

5A02 铝合金表面微纳结构的制备及防腐行为研究

刘 聪¹, 李雪伍^{1,2}, 雷勇杰³, 章桥新¹, 黄行九¹

(1. 武汉理工大学, 湖北 武汉 430070)

(2. 武汉科技大学, 湖北 武汉 430081)

(3. 中国航天科工集团第九总体设计部, 湖北 武汉 430040)

摘 要: 通过低成本的酸刻蚀、表面钝化处理在 5A02 铝合金基体表面构筑出二元微米级多孔梯田及絮状纳米粒子层结构, 研究了该结构经氟硅烷化低表面能处理后的润湿及抗海水腐蚀特性。结果表明, 制备表面获得了优异的超疏水特性, 其水滴接触角为 156.1°, 接触角滞后为 1.5°。通过电化学测试进一步表明钝化絮状纳米粒子层及超疏水膜层结构有效抑制了基体电化学腐蚀所必需的阴极和阳极反应, 同时阻断了腐蚀介质与基体的接触, 最终达到铝合金板表面腐蚀防护的目的, 对拓宽合金材料的工程应用具有深远的意义。

关键词: 铝合金; 微纳结构; 超疏水; 防腐

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2875-06

5A02 铝合金作为一种重要的工程材料因其质轻、延展性好、成本低、导热性好、耐腐蚀等优点被广泛应用在船体建造、海洋工程、潜水工程及机械制造领域^[1,2]。然而铝合金表面形成的氧化保护膜在海水环境中极易受到氯离子的穿孔和剥落破坏^[3,4], 严重影响了合金材料的耐腐蚀性能, 对其使用寿命和工程应用尤其是海洋领域带来极大的冲击。近年来, 机械合金化^[5,6], 电镀涂层^[7,8], 磁控溅射涂层^[9,10], 阳极氧化^[11,13]以及喷射沉积^[14]等技术在铝合金的腐蚀防护方面受到了国内外学者的普遍关注。然而以上方法成本高、操作复杂并且会对环境带来不利影响。因此, 对于铝合金这种工程材料, 寻求一种简单、低成本并且环境友好的腐蚀防护方法仍然是一大挑战。

受荷叶表面润湿性能的影响, 超疏水表面的制备近年来倍受关注^[15-20]。超疏水表面以其特有的固-液-气三相复合接触界面可以阻隔与液体的直接接触, 使表面获得优异的润湿性能。同时, 铝合金在海水中的腐蚀多为电化学腐蚀, 金属钝化处理可以有效改变基体表面活性, 阻碍基体与电解质之间的电子转移过程, 从而抑制基体电化学腐蚀所经历的阴极和阳极反应。基于此, 本实验采用一种低成本、简单的酸刻蚀及钝化处理在 5A02 铝合金基体表面制备出超疏水表面所必需的微纳双型分层结构, 并结合氟硅烷的低表面能化改性处理, 从而实现利用钝化层及超疏水膜层结构对腐蚀介质的隔绝、趋离效用。

1 实 验

实验中采用 2 mm×10 mm×10 mm 规格的 5A02 铝合金板首先经 400#、800#、1200#型号的金相砂纸依次进行抛光预处理。然后经去离子水、乙醇超声清洗去除表面污物, 并经 N₂ 吹干备用。

在室温环境下, 分别将预处理后的试样置入 6 mol/L 盐酸溶液中刻蚀 1, 2, 3, 4 min, 立即取出样品放入去离子水中超声清洗并经 N₂ 吹干。将刻蚀后的样品进行钝化处理, 即置入 0.2 mol/L 高锰酸钾溶液中分别浸泡 1, 2, 3, 4 h, 并经去离子水超声清洗后吹干。样品 A 表示刻蚀处理 3 min; 样品 B 表示刻蚀处理 3 min 后钝化处理 1 h; 样品 C 表示刻蚀处理 3 min 后钝化处理 2 h; 样品 D 表示刻蚀处理 3 min 后钝化处理 3 h; 样品 E 表示刻蚀处理 3 min 后钝化处理 4 h。最后将样品置入 20 mol/L 1H, 1H 2H 2H 氟 癸基三氯硅氧烷的乙醇溶液中浸泡 10 h, 并经 100 °C 烘干处理 2 h。样品 B、C、D、E 分别经过氟硅烷化改性后得到样品 F、G、H、I。

