

一种具有微纳米级粗糙度的超疏水 保护性涂层的构建

靳 晴^{1,2} 李金鑫^{1,2} 田光元^{1,2} 赵 燕^{1,2} 晏 泓^{1,2*}

(1.太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室,太原 030024;

2.太原理工大学材料科学与工程学院,太原 030024)

摘 要 采用简单、环保的水热处理方式结合低表面能物质 1H,1H,2H,2H-全氟辛基三乙氧基硅烷(PTES)进行硅烷化处理在 AZ31B 镁合金表面构建具有微纳米级粗糙结构的超疏水保护性涂层。通过扫描电子显微镜(SEM)和傅里叶红外光谱仪(FT-IR)分别对所制备的超疏水涂层表面形貌和组成进行分析。并用接触角(CA)测试对其表面润湿性能进行分析。结果表明:CA 值为 $164 \pm 2^\circ$ 。同时,所制备的超疏水涂层具有优异的耐腐蚀性能、耐久性以及附着力。

关键词 超疏水,微纳米结构,耐腐蚀性,耐久性

Fabrication of a superhydrophobic protective coating with micro-nano roughness

Jin Qing^{1,2} Li Jinxin^{1,2} Tian Guangyuan^{1,2} Zhao Yan^{1,2} Yan Hong^{1,2}

(1.Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials (Taiyuan University of Technology), Ministry of Education, Taiyuan 030024; 2.College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract A superhydrophobic protective coating with micro/nano-scale roughness was fabricated on the surface of AZ31B magnesium alloy using a simple and environmentally friendly hydrothermal treatment method combined with silanization treatment of low surface energy material 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriethoxysilane (PTES). The scanning electron microscopy(SEM) and fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) were introduced to analyze the morphology and chemical structure of the prepared surface. The surface wetting properties were analyzed by water contact angle (CA) test showing a CA value up to $164 \pm 2^\circ$. At the same time, the prepared coating had excellent corrosion resistance, durability and adhesion.

Key words super hydrophobicity, micro-nano structure, corrosion resistance, durability

作为最轻的结构材料之一,镁合金具有优异的物理和机械性能。它有望用作汽车工业、电子产品、航空航天工业和其他轻型工程应用的理想结构材料。成为当代社会工业制造业的热点^[1-4]。然而,镁化学性质十分活泼、活性高,易与周围介质中的多种物质发生反应,导致镁及镁合金表面极易被氧化形成疏松的氧化膜,对基体的保护能力差,致使该表面的耐蚀性迅速降低,在一定程度上严重阻碍了镁及镁合金在一些特定条件下的广泛应用^[5-7]。

近年来,超疏水技术已应用于各种工程材料的表面,如钢、铜、锌和铝,以改善其腐蚀性能^[8-9]。主要的原理是超疏水涂层在一定程度上可以有效地隔绝腐蚀性液体与基底的接触,从而降低腐蚀的机率和速率。通常,超疏水表面可以通过微/纳米结构的组合和通过具有低表面能的材料进行表面改性来实现^[10-11]。目前,制造具有微纳米级结构的超疏水表面的主要技术包括化学气相沉积(CVD)^[12]、溶胶-凝胶技术^[13]、电化学方法^[10,14]、蚀刻^[15-16]和等离子

基金项目:国家青年科学基金(51703152);山西省自然科学基金(201701D121044)

作者简介:靳晴(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为金属腐蚀与防护。

联系人:晏泓(1973-),女,博士,教授,硕士研究生导师,主要从事金属腐蚀与防护、高分子阻燃、材料表面与界面、纳米材料、功能复合材料等方面的研究工作。

体处理^[10]。但这些方法存在由外部引入物质构成微纳米结构(有可能出现附着不牢固的现象),或者需要特殊设备、制备过程复杂等问题。

本研究采用简单、环保的水热处理方式结合 1H,1H,2H,2H-十三氟辛基三乙氧基硅烷(PTES)溶液进行修饰,在镁合金 AZ31B 基板上直接生长出与基板具有高度粘附性的均匀、致密并具有微纳米级粗糙度的超疏水防腐蚀涂层。有望为构建具有金属腐蚀抑制性能的功能性超疏水涂层的进一步开发和应用提供新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

