

超疏水表面改善铝基材料的抗海水腐蚀性能

刘 通 刘 涛 陈守刚 程 莎 尹衍升*

(中国海洋大学材料研究院, 青岛 266100)

摘要: 通过聚乙烯亚胺与十四酸的反应, 在铝表面构建稳定的超疏水膜。以 X 射线衍射, 原子力显微镜, 扫描电镜, 接触角测量仪等手段表征超疏水表面的形成机制与表面结构特征, 并利用电化学阻抗方法研究了超疏水表面对于铝在海水中的腐蚀行为的影响。结果表明, 在铝表面形成了一层近似珊瑚状的超疏水膜, 海水的接触角大于 150° 。通过电化学阻抗图谱测试空白样与试样的耐腐蚀性能, 表明这种特殊的表面结构的超疏水膜的确降低了铝在海水中的腐蚀速率。

关键词: 超疏水; 铝; 海水腐蚀; 电化学

中图分类号: O614.3+1; TQ050.9+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1859-05

Corrosion Resistance Improvement of Aluminum in Seawater by Super-hydrophobic Surfaces

LIU Tong LIU Tao CHEN Shou-Gang CHENG Sha YIN Yan-Sheng*

(Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100)

Abstract: Pretreated by Polyethyleneimine and n-tetradecanoic acid adsorption, the super-hydrophobic film was formed on the fresh aluminum surface. The film structure was characterized with contact angle measurement, XRD, atom force microscope (AFM) and SEM. The results suggest that the structure of the film is similar to coral and the seawater contact angle is larger than 150° . Moreover, the corrosion resistance of bare and modified samples in seawater were investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Experimental results show that the corrosion rate of Al with super-hydrophobic surface decreases dramatically because of its special microstructure.

Key words: super-hydrophobic; aluminum; corrosion resistance; electrochemistry

铝及其合金比重轻、比强度高, 价格适当, 规格品种齐全, 因而在海洋工程结构中得到了广泛应用, 如船舶的上层建筑, 快艇或游艇的艇体, 鱼雷壳体、鱼雷水缸等。但这些构件经常会受到海水的腐蚀作用。金属材料在海洋环境的作用下发生性能下降、状态改变、直至损坏变质的现象称为海水环境下金属腐蚀。铝是一种非常容易生成氧化膜的金属, 在空气中就会生成致密而牢固的保护膜, 但该膜不耐氯离子的破坏。在海水中, 由于氯离子等还原性离子的存在, 造成铝及其合金在海水中的钝态是不稳定的, 很

容易发生腐蚀^[1]。

目前对铝及其合金的防腐蚀研究多是使用缓蚀剂和涂层^[2-8]。这些措施多存在对环境有毒污染、工艺过程复杂等缺点。如何寻找一种行之有效、经济简便的方法来减缓金属材料在海水中的腐蚀就成为一个急需解决的问题。

近年来受到仿生学的启发, 超疏水表面的研究^[9-13]引起了科学界广泛的兴趣。目前, 对超疏水的研究和推广正向多元化和智能化方向发展, 正在形成一个独立的研究方向。超疏水表面因其独特的结

收稿日期: 2008-06-10。收修改稿日期: 2008-08-03。

国家自然科学基金(No.50672090, 50702053)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yys2003@ouc.edu.cn

第一作者: 刘 通, 男, 24 岁, 博士研究生; 研究方向: 海洋金属腐蚀与防护。

构特征和自清洁的性能,在国防、工农业生产和日常生活中有着广泛的应用前景^[4]。受此思路的启发,我们尝试将超疏水膜应用到海洋防腐领域,探索超疏水表面对金属抗海水腐蚀性能的影响,在达到防腐作用的同时,实现高效无毒、经济简便的目的。

1 实验部分

铝片尺寸 10 mm×10 mm,纯度 99%,Si+Fe 占 1%(Alfa Aesar Atohsen Matthey Company)先用 SiC 砂纸(45 μm(280 目))打磨,依次在丙酮、去离子水、乙醇中清洗,干燥。在由 40 mL 浓度为 37%的 HCl、12.5 mL 水、2.5 mL 浓度为 40wt%HF 配成的 Beck 试剂(聚乙烯塑料瓶装)中刻蚀 3~5 s,取出后立即用去离子水清洗、80 °C 烘干。在 0.59~0.99wt%聚乙烯亚胺(PEI)水溶液中浸泡 15~30 min,冲洗,干燥。在 3~15 mmol·L⁻¹ *N,N*-二环己基碳酰亚胺和(DCCD)十四烷酸的乙醇溶液中浸泡 10~48 h,冲洗、干燥。

