

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.11.007

复合流体涂层用于Cu金属的防腐蚀研究

刘井坤^{1,2}, 欧阳义波², 段体岗², 马伯江^{1*}, 张燕³, 胡术刚^{3*}

(1. 青岛科技大学机电工程学院, 山东 青岛 266061; 2. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266101; 3. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 采用电沉积法在纯铜表面制备了树枝状Cu₂O, 经过正十二硫醇改性制备超疏水涂层, 将疏水化的Fe₃O₄纳米颗粒与油相混合, 注入超疏水铜表面, 制备复合流体涂层。采用扫描电镜(SEM)、接触角测试仪对涂层不同阶段的形貌结构、润湿性进行了分析, 采用扫描开尔文探针(SKIP)研究了超疏水涂层、复合流体涂层与纯铜表面的电位变化, 采用电化学阻抗谱和极化曲线等方法研究了超疏水涂层、复合流体涂层在大气环境和3.5 wt.% NaCl溶液中的耐腐蚀性能。结果表明, 复合流体涂层在3.5 wt.% NaCl溶液中浸泡20 d后, 腐蚀电流仍小于超疏水涂层和纯铜的腐蚀电流密度, 复合流体涂层具有较好的耐久性和耐腐蚀性。

关键词: 超疏水; 铜; 复合流体涂层; 电沉积

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A

Compositing fluid infused surface on Cu for corrosion inhibition

Liu Jingkun^{1,2}, Ouyang Yibo², Duan Tigang², Ma Bojiang^{1*}, Zhang Yan³, Hu Shugang^{3*}

(1. College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266101, China; 3. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: In this paper, dendritic Cu₂O structure was prepared on pure copper surface by electrodeposition, and the superhydrophobic coating was prepared by the modification with n-dodecanethiol. The hydrophobized Fe₃O₄ nanoparticles and the oil phase were mixed and infused into the superhydrophobic copper surface to prepare a composite fluid coating. The morphology and wettability of the coating at different stages were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and contact angle tester, respectively. The surface potential changes of superhydrophobic coating, composite fluid coating and pure copper were studied by scanning Kelvin probe (SKIP). The corrosion resistance of superhydrophobic composite fluid coating in atmospheric environment and 3.5 wt.% NaCl solution was studied by electrochemical impedance spectroscopy and polarization curve. The results showed that the corrosion current of the composite fluid coating was still lower than that of the superhydrophobic coating and pure copper after soaking in 3.5 wt.% NaCl solution for 20 days. The composite fluid coating had good durability and corrosion resistance.

Keywords: superhydrophobic; copper; compositing fluid infused surface; electrodeposition

收稿日期: 2019-09-03

修回日期: 2019-10-28

作者简介: 刘井坤(1994—), 男, 硕士, 主要研究方向为材料腐蚀与防护, email: liujkskul@163.com

通讯著者: 马伯江, email: mbj2018@sina.com; 胡术刚, email: husg8921@163.com

金属铜具有优异的导热性、导电性、延展性,在海洋环境中,铜主要用于制造仪器组件的电路板,还被用来制造热交换器、泵等设备和部件。铜不是严格意义上的惰性金属,在恶劣环境下不耐腐蚀,海水溶解的 O_2 和本身存在的 Cl^- 对包括铜在内的大多数金属材料都有很强的腐蚀作用。因此,迫切需要找到一种有效的方法来抑制金属腐蚀。

研究人员受荷叶疏水行为的启发研发的具有极高疏水性的超疏水表面(superhydrophobic surface, SHP)成为材料科学中一个新兴的研究领域。超疏水表面(接触角大于 150° , 滑动角小于 10°)在实践中的潜在用途已得到了验证,其本身具有自清洁^[1]、防冰^[2]、防污损^[3]等特点。近年来,人们发现超疏水膜还具有抑制金属腐蚀的能力^[4-5],通过构建具有低表面能的分级多孔结构可实现人造超疏水膜^[6],超疏水膜层可以通过形成空气层来隔离腐蚀介质中的 Cl^- 与金属基体的直接接触来减缓金属腐蚀^[7]。超疏水膜的抑制腐蚀作用依赖于存储在超疏水多孔结构中的空气层,当浸泡在水环境中时,空气层会被水逐渐取代,最终失去对基体的保护作用。因此,迫切需要进一步改善涂层,以便对金属基体进行腐蚀防护。