AZ31B 镁合金(20mm×10mm×2mm)、1H,1H,2H,2H-十三氟辛基三乙氧基硅烷(PTES),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水甲醇、无水乙醇、丙酮,天津市致远化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

高压反应釜;碳化硅(SiC)砂纸(400[#]、800[#]、1200[#]和2000[#]);超声波清洗器(KQ~50B型),昆山市超声仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG-9036A型),上海精宏实验设备有限公司。

1.2 超疏水涂层的构建

用 SiC 砂纸分别将镁合金 AZ31B 样品进行机械抛光,然后依次用无水乙醇和丙酮分别进行超声波清洗 10min,去除镁合金表面的污染物及油脂,干燥备用。

将清洁后的 AZ31B 镁合金样品放入 100mL 高压反应釜中进行水热处理,在聚四氟乙烯内衬中加入 20mL 去离子水,随后将内衬放入高压釜中,使其保持在 160℃进行水热处理 3h(水热时间从温度达到 160℃后 20min 开始计算),随后自然冷却至室温。取出后将样品在无水乙醇中超声清洗 10min,标记为 H3。随后将 H3 样品浸入 PTES 的甲醇溶液(1%,wt,质量分数,下同)中,在室温下加入 3 倍摩尔过量的去离子水,水解 1h 后,在 140℃下热处理 1h。所得超疏水涂层记为 PTES/SAC。

1.3 性能测试与表征

采用扫描电子显微镜(SEM,JSM 5900LV 型,日本 JEOL 公司)观察试样的微观形貌;采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Nicolet710 型,Bruker 公司)对试样进行结构分析,吸收波数范围为 400~4000cm⁻¹;采用接触角测量仪(CA,JC2000DF 型)测试试样的水接触角;按 ASTM D 3359—02 方法

B^[17]进行涂层的附着性测试;利用电化学工作站(CS310H 型,武汉科思特仪器股份有限公司)对试样进行动电位极化曲线测试;使用常规三电极电化学电池在室温下使用计算机控制的恒电位仪(CS350H 型)进行所有电化学测试,样品为工作电极,铂片和 Ag/AgCl(饱和 KCl)分别为对电极和参比电极,实验所用腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液。扫描速率为 2mV/s,使用 CorrView 程序从实验动电位曲线确定腐蚀电流密度 i_{corr} 和腐蚀电位 E_{corr} ,以获得拟合参数。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌及化学组成分析

通过 SEM 分析研究了 PTES/SAC 的表面形貌,结果见图 1。由图可见,镁合金表面被这种相互交错的微纳米薄片均匀覆盖,形成许多花瓣状簇。据 Cassie 理论^[18],微观多孔结构使得液滴直径远远大于结构尺寸,从而无法将微小结构中的凹坑润湿填满,微粗糙的镁合金表面能够捕捉一定的空气,有学者称之为“气垫”,使得水滴在其表面不会完全与表面接触,水滴的一部分与镁合金接触,一部分与空气接触,减少了固液接触面积,从而改变了水滴在固体表面的接触角,提高了镁合金的耐蚀性。

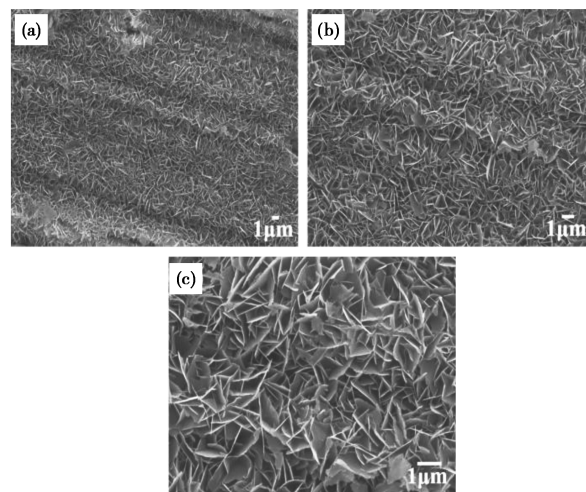


图1 PTES/SAC 的 SEM 图

[(a)×3000;(b)×5000;(c)×8000]

