

# 十二胺对氯化钠溶液中铜镍合金的 缓蚀行为及吸附机理的研究

屈钧斌 郭兴蓬

(华中科技大学化学系 武汉 430074)

**摘要:** 用电化学方法和原子力显微镜(AFM)研究了 NaCl 溶液中十二胺在铜镍合金表面的缓蚀及吸附行为. 结果表明, 十二胺对阴极和阳极反应均有抑制作用, 但主要抑制了阴极反应. 吸附模型的拟合结果证明十二胺在铜镍合金表面的吸附符合 Flory-Huggins 等温线模型. 十二胺吸附膜改变了电极表面双电层结构, 使零电荷电位正移. AFM 相位图显示, 随着缓蚀剂浓度增加, 缓蚀剂吸附层变得更加致密和有序, 导致缓蚀效率增加. AFM 力曲线测试结果指出, 含有十二胺的溶液中力曲线显示粘附力特性, 而且探针与样品表面之间的长程静电斥力与空白溶液相比有减小趋势.

**关键词:** 铜镍合金 十二胺 吸附 原子力显微镜

**中图分类号:** TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2006)01-0048-05

## 1 前言

对于界面型缓蚀剂, 吸附是产生缓蚀作用的前提, 研究其吸附行为则是理解缓蚀剂缓蚀机理的关键. 缓蚀剂吸附行为的研究方法中, 传统的有电化学方法和各种物理谱学技术. 通常电化学方法反映的是电极表面的宏观特性, 谱学技术则侧重于对吸附物种进行定性分析.

近年来发展起来的高空间原位分辨技术原子力显微镜(AFM), 具有原子尺度的分辨本领, 不仅可以在液相环境中观察试样表面的形貌结构, 还可以通过力曲线测试以及相位图成像功能来研究各种试样表面的微观物理特性<sup>[1-4]</sup>. 近年来, AFM 在研究缓蚀剂缓蚀机理方面得到了较多的应用<sup>[5,6]</sup>, 但大多报道局限于对样品表面形貌成像功能的应用, 而利用 AFM 从缓蚀剂吸附对电极表面微观物理性能影响方面展开的研究则报道较少. 本文将传统电化学方法和 AFM 相位图、AFM 力曲线技术结合, 研究了 0.2 mol/L NaCl 溶液中十二胺在铜镍合金表面的缓蚀行为和吸附机理.

## 2 实验方法

电化学实验在室温下进行, 采用三电极体系. 3 cm × 3 cm 的铂片为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 工作电极为铜镍合金, 其成分(mass%)

为: 40.68 Ni, 1.54 Mn, 5.91 P, 0.16 S, 0.02 Mg, 0.29 Fe, 0.04 Si, 0.02 Zn. 工作面积为 1 cm<sup>2</sup>, 测试前用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂纸打磨至 1200 目, 蒸馏水和无水乙醇冲洗后在室温下吹干. 极化曲线和微分电容曲线的测量用 IM6e 电化学测试系统完成. 极化电位范围为 -400 mV ~ 400 mV (相对于腐蚀电位), 扫描速度为 0.5 mV/s. 微分电容曲线根据在各电位下测得的 100 kHz 到 200 mHz 的交流阻抗谱拟合而得.

原位 AFM (SPA400, 日本, 100 μm 扫描器) 测量在室温下完成. 力曲线的测量由弹性常数为 0.02 N/m 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 探针在接触模式下完成, 成像过程由弹性常数为 3 N/m 的 Si 探针在轻敲模式下实现. 铜镍合金箔用 1200 目 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂纸打磨, 石英抛光膏抛光至 0.5 μm, 蒸馏水和无水乙醇超声清洗, 然后在空气中保存备用. 测试时取面积为 0.09 cm<sup>2</sup> 的样品固定于容量为 1.5 mL, 充满测试溶液的样品槽中. 含不同浓度十二胺的 NaCl 溶液由蒸馏水制备, 所有实验采用的 NaCl 浓度均为 0.2 mol/L.