液体注入表面(liquid infused surface, LIS)技术可以通过多孔结构固定润滑剂形成液膜,所采用的润滑剂多为油相,油本身与水相不混溶^[8],具有优异的抗润湿性能,通过注入油相代替储存在超疏水结构中的空气可以达到耐腐蚀的目地,并可以实现长久的耐蚀性^[9-11]。因此,为了实现超疏水表面且进一步储存油相抑制腐蚀,需要构建微纳米级粗糙结构。电沉积被认为是一种简单有效的途径,因为它可以通过改变电化学参数来控制沉积物的形态。

本研究中,通过电沉积方法在纯铜(简称 Cu)表面制备了纳米多孔 Cu_2O 层,然后用正十二硫醇修饰 Cu_2O 实现了超疏水表面(简称 SHP Cu)。与通常的油相注入表面(简称 LIS Cu)不同,本研究采用油/疏水 Fe_3O_4 纳米颗粒作为复合流体注入超疏水基质,制备了复合流体注入表面(简称 CLIS Cu)。在大气和 3.5 wt.% NaCl 溶液环境中进行暴露和浸泡试验,评估由超疏水性和液体注入表面覆盖的 Cu 基体的腐蚀抑制效果。

1 实验部分

1.1 Cu 基体上制备 SHP Cu 和 CLIS Cu 涂层

采用铜板(纯度 99%, $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$, 厚度 3 mm)作为基板材料,使用 400、800 和 1000 目的砂纸对试样进行逐级打磨,然后用丙酮和乙醇清洗表面。采用 PARSTAT 2273 电化学测试系统进行电沉积,实验过程采用三电极体系, Cu 试样为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂/铌丝为对电极,采用 -0.7 V 在 0.1 mol/L 的 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 溶液中沉积 600 s。电沉积后取出样品分别用酒精和去离子水清洗干净,然后用吹风机吹干,紧接着置于含有正十二硫醇的密封玻璃瓶中,在 60°C 下反应 30 min 获得 SHP Cu 涂层。疏水性 Fe_3O_4 纳米颗粒制备方法参考之前发表的文章^[12],然后分别将二甲基硅油以及二甲基硅油/疏水性 Fe_3O_4 纳米颗粒混合流体滴加到 SHP Cu 涂层上,获得 LIS Cu 和 CLIS Cu 涂层。

1.2 表面形貌和成分分析

通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和能量色散谱仪(EDS)获取沉积物的表面形貌和成分。采用 X 射线衍射(XRD, Cu $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15406\text{ nm}$)表征沉积物的物相组成。采用光学显微镜观察沉积物的厚度和 CLIS Cu 表面的粗糙度。

1.3 润湿性表征

采用接触角测量仪表征 Cu、SHP Cu、LIS Cu 和 CLIS Cu 涂层润湿性。表面润湿性测试使用去离子水($3\text{ }\mu\text{L}$)作为探针,平台与样品表面保持水平,在新制备好的涂层表面的随机部位进行接触角测试,每组数据至少进行 10 次测量,取平均值。

1.4 电化学实验

采用扫描开尔文探针分别测试 SHP Cu、CLIS Cu 与 Cu 表面的电位变化。采用电化学工作站对 Cu、SHP Cu、LIS Cu 和 CLIS Cu 涂层依次进行开路电位(OCP)、电化学阻抗(EIS)测试。电化学测试采用三电极体系,测试试样为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂/铌丝为辅助电极,电解质溶液为 3.5 wt.% NaCl 溶液。在测试浸泡和大气暴露试样阻抗前,先将试样放置于 3.5 wt.% NaCl 溶液中浸泡 20 min,同步检测开路电位是否稳定,在开路电位稳定的情况下继续测试阻抗和极化曲线。EIS 测试的频率范围为 $10^5\text{ Hz} \sim 10^{-2}\text{ Hz}$,幅度在相对开路电位 10 mV 上下波动,测量记录点为 51 个,使用

ZSimpWin 软件对阻抗结果进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 形貌和成分

图 1 为复合流体涂层制备过程及结构表征结果。如图 1(a)所示,采用电沉积方式在 Cu 表面制备具有粗糙度的微纳米级 Cu 镀层,然后使用正十二烷硫醇对沉积物进行疏水改性,再通过油相注入制备 CLIS Cu 涂层。图 1(b)所示左边发黑部分为电沉积

获得的纳米粗糙结构,右半部分为 Cu 基体;图 1(c)所示三维图像可以直观地看出涂层表面三维结构以及交界处的变化趋势,绿色部分为纳米粗糙结构,蓝色部分为 Cu 基体;图 1(d)所示沉积物和 Cu 表面之间形成的“悬崖”过渡区的高度约为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。如图 1(e)所示,通过电沉积在 Cu 表面生长出了树枝状多孔结构,其显著特征是高粗糙度,且经正十二硫醇修饰后,树枝状多孔结构仍然存在(图 1(f))。