利用 Bruker D8-advance 型 X 射线衍射 (XRD)对比铝试样处理前后晶体结构的变化。测试采用铜靶,电压 40 kV,电流 60~100 mA, *K*α 射线(λ=0.154 18 nm)。室温下利用 JSM840 型号的扫描电镜与 Nanoscope

III a 多模原子力显微镜观测试样表面微观形貌,并利用接触角测量仪(JC2000A CA)测量试样与海水的接触角 CA,其中水滴体积为 6 μL。

IM6e 电化学工作站(德国,ZAHNER-IM6E)工作电池采用标准三电极体系,Pt 作对电极,甘汞电极 Hg/HgO($E^{\ominus}=+0.098$ V/NHE)作参比电极,介质为无菌海水。电化学阻抗谱(EIS)的测量温度保持在 25 °C。频率范围 10 mHz~100 kHz,正弦波振幅为 10 mV,所有实验以饱和甘汞电极为参比电极。用软件 Zview2.0 拟合 EIS 谱图并得到等效电路。

2 结果与讨论

2.1 铝表面超水膜的制备工艺

超疏水表面形成机制可总结为微米-纳米双尺寸的表面形貌和表面蜡状物的存在^[15]。因此,实验首先通过 Beck 试剂刻蚀铝试样表面,以得到符合要求的表面微观形貌,再通过化学镀膜,最终构建出超疏水表面。

但铝表面超水膜的制备过程受许多因素影响。为探讨制备工艺对超疏水效果的影响,设计了 4 因素 3 水平正交试验,参数设置及结果见表 1。

表 1 正交试验表
Table 1 Orthogonal test

Number	C_1 / wt%	T_1 / min	C_2 / (mmol·L ⁻¹)	T_2 / h	CA / °
1	0.4	15	3	15	111
2	0.4	30	6	24	122
3	0.4	60	9	48	123
4	0.6	15	6	48	147
5	0.6	30	9	15	120
6	0.6	60	3	24	114
7	0.8	15	9	24	150
8	0.8	30	3	48	118
9	0.8	60	6	15	114
I	356	412	343	345	—
II	381	360	383	390	—
III	386	351	397	388	—
R	30	61	54	45	—

表 1 共设置了 4 个因素: C_1 、 T_1 、 C_2 、 T_2 。 C_1 指聚乙烯亚胺(PEI)的质量分数,分别取值 0.4wt%、0.6wt%、0.8wt%; T_1 指铝片在 PEI 溶液中的浸泡时间,分别取 15、30、60 min; C_2 指由 *N,N*-二环己基碳酰亚胺和十四烷酸在 50 mL 乙醇溶剂中按 1:1 比例配制成的溶液 2 的浓度,分别取 3、6、9 mmol·L⁻¹; T_2 指溶液 2 中沉积时间:15、24、48 h。

从极差结果分析显示,参数影响主次顺序为 $T_1 > C_2 > T_2 > C_1$,最佳水平为第 7 组,分别为 15 min、9 mmol·L⁻¹、24 h、0.8wt%。根据正交实验显示的规律,进一步缩短 T_1 ,而增大浓度 C_1 、 C_2 ,最终确定铝片在 1wt%的聚乙烯亚胺(PEI)溶液中浸泡 15 min,然后在乙醇溶解的 12 mmol·L⁻¹ 十四烷酸和 DCCD(1:1)溶液中浸泡 24 h,制得的膜具有最佳疏水效果,其

