

文章编号: 1006-4729(2012)01-0077-04

铜和铜合金表面自组装缓蚀膜的研究进展

徐群杰

(上海电力学院 能源与环境工程学院, 上海 200090)

摘要: 在铜和铜合金表面构建自组装膜是一种有效简单的防护方法. 综述了近年来铜和铜合金表面自组装缓蚀膜的研究进程及存在的问题, 并指出了有关铜和铜合金自组装缓蚀膜的发展方向.

关键词: 铜; 铜合金; 腐蚀; 自组装缓蚀膜

中图分类号: TG178 文献标志码: A

Research Progress of Self-assembled Mono-layers as Corrosion Inhibition for Copper and Copper Alloys

XU Qun-jie

(School of Thermal Power and Environmental Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract: Self-assembled mono-layers is a new promising method of anti-corrosion for copper and copper alloys. The progress of SAMs on copper and copper alloys for anti-corrosion is summarized. The trend for the study of SAMs on copper and copper alloys is proposed.

Key words: copper; copper alloys; corrosion; self-assembled mono-layers

铜和铜合金由于其优良的导热性能、机械性能和抗污性能,在国民经济中的应用非常广泛.如发电机组中大部分的凝汽器、低压加热器和冷油器中的换热器件,以及水冷发电机的空芯导线都是铜或铜合金材料;海上军事工程的舰船水管路系统中使用较多的也是铜合金.但由于铜材料在使用过程中存在腐蚀问题,其应用也越来越受到限制.因此,研究铜合金的腐蚀行为和机理,并获得有效的防腐蚀新技术,对于生产和实践具有较高的指导意义,同时对该领域的基础研究工作也具有重大的理论价值.

由于金属材料的耐蚀性能不仅取决于金属材料本身,还与其表面结构、介质环境等密切相关,

因此近年来出现了一些新型环保的金属表面处理技术,其中自组装分子膜技术适用于铜和铜合金的防腐蚀处理.

1 铜表面自组装膜研究现状

自组装膜是在固体基底表面上借助化学键合自发形成的有序分子膜,在金属表面制备自组装膜是一种很好的防腐技术,具有用量少、缓蚀效率高特点.将缓蚀剂分子自组装在金属表面,形成致密、有序的单分子膜就可以阻挡环境介质对基底的侵蚀.

国内外学者围绕金属表面自组装膜开展了大量的研究工作,取得了许多成果.王春涛等人^[1]

收稿日期: 2011-03-18

通讯作者简介: 徐群杰(1969-),男,博士,教授,江苏丹阳人.主要研究方向为缓蚀剂,电化学,光谱电化学等.
E-mail: xuqunjie@shiep.edu.cn.

研究了不同分子结构的硫脲类化合物对铜表面自组装能力的影响. 顾玮婧等人^[2]研究了植酸在铜表面形成自组装膜对铜的缓蚀作用效果. APPA Rao B V 等人^[3]研究了 2-OTBT 自组装膜对铜的缓蚀作用, 发现制备自组装膜前后的铜在水中的接触角由 78° 增至 91° , 增强了表面膜的疏水性, 也提高了铜耐蚀性能. 张大全等人^[4,5]研究了 pH 值对铜表面自组装膜缓蚀作用的影响, 以及光敏自组装膜对铜的缓蚀作用. TILLA P 等人^[6]采用在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 高氯酸溶液中以及 $-800 \mu\text{A}$ 电流下还原 2 500 s 的方式, 对铜电极表面进行电化学还原处理并制备自组装膜, 同时研究了自组装膜在氯化钠溶液中的耐腐蚀性能. 笔者研究了植酸自组装膜对白铜 B30 的缓蚀作用^[7].

2 铜和铜合金表面自组装缓蚀膜研究存在的问题

综合分析国内外的文献可以发现, 目前对于金属表面基底的变化与自组装分子之间的作用机制, 以及自组装膜在侵蚀性环境中的化学稳定性等问题尚没有进行系统的研究, 对成膜过程中的影响因素(如基底的表面性质、溶液性质, 以及温度、时间等)及其规律性的认识还很不充分, 特别是自组装膜在侵蚀性环境中易于脱附的问题还没有解决, 这也是自组装技术不能大规模应用的根本原因之一. 为了进一步拓宽自组装膜的应用范围, 必须了解构建稳定高效的自组装膜的条件及影响因素, 并重点解决以下 4 个关键问题.