## 3 结果与讨论

### 3.1 极化曲线

铜镍合金在 0.2 mol/L NaCl 溶液中得到的极化曲线见图 1, 阳极区出现钝化特征. 由极化曲线拟合得到的电化学参数见表 1.  $E_{corr}$  为腐蚀电位,  $E_p$  为破钝电位, 腐蚀电流密度由阴极极化曲线拟合而得, 缓蚀率  $IE$  由方程式  $IE = (I_{blank} - I_{inhi}) / I_{blank}$  求得. 在溶液中加入十二胺后, 阴极和阳极的极化电流都明显减小. 钝化区的电流密度在 4 种浓度下相差

定稿日期: 2005-05-07

作者简介: 屈钧斌, 女, 苗族, 湖北人, 在读博士, 主要从事腐蚀电化学方面的研究

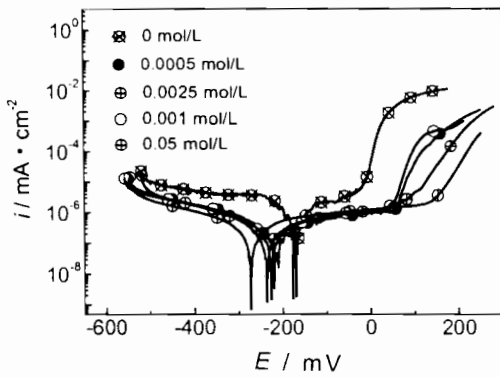


Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves for copper - nickel alloy in 0.2 mol/L NaCl solutions with different dodecylamine concentrations

Table 1 The electrochemical parameters of copper - nickel alloy in 0.2 mol/L NaCl solutions deduced from polarization curves

$C_{\text{inhi}}$ /mol·L <sup>-1</sup>	$E_{\text{corr}}$ /mV	$E_p$ /mV	$(E_p - E_{\text{corr}})$ /mV	$I_{\text{corr}}$ /A·cm <sup>-2</sup>	IE/%
0	-178	-8	170	$3.80 \times 10^{-6}$	-
0.0005	-212	25	237	$4.83 \times 10^{-7}$	86.84
0.001	-226	46	272	$3.88 \times 10^{-7}$	89.79
0.0025	-237	53	290	$3.13 \times 10^{-7}$	91.76
0.005	-273	128	401	$2.81 \times 10^{-7}$	92.63

不明显,但随着缓蚀剂浓度的增大,腐蚀电位逐渐负移,钝化区电位范围( $E_p - E_{\text{corr}}$ )变宽,这表明十二胺对阴阳极电化学反应均有抑制,但主要抑制了阴极反应.表1显示随着缓蚀剂浓度的增加,缓蚀率逐渐增大.

假设缓蚀剂覆盖度等于缓蚀率,将所得实验数据对 Flory - Huggins<sup>[7]</sup>等温线模型  $\text{Log}[\theta/c_{\text{inhi}}] = \text{Log}xK + x\text{Log}[1 - \theta]$ 拟合,得到的结果见图2.这里 $x$ 是一个尺寸参数,表示一个缓蚀剂分子取代的

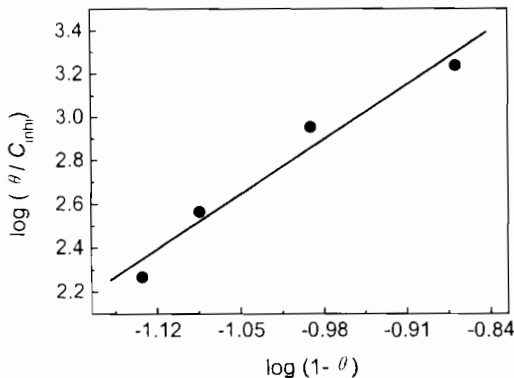


Fig. 2 Curve fitting to the Flory - Huggin isotherm model for Cu - Ni alloy in 0.2 mol/L NaCl solutions containing dodecylamine