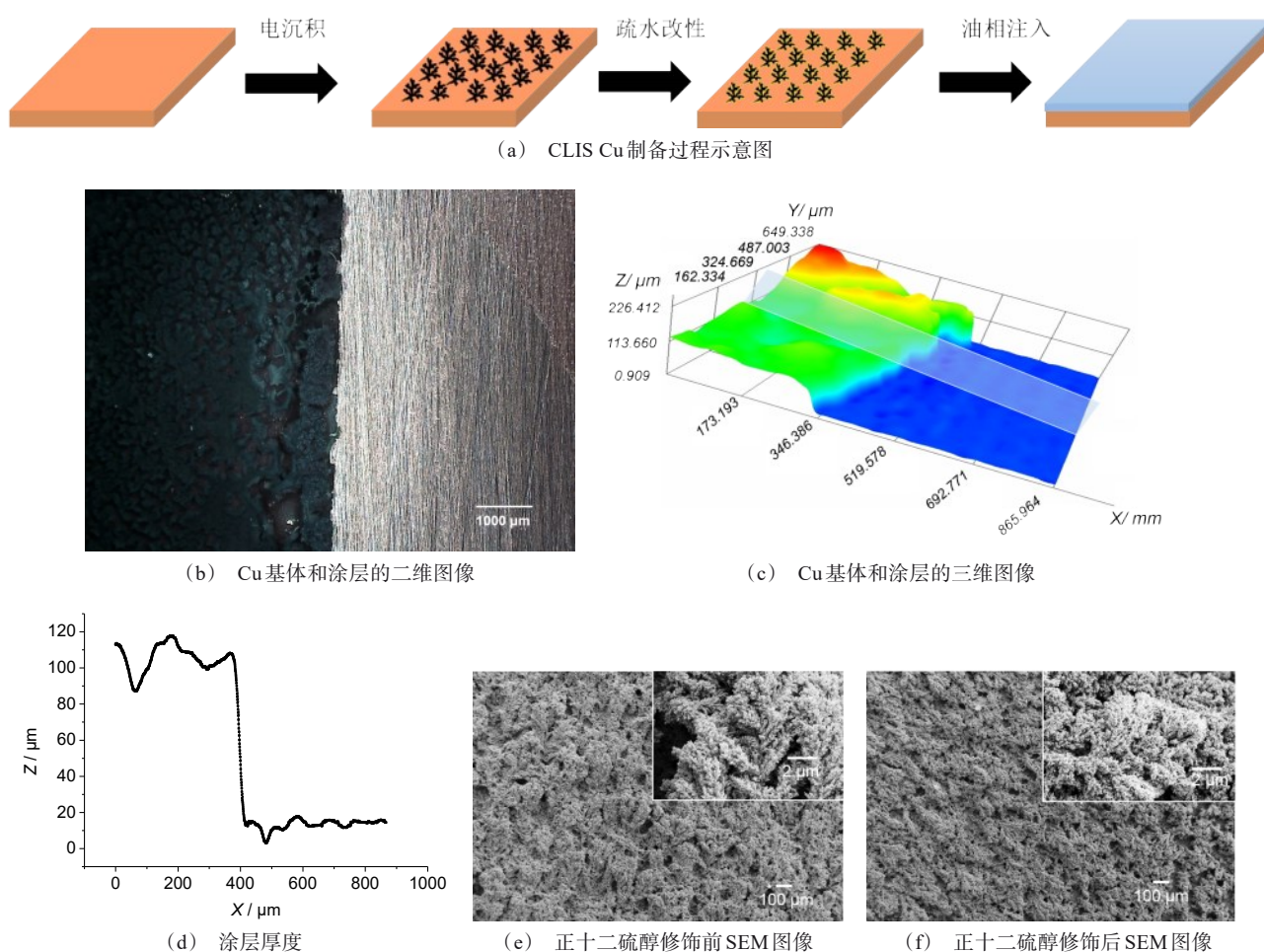


图 1 复合流体涂层制备过程及结构表征结果

Fig. 1 Preparation process of composite fluid coating and surface morphology of electrodeposition coatings

为表征电沉积层的截面形貌,使用环氧树脂作为密封剂将制备的树枝结构密封,对试样进行抛光,再测试截面形貌,结果如图 2(a)所示,电沉积层呈树枝状,其枝晶长度约 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。对镀层进行线性 EDS 扫描,结果如图 2(b)所示,可以看出从基体到沉积物和树脂的扫描过程中,Cu 的信号衰减,当到