通过 FT-IR 光谱对比了 PTES 改性之前和之后的 H3(水热处理 3h)样品表面官能团的差异,结果见图 2。由图可见,经过 PTES 改性后,在 1150cm⁻¹和 1196cm⁻¹处出现两个新峰。前者为 C—F 键伸缩振动峰,这可归因于 PTES 引入的超疏水表面。后者为 PTES 水解后 Si—OH 之间发生

交联产生的振动峰。总之,优异的拒水性能来自表面交错的微纳米级粗糙结构和低表面能物质 PTES 的改性。

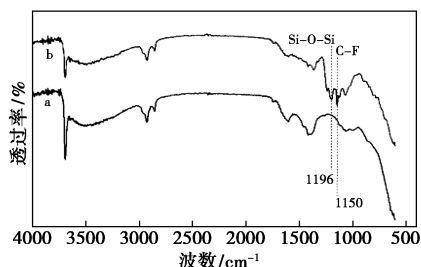


图 2 H3(a)和 H3/PTES(b)的 FT-IR 谱图

2.2 润湿性能分析

通过水接触角(CA)测量评价不同类型的镁合金表面的润湿性,结果见图 3。如图 3(a)所示,裸露的 AZ31B 表面的 CA 值测定为 $40 \pm 2^\circ$ 。然而,镁合金经水热处理后由于表面存在大量羟基,表面 CA 值约为 $7 \pm 2^\circ$ [图 3(b)],显示出镁合金基底上直接生长的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜的超亲水性。经 PTES 改性后裸露的 AZ31B 表面的 CA 测定为 $105 \pm 2^\circ$ [图 3(c)],这是因为 PTES 会降低镁合金的表面自由能。如图 3(d)所示,经 PTES 改性后的水热处理样品(H3)表面所制备的超疏水表面的 CA 为 $164 \pm 2^\circ$ 。因此,表面粗糙度和低表面能物质改性对于构建超疏水表面至关重要。

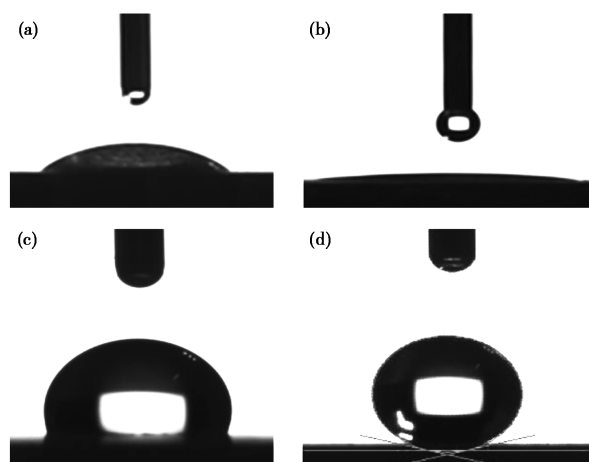


图 3 不同类型的镁合金表面上的水接触角图
[(a)裸露的 AZ31B 表面;(b)H3 表面;(c)用 PTES 处理的裸 AZ31B 表面;(d)H3/PTES 表面]

同时,为了进一步证明 PTES/SAC 的超疏水性,还评估了水滴在 PTES/SAC 表面的形态,结果见图 4。如图 4(a)所示,水滴在 PTES/SAC 表面呈现完美的球形,这表明 PTES/SAC 具有超疏水性。另外,从图 4(b)可以看出,当超疏水样品浸入水中