采用德国 Dataphysics OCA20 视频光学接触角测量仪对制备样品表面润湿性能进行测量, 采用 Quanta 200FEG 场发射环境扫描电子显微镜对制备样品表面微观形貌进行检测, 采用 Oxford Instruments Inca X-Max 能量色散 X 射线仪(EDX)对制备样品表面化学成分进行检测, 采用上海辰华 CHI660D 电化学工作站及标准三电

收稿日期: 2017-09-01

基金项目: 国家自然科学基金(51210008); 武汉理工大学研究生自由探索项目(175204006)

作者简介: 刘 聪, 男, 1993 年生, 硕士, 武汉理工大学机电工程学院, 湖北 武汉 430070, E-mail: timekiller@whut.edu.cn

极系统对制备样品表面的耐腐蚀性能进行表征,工作介质采用冷却至室温的煮沸 30 min、浓度为 3.2% (质量分数)的无菌海水。

2 结果与讨论

2.1 刻蚀条件优化

不同刻蚀时间下样品表面形貌演化规律如图 1 所示。图 1a 表示样品抛光处理后的表面形貌,箭头表示磨痕方向。图 1b 为样品刻蚀 1 min 后的表面形貌,其表面由许多不规则排列的微米级凹凸结构组成。当样品刻蚀至 2 min 时(图 1c),这些不规则的结构逐渐演化成规则排列的微米级梯田结构。随着样品进一步刻蚀至

3 min(图 1d)和 4 min(图 1e),大量更为粗糙的微米级多孔分层梯田结构逐步形成。此外,由图 1f 所示刻蚀 3 min 时的断面 SEM 照片可以清楚地观察到这些多孔分层梯田结构的刻蚀层厚度在 10 μm 左右。产生梯田凹凸结构的主要原因是铝合金内部存在很多晶体缺陷,当盐酸刻蚀基体表面时,具有较高能量的缺陷位置在氯离子的强烈活化作用下会优先溶解。再加上基体内部的杂质影响,从而加剧了盐酸的选择性刻蚀效果,最终导致具有明显分层特征的梯田状凹凸结构的形成。