达环氧树脂层时 Cu 信号为零,而碳元素的变化趋势恰好相反。另外,从截面元素分布测试结果(图 2(c)~图 2(e)),可以看出沉积物除含有元素 Cu 外还存在 O 元素。对沉积物的物相组成进行表征,结果如图 2(f),可以看出沉积物的衍射峰与 Cu 及 Cu_2O 的衍射特征峰(JCPDS 05-0667)相对应,由此可验证

在 -0.7 V 电压下所获得的沉积物为 Cu_2O 。与之前的研究^[12-13]对比发现,在 CuCl_2 溶液中电沉积获得的

沉积物也是树枝状的纳米 Cu 。

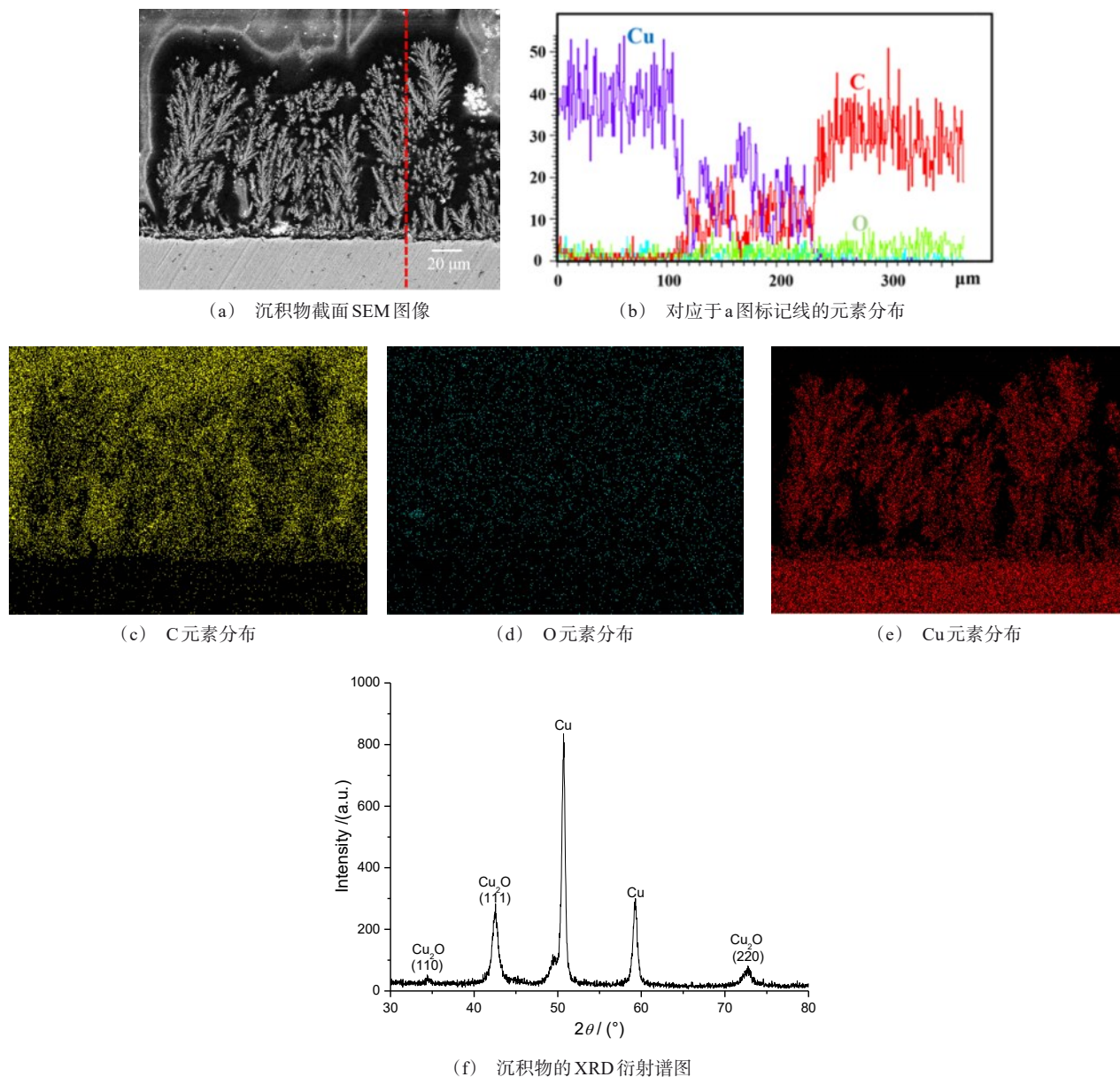


图2 电沉积层结构表征及元素分析

Fig.2 Structure characterization and element analysis of electrodeposited coating