时存在镜面现象,并且从水中取出后样品表面没有水滴附着。所有这些现象证明 PTES/SAC 具有超疏水性。

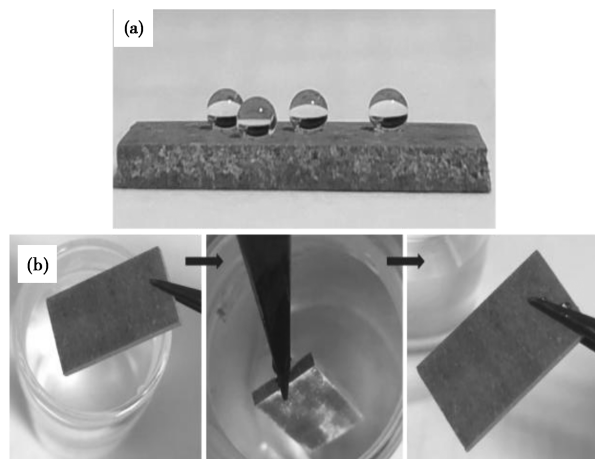


图 4 在 PTES/SAC 表面上形成球形水滴的实物图(a)和 PTES/SAC 浸入水中 and 从水中取出的一系列实物图(b)

2.3 耐腐蚀性能分析

通过在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线测量进一步研究涂层的耐腐蚀性能。通常,较低的腐蚀电流密度对应较低的腐蚀速率,较高的腐蚀电位说明材料具有较好的耐腐蚀性。裸露的 AZ31B 样品和超疏水样品在 3.5% NaCl 水溶液中的动电位极化曲线见图 5。表 1 列出了由动电位极化曲线得到的 E_{corr} 和 i_{corr} 。由图 5 和表 1 可知,与裸露 AZ31B 样品相比,由于表面的拒水性,H3/PTES 的 E_{corr} 显著增强,并且 i_{corr} 降低了 4 个数量级以上,表明该超疏水涂层具有良好的耐腐蚀性能。

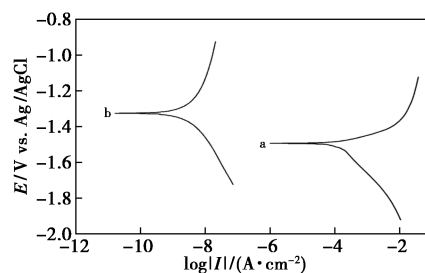


图 5 AZ31B 镁合金基体(a)和 H3/PTES(b)在 3.5% NaCl 水溶液中的动电位极化曲线图

表 1 AZ31B 镁合金基体和 H3/PTES 的 E_{corr} 和 i_{corr}

试样	E_{corr}/V	$i_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
AZ31B 镁合金基体	-1.5220	1.6200×10^{-5}
H3/PTES	-1.3248	4.0424×10^{-9}

为了进一步评价 PTES/SAC 的耐腐蚀性能和耐久性,将 X 切割线的样品在 3.5% NaCl 溶液中

进行不同时间浸渍实验,考察浸渍时间对 PTES/SAC 物理形态的影响,结果见图 6。由图可见,超疏水样品浸泡 7d 后仍然只沿 X 切割线发生局部腐蚀,并没有发生扩散,表明 PTES/SAC 可有效地防止 AZ31B 基材被腐蚀,同时具有优异的耐久性。

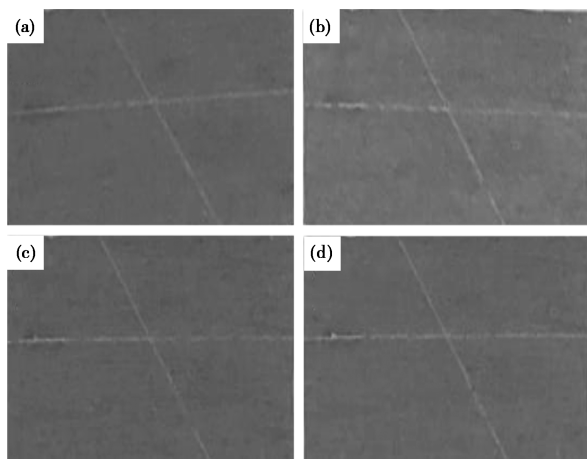


图 6 浸渍时间对 PTES/SAC 物理形态的影响

[(a)0; (b)3d; (c)5d; (d)7d]

2.4 附着力分析

作为耐腐蚀涂层,高附着力对于耐腐蚀性能的耐久性是必不可少的。根据 ASTM D 3359—02 方法 B 的胶带测试对 PTES/SAC 进行了附着力测试,结果见图 7。由图可见,试样切口的边缘是完全光滑的,涂层并没有发生剥落。因此,可以说明 PTES/SAC 与基底具有良好的附着性。