水分子数,若 $x < 1$ 表明缓蚀剂是多分子层的吸附; $x \geq 1$ ,则是单分子层吸附.图2中拟合得到的直线线性相关系数为0.9807,直线方程式为

$\text{Log}[\theta/c_{\text{inhi}}] = 6.43 + 3.60\text{Log}[1 - \theta]$ ,说明缓蚀剂的吸附符合 Flory - Huggins 等温线模型. $x$ 值为3.60,表示每一个十二胺分子平均取代了3.6个水分子,即十二胺在铜镍合金表面形成了单分子层吸附膜.

### 3.2 微分电容曲线

图3是空白NaCl溶液和含有0.005 mol/L十二胺的NaCl溶液的微分电容曲线.在空白和含有0.005 mol/L十二胺的溶液中测得的零电荷电位(PZC)分别为-60 mV和0 mV,均负于各自的自腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ ),说明在开路状态下,合金电极表面总带有过剩的负电荷.在PZC电位范围附近,十二胺分子取代合金表面吸附的水分子导致电容值减小;当电位继续正移到过钝化区后,电极表面加速溶解导致微分电容急剧增加;当电位负于约-380 mV时,析氢反应发生使缓蚀剂脱附而导致微分电容值较空白溶液中要大.

由以上电化学实验结果,可以推测十二胺在铜镍合金表面的吸附机理.十二胺加入到溶液中后,极性的胺基与水电离出来的 $\text{H}^+$ 结合形成 $(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NH}_3)^+$ ,带正电的十二胺分子物理吸附到合金表面带负电的区域,使得零电荷电位向正的方向移动<sup>[8]</sup>.同时,除了物理吸附,氮原子上的孤对电子还能和铜、镍原子的空轨道形成配位键<sup>[9]</sup>,发生化学吸附使得十二胺分子在电极表面的吸附强度增强.随着缓蚀剂浓度增加,缓蚀剂吸附膜变得更加有序和致密,使得缓蚀效率逐渐增加.

### 3.3 AFM 形貌图及相位图

试样在空白NaCl溶液、含有0.0005 mol/L以及0.0025 mol/L十二胺的NaCl溶液中分别浸泡2

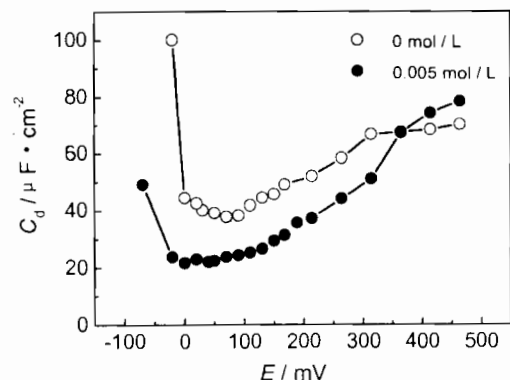


Fig. 3 The differential capacity curves for copper - nickel alloy in 0.2 mol/L NaCl solutions at different dodecylamine concentration