采用正十二烷硫醇进行表面改性前后的电沉积 Cu 树枝晶的EDS测试结果如表1所示。可以看出,经正十二烷硫醇改性后,镀层C元素的含量增加,并新出现了S元素,表明十二烷硫醇已经附着在 Cu_2O 表面。

2.2 接触角及润湿性

采用接触角测量手段研究了不同涂层的润湿

表1 修饰前后镀层的成分

Table 1 Composition of electrodeposited coating before and after modification

| 样品 | 元素原子百分数/% | | | |
|-----|-----------|-------|-------|------|
| | C | O | Cu | S |
| 修饰前 | 1.64 | 16.97 | 81.39 | — |
| 修饰后 | 3.02 | 9.20 | 87.23 | 0.55 |

性,结果如图3所示。图3(a)为Cu基体的润湿性测试结果,其与水的接触角为 89.83° 。图3(b)所示电沉积 Cu_2O 涂层的接触角约为 36.1° ,表明Cu基底沉积 Cu_2O 后,表面变得粗糙且多孔,表现出更强的亲水性。图3(c)为正十二烷硫醇修饰的 Cu_2O 的测试结果,接触角约为 155.2° ,表现出超疏水性。图3(d)为复合流体涂层CLIS Cu的润湿性,其与水的接触角为 95.07° 。

复合流体涂层采用油/疏水 Fe_3O_4 纳米颗粒复合流体注入超疏水SHP Cu表面,由于 Fe_3O_4 的粒径远小于电沉积 Cu_2O 层的间隙尺寸,因此复合流体注入时 Fe_3O_4 纳米粒子将被容纳并储存在 Cu_2O 层间隙内

部并且无法移动。由于超疏水多孔材料在表面张力作用下与液体接触时会产生毛细效应使液体通过空隙进到多孔表面, Fe_3O_4 纳米颗粒的疏水性也会引起毛细效应,将进一步锁定多孔表面的油相,因此, Fe_3O_4 纳米粒子和油相复合的流体在3.5 wt.% NaCl溶液浸泡过程中不会从表面脱落。将复合流体注入SHP Cu表面后多孔表面将被流体相填充,使得涂层表面非常平坦,此时水滴很容易以低角度从表面滑落,滑落过程的瞬间图像如图3(e)所示。复合油相具有疏水表面相同的润湿性,这是由固态 Fe_3O_4 粉末和油相混合后共同作用来实现的。

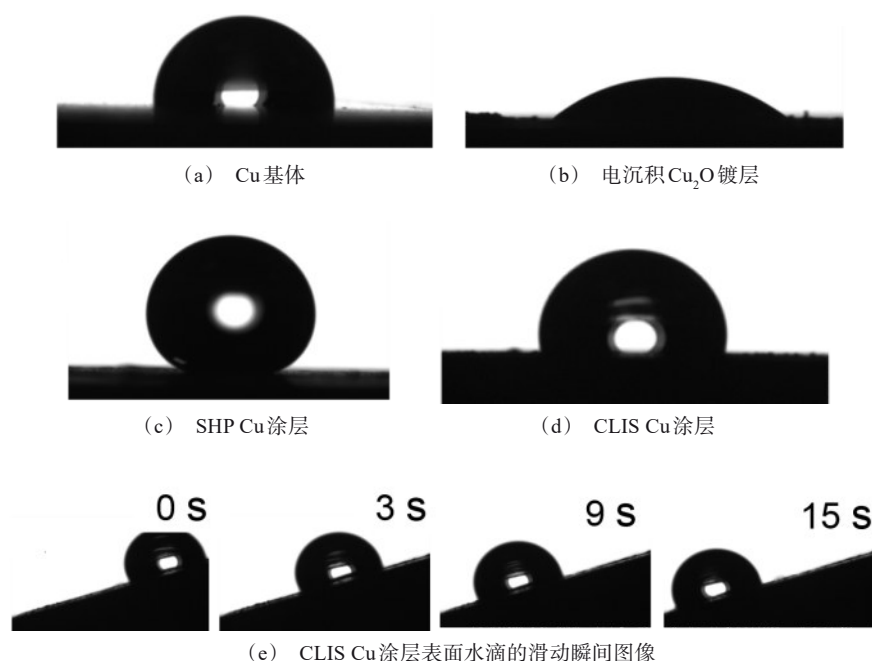


图3 不同涂层的润湿性测试结果

Fig.3 Wetting test results of different coatings

2.3 表面电位分析

采用SKP技术表征涂层表面电位,揭示导电材料在改性后的腐蚀趋势。为了揭示金属基底Cu(蓝色部分)和涂层(黄色部分)之间的表面电位变化,SKP扫描区域为Cu基体和涂层之间的过渡区,表面电位分析结果见图4。