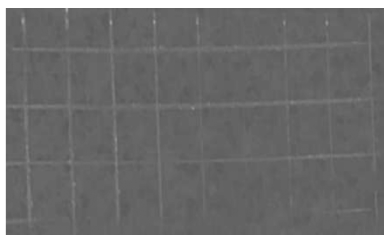


图 7 PTES/SAC 的附着力测试结果示意图

2.5 机理分析

由图 1 可知,具有微纳米级粗糙结构是获得镁合金表面疏水性的关键。经 PTES 改性后,一定的粗糙度与低表面能物质改性相结合,这种复合结构会捕捉一定量的空气,当水滴接触到表面,这种“气垫”会将水滴托起,根据复合表面接触角的计算公式(1)^[19]。

$$\cos\theta_r = f_1 \cos\theta - f_2 \quad (1)$$

式中, f_1 表示水滴在固液接触面积中与固体接触占复合接触面的百分比,%; f_2 则表示水滴与空气接触占复合接触面的百分比,%; $f_1 + f_2 =$

100%; θ 为镁合金清洗之后的接触角, (°); θ_r 为超疏水涂层表面的接触角, (°)。

由式(1)可得,在一定条件下,水滴与气体接触所占百分比越大,材料的疏水性越好。即 f_2 越大, f_1 随之变小, θ 不变,则 θ_r 越大。水滴在超疏水涂层表面的接触角达到 164° , 呈超疏水状态。水滴在超声清洗后镁合金表面的接触角为 40° , 通过计算可得,超疏水涂层表面的 f_2 值为 97.81%。由此可以看出,水热处理后获得镁合金表面堆叠着的垂直于基底的不规则纳米片层结构填充的大量空气组成的复合表面,有效地提高了 AZ31B 镁合金表面的空气层比例,PTES 改性后,表面接枝有疏水性的长链,从而使得这种结构具有超疏水性能。

3 结论

镁合金表面经水热处理并用 PTES 改性后形成具有微纳米级粗糙度的超疏水涂层,该涂层显示出优异的耐腐蚀性能和耐久性。样品表面呈超疏水性,接触角 CA 值达到 $164 \pm 2^\circ$ 。涂层与基体具有良好的附着性。并且在 3.5% NaCl 水溶液中浸泡 7d,表面只是沿 X 切割线出现腐蚀,但没有任何扩散。

参考文献

- [1] 钱志强,吴志坚,王世栋,等.镁合金超疏水表面的制备技术与应用研究进展[J].材料导报,2018,32(1):102-109.
- [2] 康志新,张俊逸,刘秦.镁合金仿生超疏水表面的制备及展望[J].中国有色金属学报,2018,28(1):1-10.
- [3] Atrens A, Song G L, Liu M, et al. Dargusch, review of recent developments in the field of magnesium corrosion[J]. Advanced Engineering Materials, 2015, 17(4): 400-453.
- [4] Wan T T, Liu Z X, Bu M Z, et al. Effect of surface pretreatment on corrosion resistance and bond strength of magnesium AZ31 alloy[J]. Corrosion Science, 2013, 66: 33-42.
- [5] 霍宏伟,李瑛,王赫男,等.镁合金的腐蚀与防护[J].材料导报, 2001, 16(7): 25-27.
- [6] 高志恒.镁合金的腐蚀特性及防护技术[J].表面技术, 2016, 45(3): 169-177.
- [7] 周婉秋,单大勇,曾荣昌,等.镁合金的腐蚀行为与表面防护方法[J].材料保护, 2002, 35(7): 1-3.
- [8] Gnedenkov S V, Sinebryukhov S L, Egorkin V S, et al. Wet-ting and electrochemical properties of hydrophobic and superhydrophobic coatings on titanium[J]. Colloids Surfaces A, 2011, 383(1): 61-66.
- [9] Qiu R, Zhang D, Wang P, et al. Superhydrophobic-carbon fibre growth on a zinc surface for corrosion inhibition[J]. Corrosion Science, 2013, 66: 350-359.

(下转第 111 页)