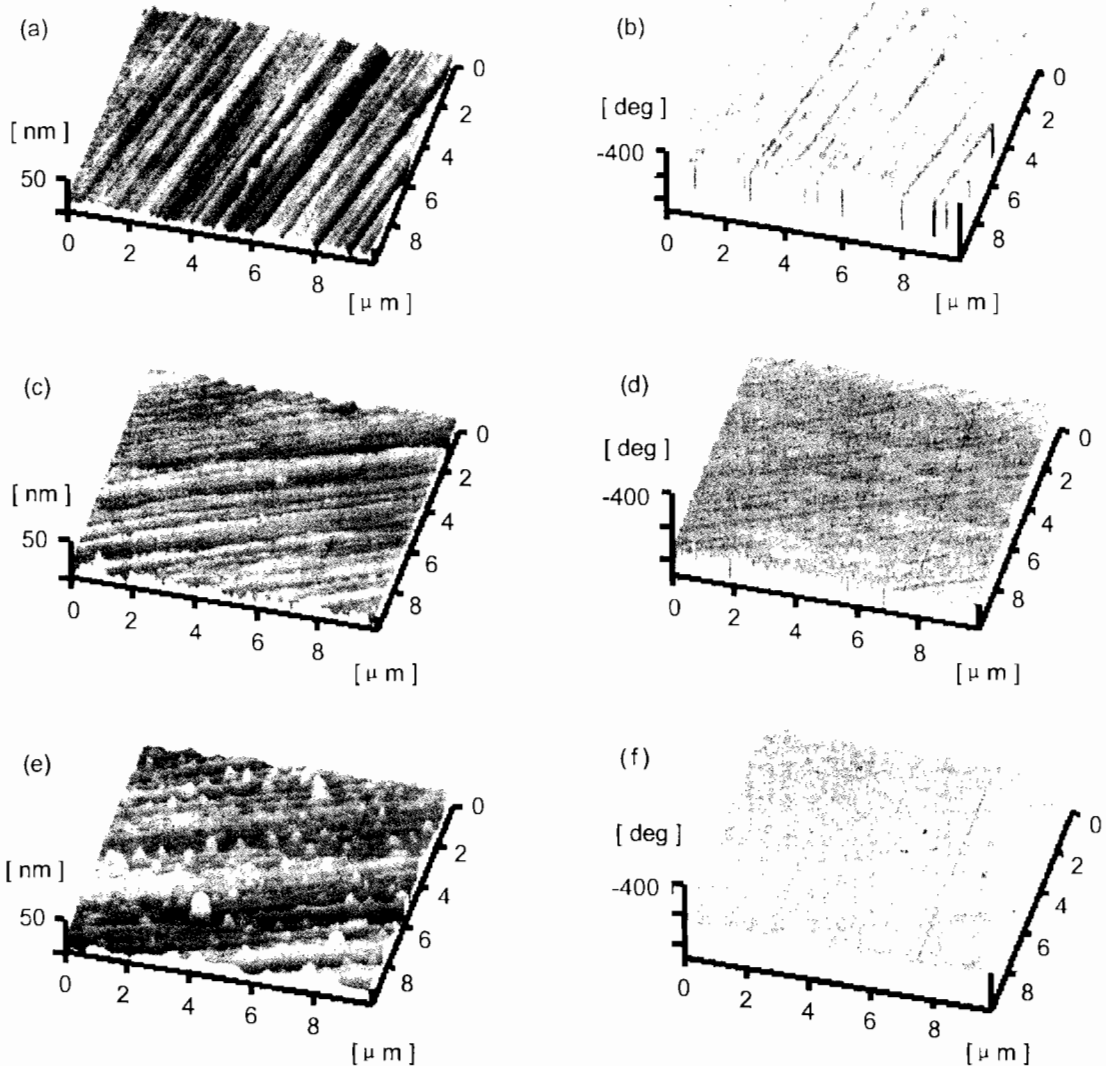


Fig. 4 The topographic images and phase images obtained by AFM on Cu-Ni alloy surfaces in NaCl solutions, (a), (c), (e) and (b), (d), (f) are respectively the topographic images and phase images obtained in solutions containing 0, 0.0005 mol/L and 0.0025 mol/L dodecylamine

h, 然后选取  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  区域同时测量试样表面的形貌图(图 4a、4c、4e)和相位分布图(图 4b、4d、4f)。

形貌图显示在 3 种缓蚀剂浓度的溶液中, 表面呈现的主要为试样前抛光处理过程中留下的沟槽状划痕形貌特征, 金属表面粗糙度相对于分子尺度的吸附膜要大得多, 所以很难从形貌图上鉴别出十二胺在金属表面的单分子吸附层. 在浓度为 0.0025 mol/L 时, 金属表面有球形凝结物形成, 这是由于十二胺在中性 NaCl 溶液中的溶解度较小, 随着其浓度增加, 十二胺分子凝聚生成胶体而致<sup>[10]</sup>. 但从图 4 可知加入缓蚀剂后在相同区域测得的相图则发生了明显的变化: 随着缓蚀剂浓度增大, 表面的相位分