图4(a)为Cu基体与SHP Cu涂层间的电位变化测试结果,可以看出Cu基体与SHP Cu涂层的表面电位从 -1390 mV 正向偏移到 -890 mV ,表明SHP Cu涂层可以抑制Cu基底的腐蚀。图4(b)为Cu基体与

CLIS Cu涂层间的电位变化测试结果,可以看出Cu基体与CLIS Cu涂层的表面电位从 -1300 mV 偏移到 1100 mV ,表明CLIS Cu比SHP Cu涂层具有更好的抑制腐蚀作用。

2.4 大气暴露对润湿性的影响

Cu基体和SHP Cu涂层在大气环境进行暴露实验,通过涂层接触角测试研究SHP Cu涂层的稳定性,本文进行了室内和室外环境暴露实验,接触角测试结果见图5。可以看出,置于室内环境的SHP Cu涂层的接触角在暴露7 d后基本大于 150° ,而在室

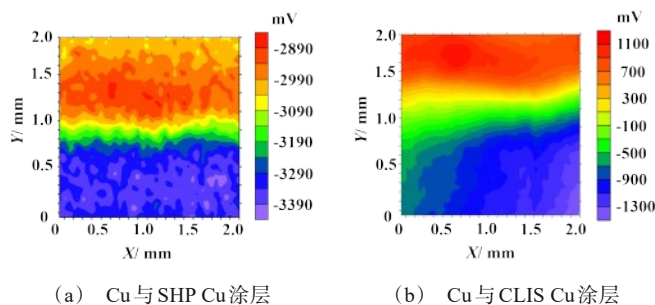


图 4 Cu 基体与不同涂层间的表面电位变化

Fig.4 Surface potential change between Cu substrate and different coatings

外环境暴露的 SHP Cu 涂层的接触角在第二天即已小于 150° , 表明超疏水性失效, 暴露 7 d 后接触角减小至约 70° 。这主要是由于室内温度和湿度比较稳定, 而室外环境相对苛刻, 温、湿度和其他环境条件

日夜变化较大, 对 SHP Cu 涂层有剧烈影响。因此, 对于真实的大气环境条件, SHP Cu 涂层的超疏水性难于长期保持。

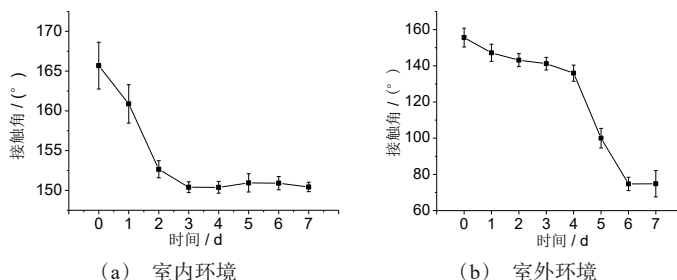


图 5 暴露于不同大气环境的 SHP Cu 涂层的接触角的变化

Fig.5 Change of contact angle of SHP Cu coatings exposed to different atmospheric environments

2.5 大气环境耐腐蚀性能

试样在大气环境暴露不同时间后, 在 3.5 wt.% NaCl 溶液中测量材料的“剩余”腐蚀抑制效果, 测试结果见图 6。对于 Cu 基体, 在大气环境中会形成薄的氧化膜, 但在海洋大气环境中氧化膜不能很好的抑制腐蚀, 在暴露 20 d 后, $Z_{0.01\text{Hz}}$ 基本维持在 $5.07 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2 \sim 1.38 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的范围内。如图 6(b) 所示, SHP Cu 涂层在大气中暴露 24 h 后, $Z_{0.01\text{Hz}}$ 约为表面未处理 Cu 的 45 倍。但在暴露的 24 h 期间内, 涂层阻抗逐渐降低, 这是由于涂层超疏水性能失效, 导致对金属的保护作用丧失。图 6c 为二甲基硅油注入 SHP Cu 形成的 LIS Cu 涂层的测试结果, 可以看出样品在大气中暴露 1 d 时, 其 $Z_{0.01\text{Hz}}$ 为 $2.26 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 比未处理的 Cu 基体大 6 个数量级。