刻蚀样品厚度及表面润湿性随刻蚀时间的变化关系如图 2 所示。由图可知改性表面液滴静态接触角随着刻蚀时间的增加逐渐增大。当刻蚀时间为 3、4 min 时接触

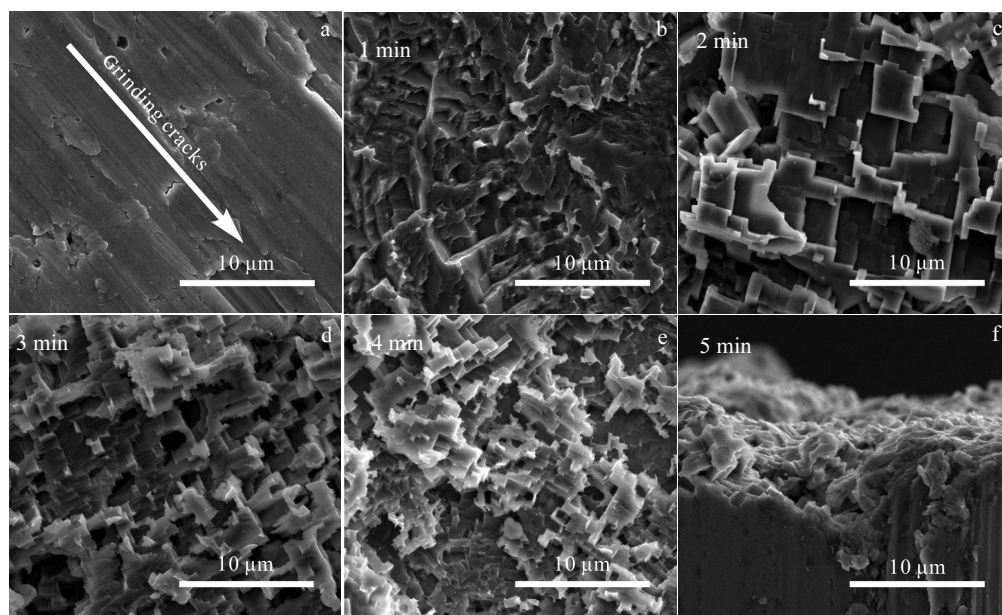


图 1 不同刻蚀时间下的铝合金表面及断面形貌 SEM 照片

Fig.1 SEM images of surfaces (a~e) and cross-section (f) for aluminum alloys with different etching time

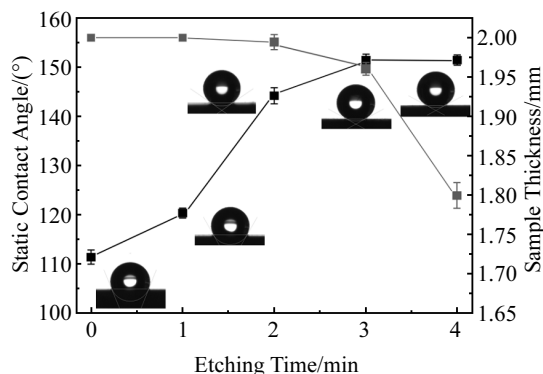


图 2 不同刻蚀时间下的样品厚度及润湿特性

Fig.2 Effects of etching time on the thickness of samples and the wettability of the modified surfaces

角分别达到 151.5°、151.3°,均满足了超疏水的接触角条件 ($>150^\circ$)。样品厚度则随着刻蚀时间的增加逐渐减小,当刻蚀时间为 3 min 时,基板厚度减小了 78 μm ,当刻蚀时间增加到 4 min 时,样品厚度减小了 404 μm ,相比较而言,刻蚀 4 min 超出了合金工程材料对经济性能的要求。由图 1 分析可知,随着刻蚀时间的延长,更为粗糙的刻蚀表面使得单位面积内暴露在刻蚀剂下的晶体缺陷增加,从而导致了基体厚度的锐减。综合以上两点考虑,实验采取 3 min 作为最优刻蚀时间。

2.2 钝化条件优化

将刻蚀 3 min 后的铝合金样品置入 0.2 mol/L 高锰酸钾溶液中经不同钝化时间后的表面形貌如图 3 所示。图 3a 表示经钝化处理 1 h 后,微米级多孔分层梯田表面出现极少量的絮状纳米颗粒。随着钝化时间增加到 2 h

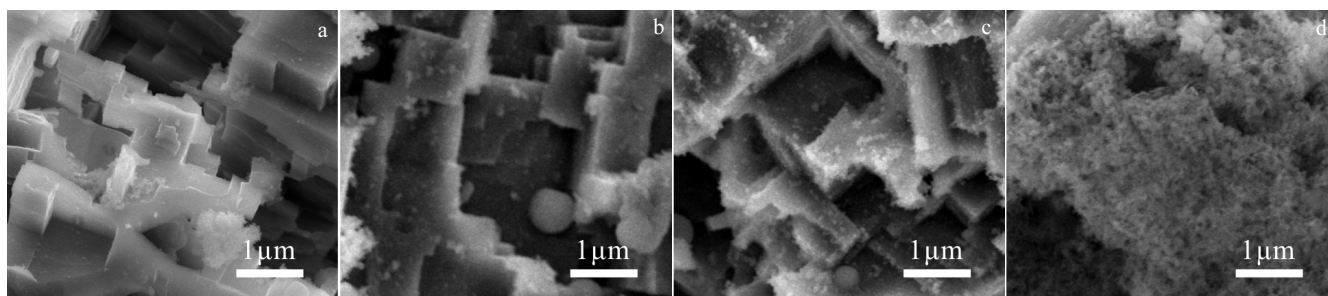
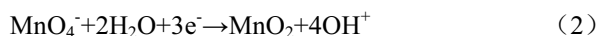
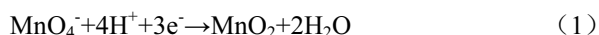