布变的更均匀, 相位对比度逐渐减小. 由测得的相位数据定量分析可得出空白溶液中相位图上相位对比度为 252deg, 含 0.005 mol/L 和 0.0025 mol/L 十二胺的溶液中相位对比度分别为 187deg 和 69deg. 这表明, 随着缓蚀剂在溶液中的浓度增大, 吸附层变得更致密和有序, 所以表面的物理力学特性变得更均匀, 使表面相位对比度逐渐减小.

### 3.4 AFM 力曲线

图 5 是由 AFM 测得的典型的力-距离曲线. 在较远的探针-样品距离时, 探针与样品之间作用力为零. 随着探针逐渐靠近表面直至到达点 a 时, 探针开始受到吸引力(负值). 从 a 到 b, 吸引力增大; 当到达 b 点时, 吸引力超过悬臂的力弹性常数, 探针跳

至样品表面与样品接触;b点以后排斥力(正值)逐渐增加,增加的速率由表面的物理特性和探针样品之间的作用力决定.而在针尖离开样品的过程中,排斥力逐渐减小,引力逐渐增大,当悬臂的力弹性常数超过吸引力后,针尖跳离样品,在c点测得一个最大粘附力.在实际体系中,由于样品表面特性和实验条件的差异,力曲线也可能呈现偏离理想状况的特征.

图6是在空白 NaCl 和含 0.005 mol/L 十二胺的 NaCl 溶液中测得的力曲线.可知,当针尖逐渐靠近样品表面时,在空白 NaCl 溶液中检测到斥力的距离比在含 0.005 mol/L 十二胺的溶液中的距离要远.而且在相同距离时,空白溶液中测得的斥力更大.空白溶液中力曲线没有粘附力特征,而在含有

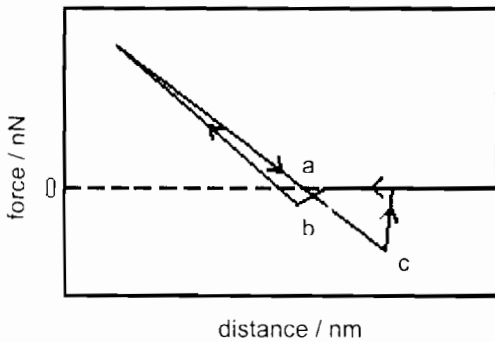


Fig.5 Schematic representation of a typical force curve of AFM

0.005 mol/L 十二胺的 NaCl 溶液中测得的粘附力(十点平均值)为  $0.90 \text{ nN} \pm 0.05 \text{ nN}$ .

结合电化学测试和 AFM 力曲线的实验结论,可以建立如图 7 所示的物理模型来描述缓蚀剂的吸附以及探针和样品之间的相互作用.在水溶液中,探针表面带有负电荷<sup>[11]</sup>,而 Cu-Ni 合金表面也带有负电荷,当探针靠近样品表面至某个距离时,探针与样品之间会出现长程静电斥力.在空白溶液中偶极水分子在探针以及金属表面定向吸附,这时检测到斥力的距离为大约 400 nm;而在含有十二胺的溶液中,被质子化荷正电的十二胺分子因物理吸附和化学吸附的共同作用取代了金属表面的部分偶极水分子,使得合金表面的部分负电荷被屏蔽,同时探针表面的少量负电荷也可能被一些物理吸附的带正电的十二胺分子所屏蔽,所以探针与样品之间的长程静电斥力被减弱,检测到斥力的距离在大约 300 nm 处.溶液中的十二胺在电极表面形成疏水性的吸附膜,当我们从样品表面拔离针尖时,出现如文献描述的疏水性作用力<sup>[11,12]</sup>而显示粘附力特征,这进一步证明十二胺分子中的极性胺基吸附于金属表面,而烷基链伸向在金属表面形成了疏水界面.力曲线的结论与电化学实验的结论得到了很好的吻合.