接触角为 156° (见图 1a), 而空白铝试样水滴接触角仅为 78° (见图 1b)。

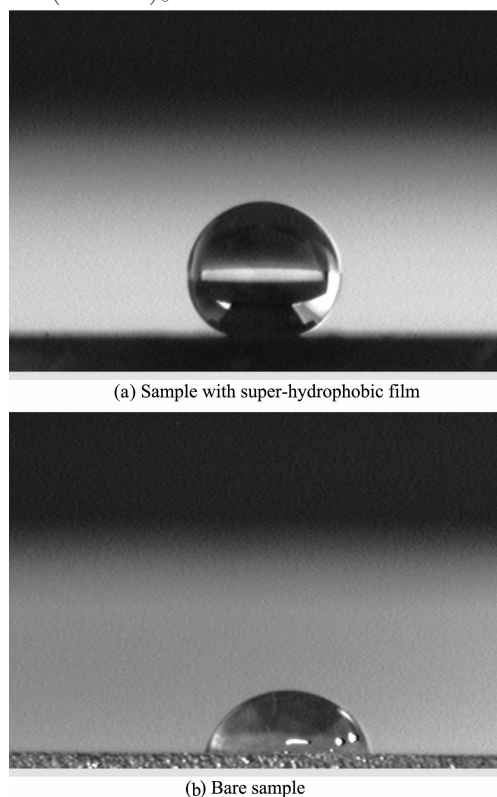


图 1 铝表面接触角照片

Fig.1 Contact angle photos of Al

2.2 超疏水膜的形成机制及表面形貌分析

图 2 为铝试样经酸刻蚀与超疏水处理后的 XRD 结果,从图中可以看出,当试样被酸刻蚀后,除了(111)晶面的特征峰明显减弱以外,其余各特征峰均没有明显变化。由于 PEI 与疏水膜层很薄(<100 nm),在 XRD 图上很难显示膜的特征峰。但可以看到,酸刻蚀对基体影响较大,这也在一定程度上

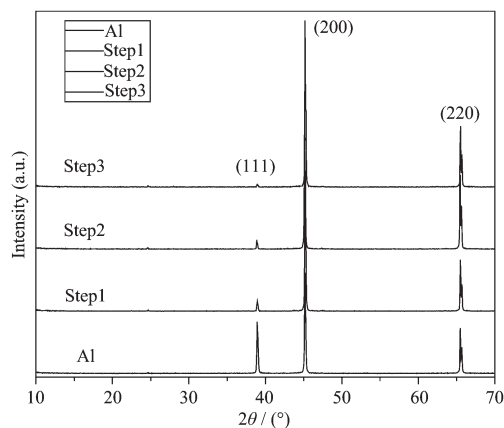


图 2 铝处理前后的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Al with super-hydrophobic film

限制了酸刻蚀的应用。

当试样浸入到聚乙烯亚胺(PEI)溶液中后,由于 PEI 具有很强的吸附能力,会在较短时间吸附在金属铝表面;当浸入 *N,N*-二环己基碳酰亚胺(DCCD)和十四烷酸的乙醇溶液后,PEI 与十四烷酸在 DCCD 的作用下进行脱水反应,其反应过程如图 3^[16]。

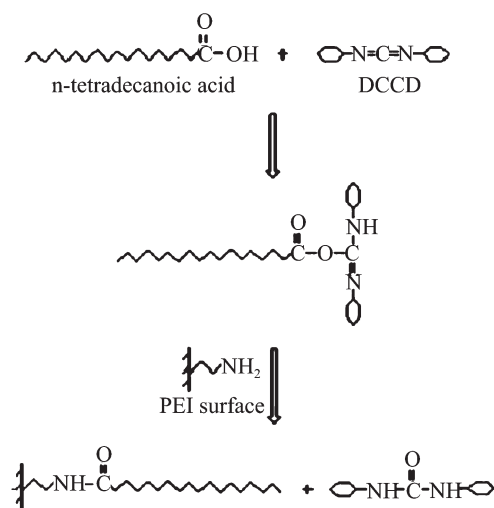


图 3 铝表面超疏水膜的形成过程

Fig.3 Formation process of super-hydrophobic film

对制得超疏水表面的试样进行原子力显微镜分析,测试区间大约在 $3 \times 3 \mu\text{m}$ 的范围内。从图中(图 4)可以看出,铝片表面经酸刻蚀之后,表面有明显起伏,且起伏较大,呈波浪状,最高处约 200 nm。这种起伏的表面形貌有利于超疏水表面的形成。

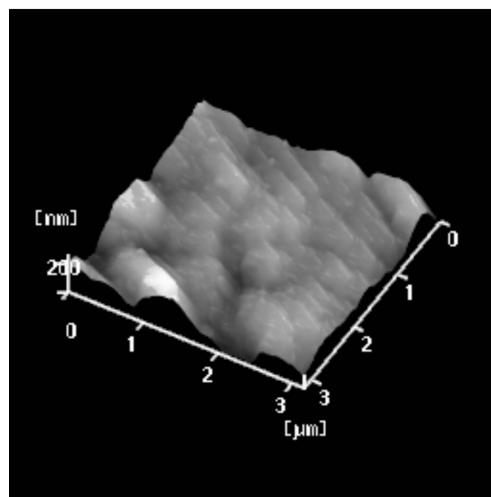


图 4 铝表面的 AFM 图

Fig.4 AFM image of super-hydrophobic film

通过对制得的超疏水表面进行扫描电镜分析可知,铝片表面经酸刻蚀之后,表面形貌已经基本确

定,呈网络结构(见图 5a)。图中可以看到表面有明显的突起和凹陷,突起之间相互联结,形成类似网状的结构,且分布比较均匀,这种结构有利于超疏水表面的形成。

将经酸刻蚀过的试样再放入十四烷酸与 DCCD

溶液中一定时间,产生良好的超疏水表面,与海水的接触角为 156° (图 1b),但表面形貌基本未发生变化,只是表面有类似絮状物产生(见图 5b),可能是十四烷酸与 PEI 缩水反应形成单分子层。这种形貌类似于海底珊瑚,我们称之为珊瑚状网络结构。