图3 刻蚀3 min的铝板基体在不同钝化时间后的表面形貌

Fig.3 SEM images of the aluminum samples etched for 3 min with different passivation time: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h, and (d) 4 h

(图3b)、3 h(图3c)、4 h(图3d)后,大规模的絮状纳米粒子逐步形成并布满整个刻蚀层。其钝化过程描述如下:



通过EDX谱图进一步对钝化样品表面元素进行表征。图4a表示刻蚀3 min后表面元素谱图。由图可知,样品表面主要由Al, O, Cl元素组成,其中氧元素主要来源于表面氧化层,氯元素则主要来源于以下反应:

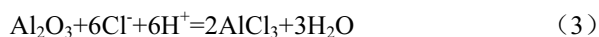


图4b表示上述样品进一步经钝化处理3 h后的元素谱图。由图可知,氧元素的含量相比钝化前有所增加,

并且伴随有锰元素的产生,由以上分析可知这些锰元素主要以其氧化物的形式存在。

为了进一步优化钝化条件,分别对不同钝化时间下的样品进行电化学测试,如图5a所示。由不同样品的动电位极化曲线得出其对应的腐蚀电流密度以及腐蚀电位数据如表1。腐蚀电位的高低反映了材料发生腐蚀的难易程度,其值越高,材料越不容易发生腐蚀,腐蚀电流密度反映了金属发生腐蚀的快慢程度,其值越大金属发生腐蚀的速度就越大。由表1数据分析可知,随着钝化时间的延长,制备表面的耐腐蚀性能越好。钝化时间越

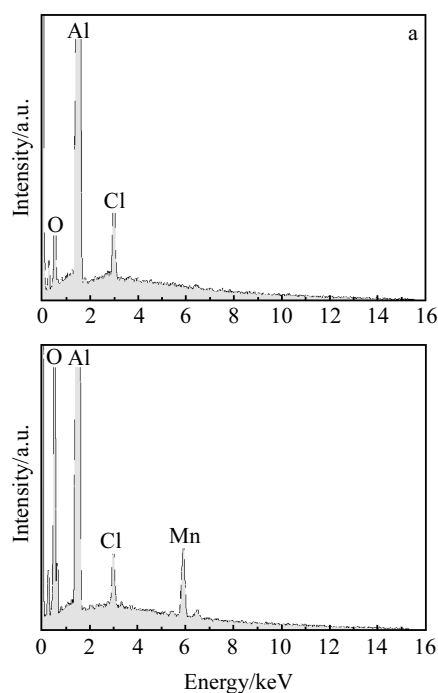


图4 钝化前后样品EDX谱图

Fig.4 EDX spectra of the samples before (a) and after (b) the passivation treatment