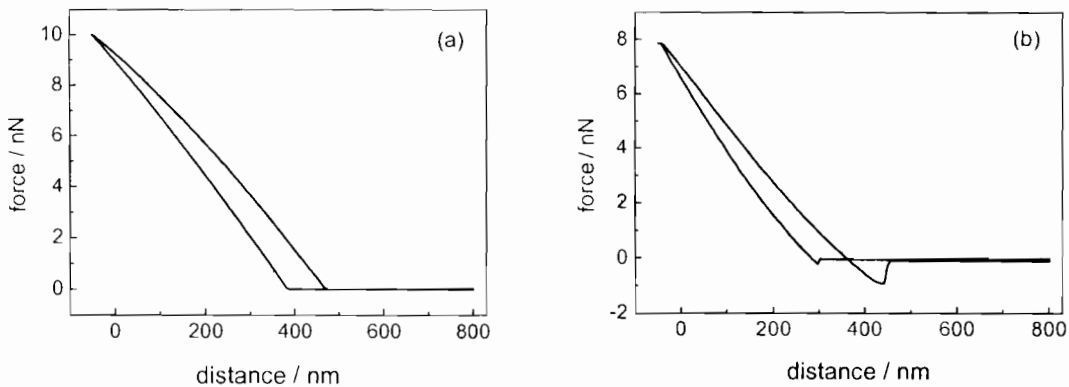


Fig.6 Force curves recorded between the probe and the sample (a)in blank solution, (b)in solution containing 0.005 mol/L C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NH<sub>2</sub>

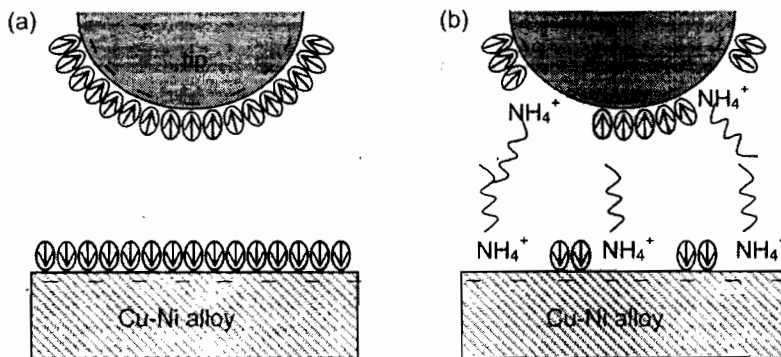


Fig.7 Schematic drawing of long-range interaction forces between the tip and the sample surface (a) in blank NaCl solution, (b) in NaCl solution containing dodecylamine

## 4 结论

(1) 十二胺对 NaCl 溶液中铜镍合金的腐蚀主要起阴极抑制作用, 其吸附行为符合 Flory - Huggins 等温线模型, 在铜镍合金表面形成单分子层吸附膜. 质子化的十二胺物理吸附到带负电荷的金属表面, 使得电极的零电荷电位正移.

(2) 原位 AFM 相位图的测试表明随着缓蚀剂的浓度增大, 缓蚀剂吸附膜变的越来越致密和有序, 使样品表面的物理力学性质更加均匀, 导致表面的相位对比度逐渐减小.

(3) 十二胺的疏水基团定向排列伸向溶液形成疏水性保护膜, 由于疏水性作用力, AFM 力曲线呈现粘附力特征. 金属表面及探针表面的部分负电荷被所吸附的带正电的质子化十二胺所屏蔽, 导致探针与表面之间的长程排斥力被减小.