2.1 金属基体表面的处理

在金属表面进行自组装时主要依靠分子-基底及分子-分子之间作用力的协同作用^[8], 金属基底的表面状态对自组装膜的稳定性和有序性等至关重要, 因此深入研究金属表面的设计和预处理方法, 有利于改进自组装膜的质量、提高其稳定性和缓蚀效率.

对金属表面进行预处理有多种方法, 其关键是要构建合适的表面结构, 通过这种表面结构来增强基体表面与自组装分子之间的作用力, 特别是一些表面粗糙的特殊结构有可能与自组装膜之间产生缓蚀协同作用, 从而大大提高金属的耐蚀性能.

目前, 构建金属表面粗糙度的方法主要有: 打

磨抛光法^[1-4]、化学刻蚀法^[5-6]、机械喷砂法^[9]和电化学法^[7,10]等. 其中, 打磨抛光法能够在分子水平上构造均匀的薄膜涂层, 其最大的优点是能够借助分子间的静电相互作用和氢键相互作用来控制薄膜的厚度和表面化学性质. 化学刻蚀法就是用化学溶液直接腐蚀固体得到表面粗糙结构的方法, 该方法不需要特殊的设备, 过程简单, 耗时短暂. 机械喷砂法是在铜表面先采用喷砂处理形成微米级丘陵状凹坑, 再氧化处理制备菊花花瓣状 CuO 纳米片, 从而成功构建纳米-微米复合结构的粗糙表面^[9]. 电化学法是通过阳极氧化与阴极还原的技术使金属生成微米或纳米结构的粗糙表面.

上述不同处理方法产生的表面结构的差异性, 以及微、纳米表面结构对自组装膜的耐蚀性能及稳定性将产生怎样的影响尚有待研究.

由于微米结构与纳米结构相结合的阶层结构具有特殊的物理化学性质, 如可引起表面超疏水等^[11], 因此金属表面的微纳结构可以增大其静态接触角, 使液滴不易渗入粗糙结构, 以实现金属与腐蚀性介质的物理隔离, 从而实现防腐的目的. 应用这一技术也可以改善金属材料的耐腐蚀性能. 在微、纳米结构的金属表面上构建自组装膜则具有双重的防腐效果.

2.2 应用范围的拓展

自组装膜技术的应用范围大都是单金属, 如 Au, Ag, Cu, Fe 等. 与纯金属相比, 在合金表面制备自组装膜有一定难度, 但由于合金(如铜合金)的应用范围更加广泛, 因此很有必要向铜合金表面自组装膜的研究进行拓展. 一方面, 从理论上深入了解铜合金的表面状态与自组装分子间的相互作用, 可以为构建稳定高效的自组装膜打下基础; 另一方面, 在铜合金表面构建自组装膜来提高铜合金的耐腐蚀性能具有广阔的应用前景. 笔者利用植酸和 3-氨基-1,2,4-三氮唑(ATA)在铜合金上制备自组装膜, 初步探索了在铜合金表面制备自组装膜的条件及提高其耐蚀性能的方法^[12,13].

2.3 缓蚀剂的转变

在自组装缓蚀膜(Self-assembled mono-layers, SAMs)防腐研究体系中使用的缓蚀剂, 大多数为有机硫类、脂肪酸类、有机硅类、膦酸类、席夫碱

类和咪唑啉等^[14-17],因此迫切需要研发一些环境友好型的新型自组装缓蚀剂.国内外对于绿色缓蚀剂的研究包括:3-氨基-1,2,4-三氮唑(ATA)^[12];聚天冬氨酸^[18];植酸^[19,20];钨酸盐^[18];聚环氧琥珀酸^[13]等.这些药剂均可用于制备铜合金的自组装膜.在铜合金表面自组装膜的制备过程中,通过复配的形式得到复合自组装膜来解决单一自组装膜的缺陷^[20],通过改变和调整自组装膜的结构,使复合自组装膜产生缓蚀协同效应,从而提高自组装膜在侵蚀性环境中的稳定性和对基体材料的保护性能,并以此来提高缓蚀剂的缓蚀效率.