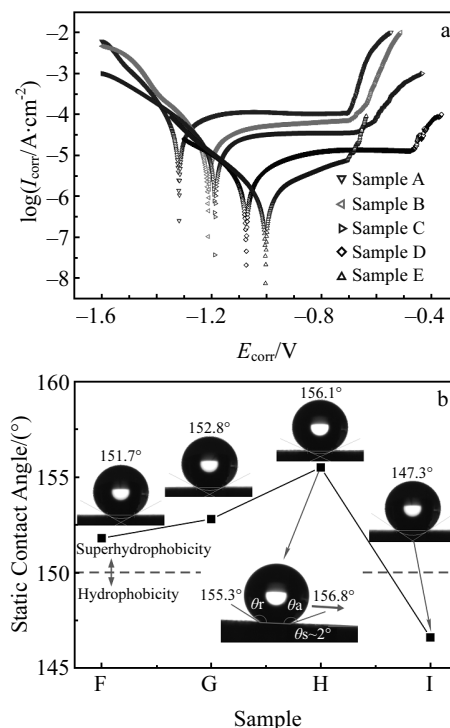


图5 不同处理样品的动电位极化曲线与表面润湿性能示意图

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves (a) and schematic for the wettability of the surfaces (b) with different treatments

表 1 不同处理样品的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Table 1 Corrosion potential and current densities of the samples with different treatments							
Sample	A	B	C	D	E	H	I
E_{corr}/V	-1.318	-1.212	-1.188	-1.074	-1.003	-0.841	-0.956
$\log(I_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	-4.364	-4.683	-4.925	-5.551	-5.926	-6.185	-6.238
$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	43.22	20.76	15.64	2.815	1.187	0.6535	0.5777

长，大规模的絮状纳米粒子阻碍了铝板合金基体与电解质间的电子转移，从而抑制了基体的电化学腐蚀行为所必需的阴极和阳极反应。以样品 A 为标准，任意样品 X 的耐腐蚀率 IE 可以通过以下公式计算：

$$IE=100\%(I_A-I_X)/I_A \tag{4}$$

由公式(4)可计算出样品 B、C、D、E 的耐腐蚀率分别为 52.0%、63.8%、93.4%、97.3%。样品 D、E 均表现出较好的耐腐蚀效果。F、G、H、I 的表面润湿特性如图 5b 所示。由图可知絮状纳米粒子层的形成有助于表面超疏水性能的提高。尤其是对于 H 样品，不仅水滴静态接触角达到最大值 156.1°，而且接触角滞后仅为 1.5°、滚动角也在 2°左右，表现出了优越的超疏水性能。然而，样品 I 则仅仅表现出了疏水效果。构筑表面微纳结构是制备超疏水表面的基本前提，过长时间的钝化使得絮状纳米粒子层结构掩盖了刻蚀产生的微米级多孔梯田结构，从而导致了样品 I 疏水性能的下降。综合以上分析实验采取 3 h 作为最优钝化时间。

2.3 耐腐蚀机理研究

样品 H、I 的动电位极化曲线如图 6 所示，其分别对应的腐蚀电位与腐蚀电流密度如表 1 所示。样品 H 相对于 I 具有更高的腐蚀电位和更低的腐蚀电流密度，从而表现出更加优越的耐腐蚀性能。这种优越的耐腐蚀性能主要取决于实验所制备的微纳双型分层结构。如图 7 所示铝合金板经刻蚀、钝化处理后表面形成的絮状纳米图颗粒层结构阻碍了基体与电解质之间的电子转移过程，从而抑制了基体的电化学腐蚀所必须的阴极和阳极反应。此外，钝化后的基体经表面氟硅烷改性处理后形成的氟硅烷薄层所包含的 C-F 键具有很强的极性以及吸电子效应从而表现出较强的化学惰性和较低的表面能使