## 参考文献:

- [1] Lee I, Marchant R E. Force measurements on the molecular interactions between ligand (RGD) and human platelet  $\alpha_{IIb}\beta_3$  receptor system[J]. Surf. Sci., 2001, 491, 433 - 443
- [2] Xu Lichong, Chan Kwongyu, Fang H H P. Application of atomic force microscopy in the study of microbiologically influenced corrosion[J]. Materials Characterization, 2002, 48: 195 - 203
- [3] Sinniah S K, Steel A B, Miller C J, et al. Solvent exclusion and chemical contrast in scanning force microscopy[J]. J. Am. Chem. Soc., 1996,

118:8925 - 8931

- [4] Chen X, Robert C J, Zhang J, et al. Phase contrast and attraction - repulsion transition in tapping mode atomic force microscopy[J]. Surf. Sci. Lett., 2000, 519: L593 - L598
- [5] Bertrand G, Rocca E, Savall C, et al. In - situ electrochemical atomic force microscopy studies of aqueous corrosion and inhibition of copper[J]. J. Electroanalytical Chemistry, 2001, 503: 133 - 140
- [6] Telegdi J, Shaglouf M M, Shaban A, et al. Influence of cations on the corrosion inhibition efficiency of aminophosphonic acid[J]. Electrochim. Acta, 2001, 46: 3791 - 3799
- [7] Ateya B, El - Anadoul B, El - Nizamy F. The adsorption of thiourea on mild steel[J]. Corros. Sci., 1984, 24: 509 - 515
- [8] Wang C, Jiang F, Wang F H. Inhibition effect of organic amines on corrosion of LY12 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution[J]. Corros. Prot., 2003, 24(4): 139 - 142  
(王成, 江峰, 王福会. 有机胺对铝合金在 3.5% 氯化钠溶液中的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(4): 139 - 142)
- [9] Stupnišek - Lisac E, Brnada A, Mance A D. Secondary amines as copper corrosion inhibitors in acid media[J]. Corros. Sci., 2000, 42: 243 - 257
- [10] Li Y, Lin H C, Cao C N. Relationship between the existing form and inhibiting behavior of DDA on inhibiting interface[J]. Acta Physico - Chimica Sinica, 1998, 14(8): 719 - 724  
(李英, 林海潮, 曹楚南. 在硫酸介质中的存在状态与缓蚀行为的关系[J]. 物理化学学报, 1998, 14(8): 719 - 724)
- [11] Tsao Yihua, Fennell Evans D, Wennerström H. Long - range attractive force between hydrophobic surfaces observed by atomic force microscopy[J]. Science, 1993, 262: 547 - 550
- [12] Yoichi Kanda, Tomonohu Nakamura, Ko Higashitani. AFM studies of interactions forces between surfaces in alcohol - water solutions[J]. Colloids and Surfaces A, 1998, 139: 55 - 62

## CORROSION INHIBITION AND ADSORPTION MECHANISM OF DODECYLAMINE FOR COPPER - NICKEL ALLOY IN NaCl SOLUTIONS

QU Jun'e, GUO Xingpeng

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

**Abstract:** The corrosion inhibition behavior and adsorption mechanism of dodecylamine for a copper - nickel alloy in 0.2 mol/L NaCl solutions was studied by electrochemical methods and atomic force microscopy (AFM). The results showed that dodecylamine had both cathodic and anodic inhibition action, but the cathodic effect was dominant. The adsorption behaviour of dodecylamine obeyed Flory - Huggins isotherm model. The adsorbed dodecylamine film changed the structure of the double - electric layer and made the potential of zero charge (PZC) shift to the positive direction. It can be concluded from the AFM phase images that as the inhibitor concentration increased, the adsorbed film of inhibitor tended to become more density and orderly so that corrosion inhibition efficiency increased. AFM force curve measurements were also performed and showed that as a result of the adsorption of dodecylamine on copper - nickel alloy surface, adhesive forces between the tip and the sample surface were detected and the long - range electrostatic repulsive forces between the tip and the sample surface were decreased.

**Key words:** Cu - Ni alloy, dodecylamine, adsorption, atomic force microscopy (AFM)