交流阻抗谱测试。电极系统为三电极系统,2024 铝合金作为工作电极,甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极。动电位扫描范围为 $-500\sim 500\ \text{mV}$ (相对于自腐蚀电位),扫描速度为 $1\ \text{mV/s}$ 。电化学阻抗测试在开路电位条件下进行,交流幅值为 $10\ \text{mV}$,频率扫描范围为 $10^5\sim 10^{-2}\ \text{Hz}$ 。

2) 接触角实验。采用 JC2000D 型接触角测试仪测试超纯水在试样表面的接触角,每种样品进行三次平行测试,取平均值进行比较。

3) 腐蚀形貌观察。空白试样以及自组装试样在 Harrison 溶液中浸泡 17 h 后取出,超声 2 min 去除腐蚀产物,乙醇淋洗,冷风吹干后观察腐蚀形貌。原子力显微镜(AFM)测试由 Nano Scope 3a 型 SPM(DI 公司)在接触模式下完成。

2 结果与讨论

2.1 动电位扫描

图 1 是 2024 铝合金电极在 Harrison 溶液中测得的极化曲线图,对极化曲线数据进行拟合,得出的结果见表 1。 E_{corr} 为开路电位, J_{corr} 为拟合得到的腐蚀电流密度, η 为由腐蚀电流密度计算出的缓蚀率。由数据可知,电极表面经十四烷基磷酸组装形成自组装膜后,自腐蚀电流密度下降 1~2 个数量级,抗腐蚀性能大大提高。而自组装后的自腐蚀电位正移,说明吸附膜主要为阳极型缓蚀膜。缓蚀率的比较表明,溶剂中含水时得到的自组装膜缓蚀效果明显优于不含水条件下的自组装膜,即溶剂中含水有利于形成更为致密的吸附膜。磷酸分子在铝表面的自组装,主要通过磷酸分子中的羟基和铝表面水化后的羟基之间,脱去水分子以形成 $\text{Al}-\text{O}-\text{P}$ 化学吸附键,因此铝表面的羟基密度会影响磷酸分子的吸附行为,如 Blajiev 的研究表明羟基密度更高的表面能吸附更多的磷酸分子^[5]。本实验也得到了一致结论,含水溶剂对铝合金表面的水化作用使得合金表面形成了更多羟基,从而可以和更多的磷酸分子形成 $\text{Al}-\text{O}-\text{P}$ 化学吸附键,形成更为致密的吸附膜,因此采用含水溶剂得到的自组装膜具有更

为优异的缓蚀效果。

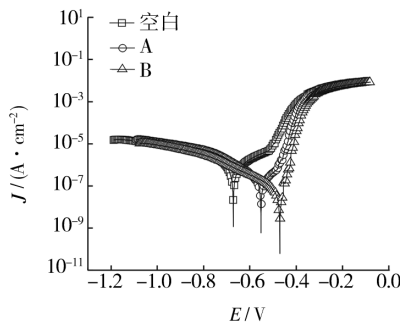


图 1 2024 铝合金电极的极化曲线

Fig. 1 The polarization curves of 2024 aluminum alloys

表 1 2024 铝合金的极化曲线电化学参数

Tab.1 The electrochemical parameters of polarization curves for 2024 aluminum alloys

溶剂	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$
空白	-0.671	1.38×10^{-6}	
A	-0.552	3.43×10^{-7}	75.15
B	-0.474	5.35×10^{-8}	96.13

2.2 交流阻抗测试

图 2 是 2024 铝合金电极在 Harrison 溶液中测得的 Nyquist 图。对阻抗数据进行拟合,得出的结果见表 2,其中 R_{ct} 为电荷转移电阻, C_{dl} 为双电层电容, n 为反应电极溶液界面均匀性的弥散常数。弥散常数趋近于 1 时,双电层电容趋近于理想电容。实验结果表明,由于磷酸分子在合金表面的吸附,自组装电极与裸电极相比,电荷传递电阻明显增大,双电层电容明显减小。而且在含水溶液中所测自组装电极的 R_{ct} 更大,和动电位扫描得到的结论一致,证明溶剂中添加水后有

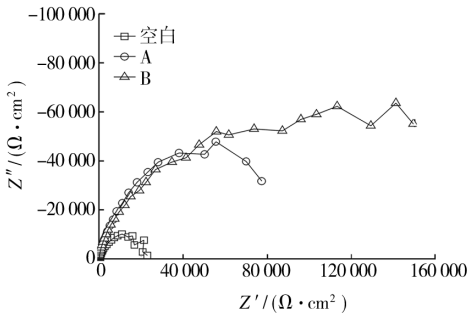


图 2 2024 铝合金电极的 Nyquist 图

Fig. 2 The Nyquist plot of 2024 aluminum alloys electrode

表 2 电化学阻抗谱参数

Tab.2 Electrochemical parameters deduced from EIS data

溶剂	$C_{\text{dl}}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n	$R_{\text{ct}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
空白	2.06×10^{-5}	0.840 3	24 265
A	9.10×10^{-6}	0.844 3	113 900
B	1.73×10^{-6}	0.873 6	140 870