随着暴露时间延长, 该涂层的 $Z_{0.01\text{Hz}}$ 持续降低, 在第 20 d 时仍能比 Cu 基体大 370 倍左右, 表明 LIS Cu 涂层的腐蚀抑制效果明显优于 SHP Cu 涂层。对于复合流体 CLIS Cu 涂层来说, 经过 25 d 的户外暴露实验, 低频阻抗依然维持在 $6.05 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 比 Cu 基体大 6 个数量级。综上所述, 在大气中暴露时, 温度和湿度会使 SHP Cu 涂层失效, LIS Cu 涂层短时间内具有很好的保护作用, 而 CLIS Cu 涂层保护 Cu 基体的时间更长、更稳定, 表现出更好的防腐效果。

2.6 浸泡实验耐腐蚀性能

将 Cu 基体和 SHP Cu、LIS Cu 和 CLIS Cu 涂层分别浸泡在 3.5 wt.% NaCl 溶液中, 测试浸泡不同时间的试样的阻抗谱图, 结果如图 7 所示。可以看出, SHP Cu 和 CLIS Cu 涂层的初始 $Z_{0.01\text{Hz}}$ 分别为

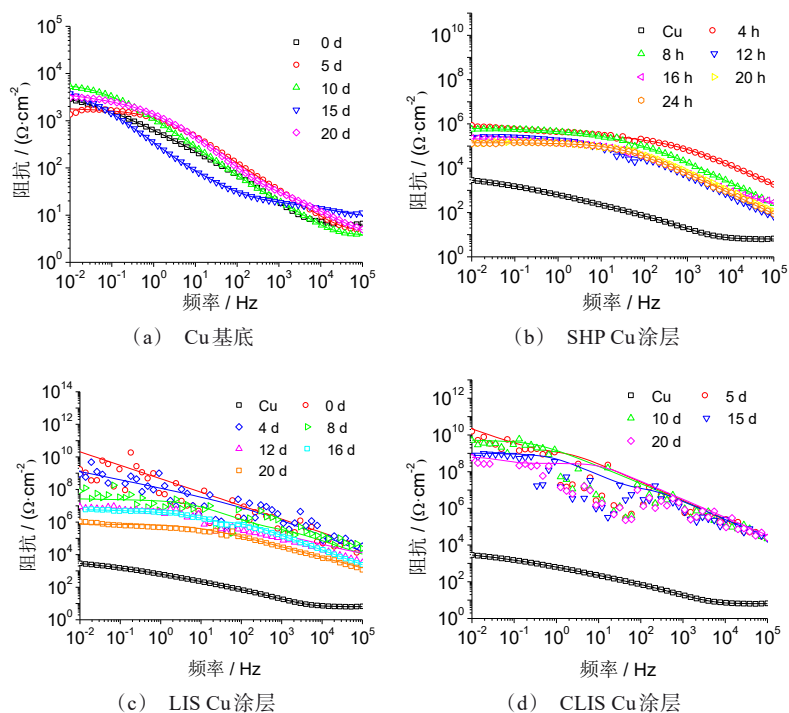


图6 不同涂层在大气环境中暴露不同时间后的电化学阻抗谱图

Fig.6 EIS of different coatings exposed to the atmosphere for different periods of time