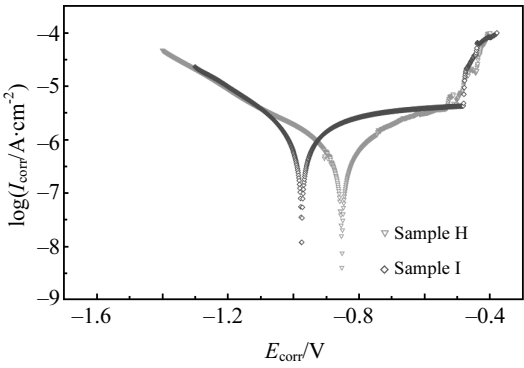


图 6 样品 H、I 的动电位极化曲线图

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of samples H and I

得表面对海水等腐蚀介质产生较强的趋离效果。基于以上分析，具有双型分层结构的样品 H 表现出了优异的耐腐蚀性能。

2.4 粘附性能测试

为了进一步检验基体表面对水滴的抗粘附性能，实验采用接触角测试仪 OCA20 以 400 帧的频率分别对样品 H（图 8a）、样品 I（图 8b）的液滴弹跳过程高速照相。对于超疏水样品表面 H 来说，当液滴以一定高度滴落时，由于冲击作用使得水滴发生收缩变形，随后又完全弹离样品表面，并经过以上反复弹跳后最终滚离表面。然而对于非超疏水样品 I 来说，当液滴以一定高度滴落在表面发生收缩变形后，由于基体表面对水滴的粘附作用使得水滴不能完整的弹离样品表面而最终导致水滴的滞留现象。上述弹跳实验进一步证实了超疏水样品 H 表面对液滴优异的抗粘附性能，同时也对其界面润湿性能进一步作出了评价。