2.4 研究方法的转变

在对金属自组装膜的作用机理研究中,人们一般采用传统的电化学法,但这种方法难以测量电极表面不同微区的电化学腐蚀特性和化学组分信息,而且非原位表面分析测试有可能会改变表面膜的组成和结构,导致无法了解表面分子作用的真实过程.而原位光电化学技术^[18,19]可以提供有关金属电极表面钝化膜(钝化膜往往具有半导体特性)的禁带宽度、载流子浓度、半导体特性(p-型和n-型)等信息,而且通过2D光电流成像还可能事先估计易发生局部腐蚀的脆弱点,因此采用光电化学测试技术可以得到缓蚀剂与金属作用后其电极表面相关钝化膜变化的信息.另外,结合现场ECAFM,可以动态地探测与跟踪局部腐蚀发生的演变过程^[21,22].

原位表面增强拉曼光谱(SERS)^[23,24]、红外光谱(ATR-SEIRAS)^[25,26],以及具有空间分辨率的原位电化学显微技术(如电化学原子力显微镜等)可原位表征化学物种、电子特性、金属电极表面空间形貌、形态及其取向分布等,并从分子水平或微、纳米尺度研究各种自组装膜分子的结构与动态过程,从而深刻揭示自组装膜分子作用的本质和机理.厦门大学任斌、苏州大学姚建林、上海师范大学杨海峰等人采用SERS技术对应用在银、铜、铁、镍、锌等单金属电极上的缓蚀剂,以及自组装膜的吸附行为进行了大量研究,取得了一定的研究成果^[20,22,23],但有关在铜镍、铜锌合金电极上采用SERS研究自组装膜分子的作用机制尚有待研究.

上述原位光谱电化学研究方法的联合使用为

深入研究金属自组装膜的作用机理提供了新的思路.

3 结 语

本文主要研究了制备稳定高效的自组装膜的条件及其影响因素(如组装溶液的浓度、pH值、温度、时间等),运用各种原位光谱电化学、电化学显微技术等手段考察自组装膜的耐蚀性和稳定性,并从分子水平和微、纳米层次上探究了自组装分子的结构取向及其与基体的相互作用机制,为进一步提高铜和铜合金的耐蚀性能提供了理论指导.

参考文献:

- [1] 王春涛,陈慎豪.分子结构对硫脲类化合物在铜表面自组装能力的影响[J].化学学报,2007,65(5):390-394.
- [2] 顾玮婧,王莉燕,杨海峰,等.植酸在铜基表面缓蚀性能电化学研究[J].上海师范大学学报:自然科学版,2009,38(5):501-505.
- [3] APPA Rao B V, YAKUVB Iqbal M, SREEDHAR B. Self-assembled monolayer of 2-(octadecylthio) benzothiazole for corrosion protection of copper[J]. Corrosion Science, 2009, 51(6):1441-1452.
- [4] ZHANG Da-quan, HE Xian-ming, CAI Qi-rui, et al. pH and iodide ion effect on corrosion inhibition of histidine self-assembled monolayer on copper[J]. Thin Solid Films, 2010(10):2745-2749.
- [5] ZHANG Da-quan, LIU Pei-hui, GAO Li-xin, et al. Photosensitive self-assembled membrane of cysteine against copper corrosion[J]. Materials Letters, 2011, 65(11):1636-1638.
- [6] TILLA P, ABDESLAM E T, FABRICE L, et al. Microtribological and corrosion behaviors of 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecanethiol self-assembled films on copper surfaces[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 25(7):2511-2517.
- [7] XU Qun-jie, WAN Zong-yue, ZHOU Guo-ding, et al. Electrochemical and photoelectrochemical study of the self-assembled monolayer phytic acid on Cupronickel B30[J]. Anti-corrosion Methods and Materials, 2009, 56(2):95-102.
- [8] 张旭,万立骏.表面分子自组装结构的外界调控及STM研究进展[J].高等学校化学学报,2008,29(12):2582-2590.
- [9] 张友法,余新泉,周全卉,等.超疏水低粘着铜表面制备及其防覆冰性能[J].物理化学学报,2010,26(5):1457-1462.
- [10] 张芹,朱元荣,黄志勇.化学、电化学腐蚀法快速制备超疏水金属铝[J].高等学校化学学报,2009,30(11):2210-2214.
- [11] FENG L, LI S, LI Y et al. Super-hydrophobic surfaces: from