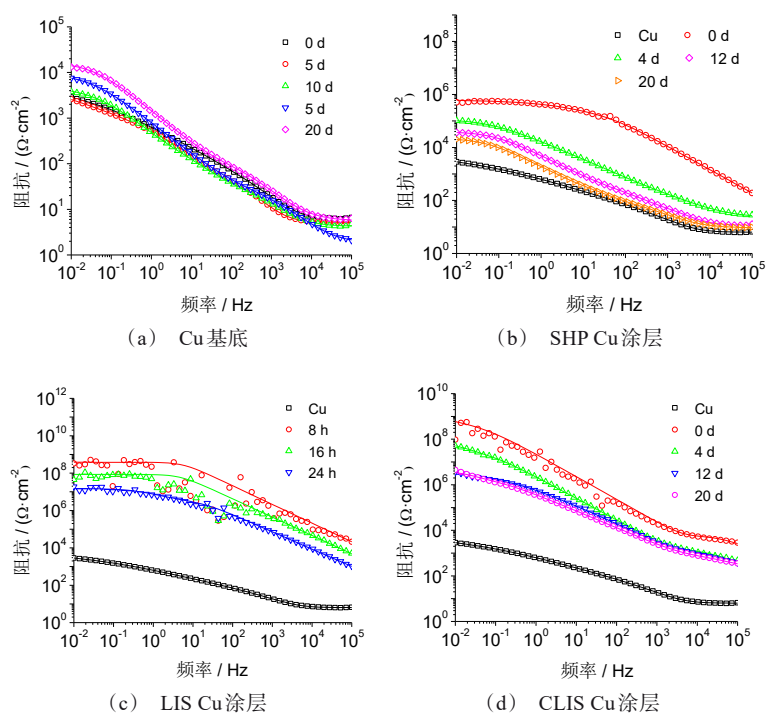


图7 不同涂层在3.5 wt.% NaCl溶液中浸泡不同时间后的电化学阻抗谱

Fig.7 EIS of different coatings immersed in 3.5 wt.% NaCl solution for different time

$5.25 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $5.93 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 分别比 Cu 基体高约 2 和 5 个数量级。但 CLIS Cu 涂层更稳定, 在浸泡 20 d 后, 其 $Z_{0.01\text{Hz}}$ 仍保持在 $4.51 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右, 而此时 SHP Cu 涂层的 $Z_{0.01\text{Hz}}$ 已降至 $1.89 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。对于 LIS Cu 涂层来说, 浸入前的 $Z_{0.01\text{Hz}}$ 高达 $8.44 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 但浸泡 24 h 后 $Z_{0.01\text{Hz}}$ 即降至 $1.50 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

3 结语

为了提高铜材料的保护效果, 开发了复合流体涂层保护技术。在海洋大气环境中, CLIS Cu 涂层经过 25 d 的户外暴露实验, 低频阻抗依然维持在 $6.05 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 比 Cu 基体大 6 个数量级。该涂层在 3.5 wt.% NaCl 溶液中浸泡 20 d 后, 其 $Z_{0.01\text{Hz}}$ 保持在 $4.51 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右, 远高于 Cu 的 $2.8 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明其对铜基体具有较好的防腐蚀作用。综上所述, 复合流体涂层在海洋腐蚀防护方便具有一定的应用价值。

参考文献

- [1] Latthe S S, Sutar R S, Kodag V S, et al. Self-cleaning superhydrophobic coatings: Potential industrial applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 128: 52-58.
- [2] Wang Y, Xue J, Wang Q, et al. Verification of icephobic/anti-icing properties of a superhydrophobic surface[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(8): 3370-3381.
- [3] Ouyang Y B, Zhao J, Qiu R, et al. Bioinspired superhydrophobic and oil-infused surface: Which is the better choice to prevent marine biofouling? [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 559: 297-304.
- [4] Qiu R, Zhang D, Wang P. Superhydrophobic-carbon fibre growth on a zinc surface for corrosion inhibition[J]. Corrosion Science, 2013, 66: 350-359.
- [5] Shi Z Q, Ouyang Y B, Qiu R, et al. Bioinspired superhydrophobic and oil-infused nanostructured surface for Cu corrosion inhibition: A comparison study[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 131: 49-59.
- [6] Celia E, Darmanin T, Elisabeth T D G, et al. Recent advances in designing superhydrophobic surfaces[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 402: 1-18.
- [7] Liu H, Szunerits S, Xu W, et al. Preparation of superhydrophobic coatings on zinc as effective corrosion barriers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009, 1(6): 1150-1153.
- [8] Wong T S, Kang S H, Tang S K Y, et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity[J]. Nature, 2011, 477(7365): 443-447.
- [9] Yang S, Qiu R. Slippery liquid-infused porous surface based on perfluorinated lubricant/iron tetradecanoate: Preparation and corrosion protection application[J]. Applied Surface Science, 2015, 328: 491-500.
- [10] Ouyang Y B, Ri Q. Magnetic fluid based on mussel inspired chemistry as corrosion-resistant coating of NdFeB magnetic material [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368: 331-339.
- [11] Tuo Y, Zhang H, Chen W, et al. Corrosion protection application of slippery liquid-infused porous surface based on aluminum foil[J]. Applied Surface Science, 2017, 423: 365-374.
- [12] Lee J, Tak Y. Selective electrodeposition of ZnO onto Cu_2O [J]. Electrochemistry Communications, 2000, 2(11): 765-768.
- [13] Qiu R, Cha H G, Noh H B, et al. Preparation of dendritic copper nanostructures and their characterization for electroreduction[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(36): 15891-15896.