利于形成更多的水合氧化铝,从而得到了更为致密的吸附膜,取得了更好的防腐蚀效果。而含水条件下自组装电极的弥散常数比无水条件下的大,也进一步体现了膜致密性的差别,含水条件下形成的膜更致密,因此膜的整体均匀性提高,弥散常数增大。然而由于合金中偏析相的存在,使得膜的吸附仍然存在缺陷,所以弥散常数值仍然小于 1。

2.3 接触角测试

表 3 是组装及未组装试样经测试得到的接触角数据。空白 2024 铝合金电极表面有氧化膜的存在,呈现出亲水性,测得的接触角平均值为 78.8°。经十四烷基膦酸分子自组装后,膦酸分子的疏水烷基定向排列指向固气界面,表面能降低,测得的接触角明显增大。在含水溶液条件下得到的自组装膜,接触角平均值达到了 102.5°,比不含水条件下所得自组装膜的平均值稍大。这可能是因为含水溶液条件下形成的膦酸膜也存在缺陷,因此裸露出来的基体部分因为含水溶液的水化呈现出亲水性。整体来看,采用两种溶剂,自组装后的合金表面疏水性能的差异没有腐蚀电化学性能之间的差异那么明显。

表 3 2024 铝合金样品接触角

溶剂	1 次/(°)	2 次/(°)	3 次/(°)	均值/(°)
空白	75.5	79.5	81.5	78.8
A	98.5	99.5	103.5	100.5
B	102.0	102.5	103.0	102.5

2.4 腐蚀形貌观察

图 3 为组装及未组装铝合金电极在 Harrison 溶液中浸泡 17 h 后,取出并超声去除表面腐蚀产物,再由 AFM 观察得到的腐蚀形貌。由整体腐蚀形貌(图 3a,c,e)来看,有自组装膜修饰的样品表面与空白样品表面相比,孔蚀数量明显减少;而含水溶剂自组装样品表面的蚀孔数量,又比无水溶剂自组装样品表面少。对样品表面非蚀孔区域进行形貌观察(图 3b,d,f),可以看到,空白样品遭受了一定程度的均匀溶解,这是呈现弱酸性的 Harrison 溶液对基体的均匀腐蚀。而自组装膜对基体腐蚀的抑制程度,同样为含水溶剂自组装比不含水溶剂自组装更为优越,说明在溶剂中含水情况下形成的自组装膜,对基体的均匀腐蚀以及合金偏析相引发的孔蚀的抑制效果都更优越,这更直观地证实了电化学实验和接触角测试的结果。

3 结论

1) 以无水乙醇及无水乙醇和水的混合液为溶剂

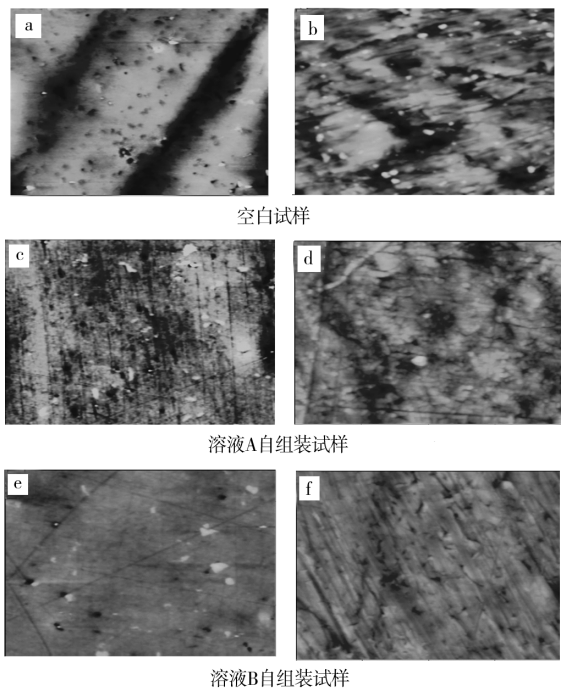


图 3 2024 铝合金试样腐蚀形貌

Fig. 3 The corrosion morphologies of 2024 aluminum alloys
的十四烷基膦酸溶液,均可在 2024 铝合金表面成功制备自组装吸附膜,吸附膦酸分子后的 2024 铝合金表面由亲水性转变为疏水性。

2) 无水乙醇溶剂中添加水后,有利于铝合金表面的羟基化,能和膦酸分子形成更多的 Al—O—P 化学吸附键,得到更为致密的自组装膜,对 2024 铝合金在 Harrasion 溶液中因偏析相引发的孔蚀以及均匀腐蚀均有更优异的抑制效果。

[参 考 文 献]

[1] DEROSE J A, HOQUE E, BHUSHAN B, et al. Characterization of Perfluorodecanoate Self-assembled Monolayers on Aluminum and Comparison of Stability with Phosphonate and Siloxy Self-assembled Monolayers[J]. Surface Science, 2008, 602: 1360—1367.
[2] LIAKOS I L, NEWMAN R C, MCALPINE E, et al. Study of the Resistance of SAMs on Aluminium to Acidic and Basic Solutions Using Dynamic Contact Angle Measurement[J]. Langmuir, 2007, 23: 995—999.
[3] WAPNERA K, STRATMANNA M, GRUNDMEIER G. Structure and Stability of Adhesion Promoting Aminopropyl Phosphonate Layers at Polymer/Aluminium Oxide Interfaces[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2007, 28: 59—70.
[4] REIS F M, MELO H G, COSTA I. EIS Investigation on Al 5052 Alloy Surface Preparation for Self-assembling Monolayer[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 1780—1788.