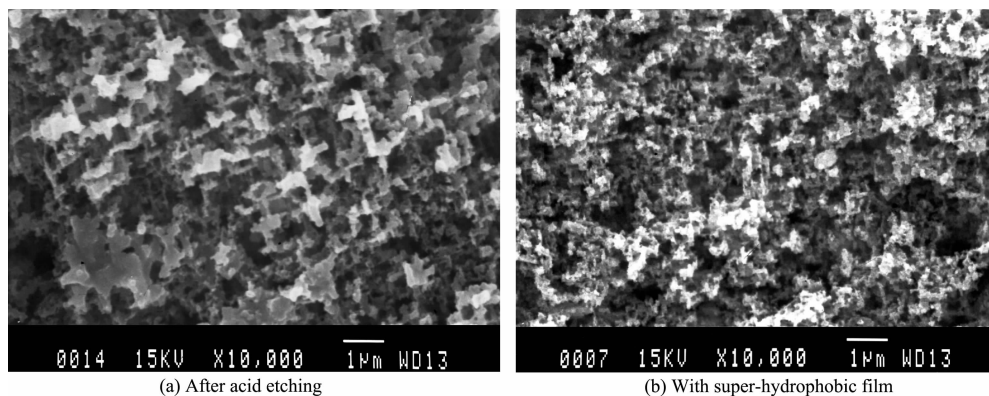


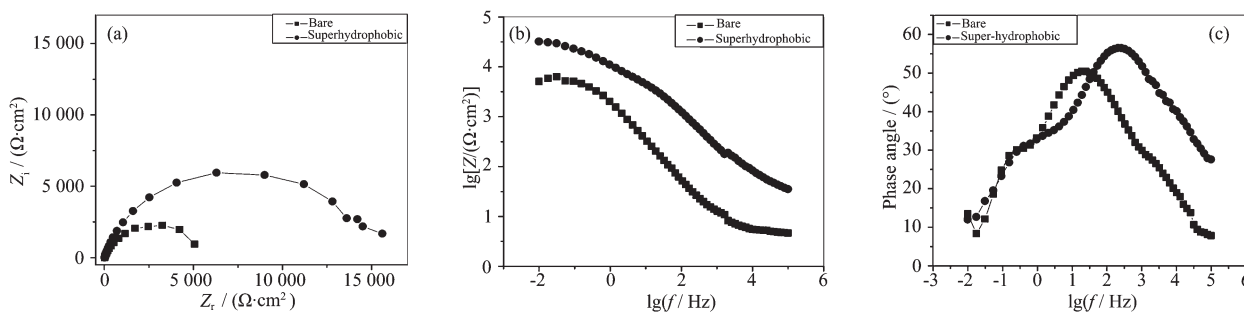
图 5 铝表面的 SEM 图

Fig.5 SEM micrographs of Al

2.3 超疏水表面的腐蚀电化学特征

图 6 为铝的空白样和超疏水试样在无菌海水中的电化学阻抗谱。空白样表面有一层钝化膜,所以超疏水膜修饰前后两试样表面都存在一层膜结构,电

化学现象类似,等效电路都有 2 个时间常数,因此,可用同一等效电路拟合(见图 7),拟合结果见表 2。其中 R_{ct} 为转移电阻, C_{dl} 为双电层电容, R_c 和 C_c 分别是膜电阻和膜电容, R_s 为溶液电阻^[17]。



(a) Nyquist image of Al; (b,c) Bode images of Al

图 6 铝试样阻抗谱

Fig.6 Impedance spectra of Al

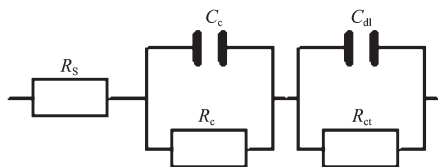


图 7 两种试样的等效电路图

Fig.7 Equivalent circuit of the two samples

铝电极和溶液之间存在界面电容。界面电容的变化反映腐蚀表面状态的变化。超疏水膜修饰的铝表面近似看成串联的 2 个平行板电容器,表 2 中拟

合参数说明膜的电容降低,是由于表面超疏水膜的介电常数小于海水的介电常数,且超疏水膜的形成使基体和溶液界面之间的厚度增加。膜电容降低,膜电阻增大,说明了超疏水膜的存在,使铝在海水中的电化学反应受到限制。