- natural to artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(24): 1 857-1 860.
- [12] 徐群杰,李春香,周国定,等.3-氨基-1,2,4-三氮唑对铜的缓蚀性能和吸附行为[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(1): 86-90.
- [13] XU Qun-jie, DING Si-jing, YUN Hong, *et al.* Inhibition action and adsorption behavior of PESA on copper[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 148-149: 1 351-1 354.
- [14] EHTESHAMZADE M, SHAHRABI T, HOSSEINI M G. Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(8): 2 949-2 959.
- [15] JENNINGS G K, YONG T H, MUNRO J C, *et al.* Structural effects on the barrier properties of self-assembled monolayers formed long-chain ω -alkoxy-n-alkanethiols on copper[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(10): 2 950-2 957.
- [16] LUSK A T, JENNINGS G K. Characterization of self-assembled monolayers formed from sodium S-alkyl thiosulfates on copper[J]. *Langmuir*, 2001, 17(25): 7 830-7 836.
- [17] MAGALI E, MICHEL K, HISASI T. The formation of self-assembling membrane of hexadecane-thiol on silver to prevent the tarnishing[J]. *Electrochim. Acta.*, 2004, 49(17-18): 1 937-1 943.
- [18] XU Qun-jie, ZHU Lv-jun, ZHOU Guo-ding. Photoelectrochemical study on the complex of PASP and tungstate as inhibitors of brass corrosion[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(7): 618-622.
- [19] XU Qun-jie, WAN Zong-yue, GAO Wei-min, *et al.* Electrochemical and photoelectrochemical study of self-assembled monolayer of phytic acid on brass[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008, 26(9): 1 579-1 584.
- [20] SONG Wei, JI Jia-hua, YANG Hai-feng. Na-salt phytic acid/2-Amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole mixed monolayers at a silver electrode: surface enhanced raman scattering spectroscopy and electrochemical methods[J]. *Acta. Chim. Sin.*, 2009, 67(1): 13-18.
- [21] LIN C J, ZHUO X D, TIAN Z W, *et al.* Novel electrochemical techniques with spatial resolution and its applications in the investigation of localized corrosions[J]. *J. Xiamen University (Natural Science)*, 2001, 40(1): 448-452.
- [22] SHAO M H, FU Y, HU R G, *et al.* A study on pitting corrosion of aluminum alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 344(1-2): 323-327.
- [23] YAO J L, REN B, HUANG Z F, *et al.* Extending surface raman spectroscopy to transition metals for practical applications IV: a study on corrosion inhibition of benzotriazole on bare Fe electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(9): 1 263-1 271.
- [24] YUAN Y X, WEI P J, QIN W, *et al.* Combined studies on the surface coordination chemistry of benzotriazole at the copper electrode by direct electrochemical synthesis and surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007(31): 4 980-4 987.
- [25] WANG Hui-feng, YAN Yan-gang, HUO Sheng-juan, *et al.* Seeded growth fabrication of Cu-on-Si electrodes for in situ ATR-SEIRAS applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(19): 5 950-5 957.
- [26] LI Qiao-xia, XUE Xiao-kang, XU Qun-jie, *et al.* Application of surface-enhanced infrared absorption spectroscopy to investigate pyridine adsorption on platinum-group electrodes[J]. *Applied Spectroscopy* 2007, 61(12): 1 328-1 333.

(编辑 白林雪)