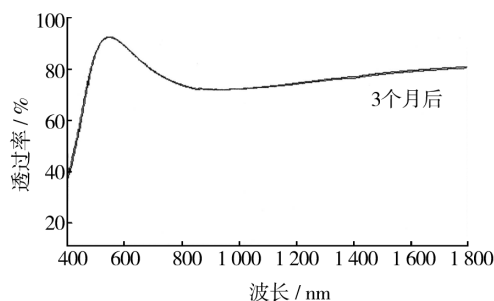


图4 霍尔无栅离子源辅助沉积薄膜的光谱曲线
Fig. 4 Hall no gate ion source assisted deposition film spectra change with time

2.5 薄膜的形貌分析

使用 AJ-III 型原子力显微镜对镀制的 DLC 膜表面粗糙度进行分析,如图 5 和图 6 所示。可以看到,使

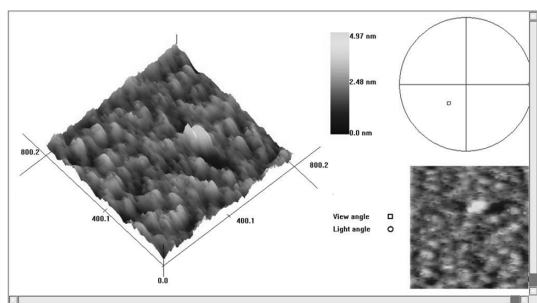


图5 霍尔无栅离子源辅助沉积薄膜的 AFM 立体图
Fig. 5 AFM of Hall no gate ion source assisted deposited thin films

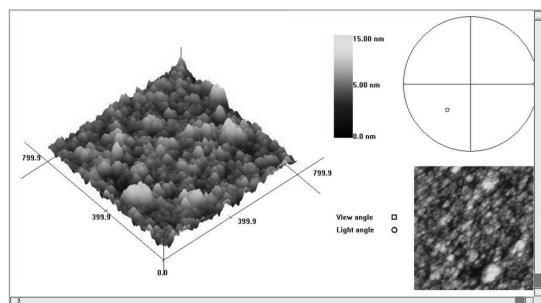


图6 常规热蒸发沉积薄膜的 AFM 立体图
Fig. 6 AFM of conventional thermal evaporation deposited thin films

用霍尔无栅离子源镀制的 DLC 膜表面粗糙度比热蒸发获得的光学膜要小。

3 结论

在离子束辅助镀膜中采用研制的霍尔无栅离子源,制备出的各种光学薄膜的膜层强度、附着性、耐腐蚀性以及光学性质,都比常规热蒸发工艺制备的薄膜有明显改善,说明文中研制的霍尔无栅离子源是一种具有良好推广和应用价值的离子源。

[参 考 文 献]

- [1] 王英剑,李庆国,范正修.电子束、离子辅助和离子束溅射三种工艺对光学薄膜性能的影响[J].强激光与粒子束,2003,15(9):842-844.
- [2] 尤大伟,李安杰,江建国,等.走向光学工业应用的辅助镀膜霍尔等离子体源[J].核技术,2002,25(9):679-683.
- [3] ENSINGER D. Low Energy Ion Assist during Deposition—an Effective Tool for Controlling Thin Film Microstructure[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,1997(B127/128):796-808.
- [4] 杜旭日,郭亨群.离子辅助镀光学薄膜的研究[J].华侨大学学报(自然科学版),2001,22(1):31-34.
- [5] 贾克辉,徐颖,高劲松,等.离子辅助镀膜技术[J].光学学报,2002,23(6):623-626.

(上接第7页)

- [5] BLAJIEV O L, ITHURBIDE A, HUBIN A, et al. XPS Study of the Assembling Morphology of 3-hydroxy-3-phosphono-butiric Acid Tert-butylester on Variously Pre-treated Al Surfaces[J]. Progress in Organic Coatings, 2008,63:272-281.
- [6] BRAM C, JUNG C, STRATMANN M. Self Assembled Molecular Monolayers on Oxidized Inhomogeneous Aluminum Surfaces[J]. Fresenius J Anal Chem, 1997, 358: 108-111.

- [7] TREVOR T Foster, MORGAN R Alexander, GRAHAM J Leggett, et al. Friction Force Microscopy of Alkylphosphonic Acid and Carboxylic Acids Adsorbed on the Native Oxide of Aluminum[J]. Langmuir, 2006, 22: 9254-9259.
- [8] GIZA M, THISEN P, GRUNDMEIRE G. Adsorption Kinetics of Organophosphonic Acids on Plasma-modified Oxide-covered Aluminum Surfaces [J]. Langmuir, 2008, 24: 8688-8694.