图 6a 能斯特图中,纯铝在海水中电化学阻抗谱中有双容抗弧,高频容抗弧对应铝基表面 Cl^- 参与的特征阻抗,中低频出现的双容抗弧可能与 Cl^- 抵达基体界面而发生阳极溶解反应有关^[18]。在整个频率范围内,超疏水膜试样的阻抗值都明显大于空白试样,

表 2 铝的阻抗谱拟合参数比较

Table 2 Electrochemical model impedance parameters

Samples	$R_{ct} / k\Omega$	$C_{dl} / \mu F$	n_1	$R_c / k\Omega$	$C_c / \mu F$	n_2	R_s / Ω	IE / %
Bode sample	4.633	66.8	0.967	0.648	23.48	0.678	5.167	-
super-hydrophobic film	29.93	3.379	0.682	8.104	0.647	0.634	22.72	86.1

说明疏水膜的形成强烈阻碍了电极反应的过程,形成超疏水膜的基体不容易发生溶解。

图 6b、c 波特图中,用超疏水表面修饰后铝电极的阻抗谱中, R_{ct} 值明显增大;且幅角图中幅角峰向高频区移动,说明致密的超疏水膜起到保护作用。且参数拟合表中计算所得超疏水膜的缓蚀率达 86.1%,以上分析都从不同角度说明超疏水膜的形成大大减缓了电极反应过程,保护铝基体在一定时间内不受海水侵蚀。

3 结 论

(1) 通过正交试验得出铝表面超疏水膜制备最佳工艺:铝片在 50 mL 水溶解 0.5 g 的 PEI 溶液中浸泡 15 min,然后在乙醇溶解的 12 mmol·L⁻¹ 的十四烷酸和 DCCD 溶液中浸泡 24 h,制得自组装膜具有最佳超疏水效果。膜的表面形貌呈珊瑚状网络结构。

(2) 根据阻抗谱解析结果,整个频率范围内超疏水膜试样的阻抗值明显大于空白试样,且根据拟合参数计算,其缓蚀率达 86.1%,说明了一定时间内,超疏水膜能够提高金属铝的抗海水腐蚀性。但膜的稳定性和持久性还需要进一步探讨。

参考文献:

- [1] Osman M M. *Mater. Chem. Phys.*, **2001**,**71**:12~16
 [2] Tracey A M, Maria F, Anthony E H. *Electrochim. Acta*,

2007,**52**(12):4024~4031

- [3] Mishra A K, Balasubramaniam R. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**,
103(2~3):385~393
 [4] Branzoi V, Golgovici F, Branzoi F. *Mater. Chem. Phys.*, **2002**,
78(1):122
 [5] Abdallah M. *Corros.Sci.*, **2004**,**46**(8):1981~1996
 [6] Chandrasekaran V, Dhiraviyaraj M B. *Electrochem.*, **2006**,**22**
 (10~12):423~430
 [7] Dabala M, Armelao L, Buchberger A, et al. *Appl. Surf. Sci.*,
2001,**172**(3~4):312~322
 [8] Rosliza R, Senin H B, Nik W B. *Colloids Surf. A.*, **2008**,**312**
 (2~3):185~189
 [9] Liu T, Yin Y S, Chen S G, et al. *Electrochim. Acta.*, **2007**,
52(28):3709~3713
 [10] Wang S T, Feng L, Liu H, et al. *Chem. Phys. Chem.*, **2005**,
6(8):1475~1478
 [11] Mohammadi R, Wassink J, Amirfazli A. *Langmuir.*, **2004**,**20**
 (22):9657~9662
 [12] Wang S T, Feng L, Jiang L. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**(6):767~770
 [13] Qian B T, Shen Z Q. *Langmuir.*, **2005**,**21**(20):9007~9009
 [14] Feng L, Li S H, Jiang L. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**:1857~1860
 [15] Neinhuis C, Barthlott W. *Ann. Bot.*, **1997**,**79**:667
 [16] Ren S L, Yang S Rr, Zhao Y P, et al. *Surf. Sci.*, **2003**,**546**:
 64~74
 [17] CAO Chu-Nan(曹楚南). *Electrochemical Corrosion Principle*
 (腐蚀电化学原理). Beijing: Chemical Industry Press, **2004**.
 169~222
 [18] LI Jin-Feng(李劲风), ZHENG Zi-Qiao(郑子樵), ZHANG
 Zhao(张 昭). *J. Chinese Society for Corrosion and Protection*.
 (Zhongguo Fushi Yu Fanghu Xuebao), **2005**,**25**(1):106~112