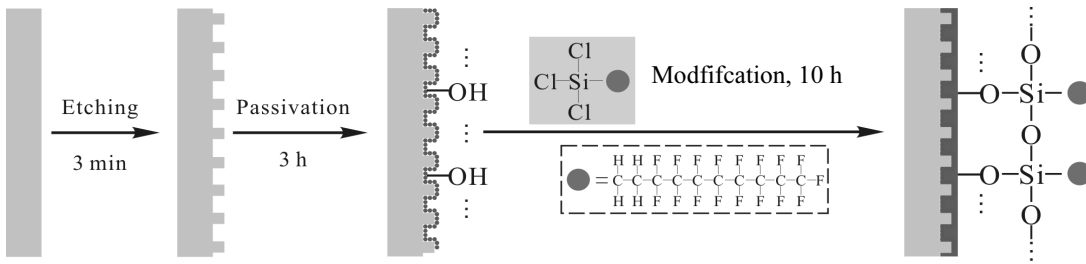


图 7 超疏水样品耐腐蚀机理图

Fig.7 Schematic of the anti-corrosion mechanism for the superhydrophobic sample

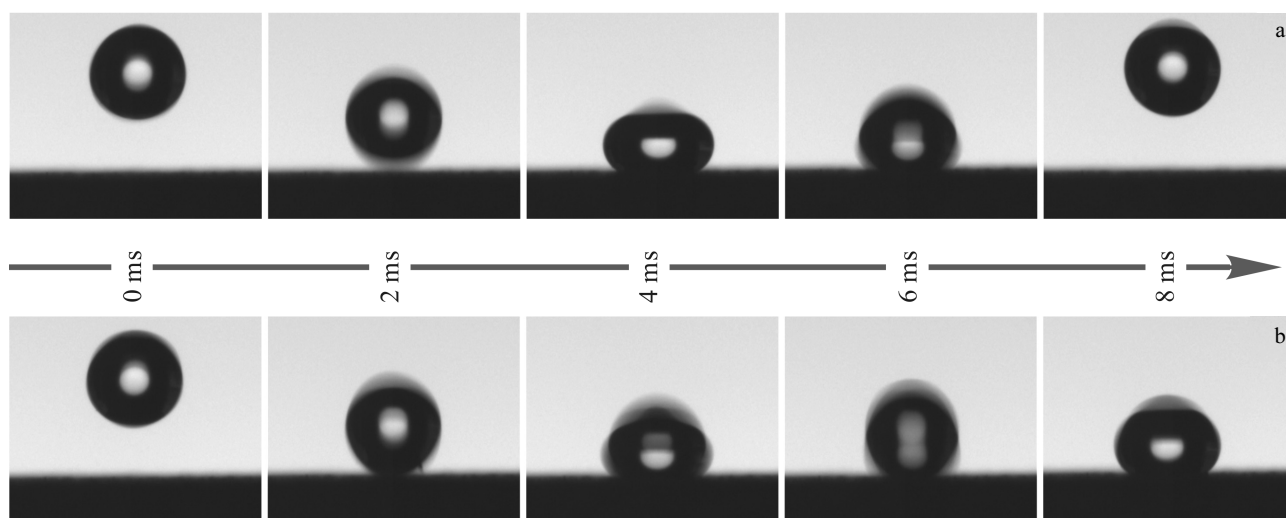


图8 样品 H、I 表面的水滴弹跳实验图

Fig.8 Droplet bouncing tests of surfaces with samples H (a) and I (b)



图9 超疏水样品 H 表面的自清洁实验图

Fig.9 Self-cleaning test of the superhydrophobic surface for sample H

2.5 自清洁性能测试

受荷叶自清洁性能的启发,本实验对超疏水样品 H 表面的自清洁性能进行测试如图 9 所示。将灰尘粒子均匀覆盖在略微倾斜的超疏水样品 H 表面,当 $5\ \mu\text{L}$ 水滴落在样品表面时,水滴由于重力作用会迅速滚落,可以清楚的看到水滴会带走沿途的灰尘,随着 $5\ \mu\text{L}$ 水滴接连落下,可以观察到相同现象,如图 9。最后,表面洁净如新,从而说明经以上刻蚀、钝化、氟硅烷改性处理的超疏水表面具有优异的自清洁性能。

3 结 论

1) 刻蚀、钝化处理在 5A02 铝合金基体表面构筑出双型分层的微米级多孔梯田及絮状纳米粒子层结构,极大提高了构筑表面的超疏水特性。

2) 钝化絮状纳米粒子层阻碍基体与电解质间的电子转移,抑制了基体的电化学腐蚀所必需的阴极和阳极反应,耐腐蚀性能明显提高。

3) 氟硅烷改性处理后形成的氟硅烷薄层所包含的

C-F 键具有很强的化学惰性,能降低基体表面能,增强了对腐蚀介质的隔绝与趋离效果。

4) 所制备的超疏水铝合金表面表现出优异的抗液滴粘附性能以及自清洁性能。

参考文献 References

- [1] Song J L, Xu W J, Liu X *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2012, 211(22): 143
- [2] Sherif E S M, Ammar H R, Khalil K A. *Applied Surface Science*[J], 2014, 301(2): 142
- [3] Chen Z L, Shuai M B, Wang L D. *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2013, 17(10): 2661
- [4] Shen D J, Li G L, Guo C H *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 287(24): 451
- [5] Zou M S, Guo X Y, Huang H T *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2012, 219: 60
- [6] Abenojar J, Bautista A, Guzman S *et al.* *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*[J], 2014, 65(7): 678

- [7] Fetohi A E, Hameed R M A, El-Khatib K M. *Journal of Power Sources*[J], 2013, 240(31): 589
- [8] Fetohi A E, Hameed R M A, El-Khatib K M *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(9): 7677
- [9] Umoren S A, Li Y, Wang F H. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2011, 41(3): 307
- [10] Zhang F Y, Yan M F. *Vacuum*[J], 2014, 103(5): 87
- [11] Matykina E, Arrabal R, Pardo A *et al. Materials Letters*[J], 2014, 127: 13
- [12] Ryl J, Wysocka J, Jarzynka M *et al. Corrosion Science*[J], 2014, 87(5): 150
- [13] Madden S B, Scully J R. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2014, 161(3): C162
- [14] Andreatta F, Paussa L, Aldighieri P *et al. Surface and Interface Analysis*[J], 2010, 42(4): 293
- [15] Zhang Q X, Chen Y X, Guo Z *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2013, 5(21): 10633
- [16] Guo Z, Chen X, Li J *et al. Langmuir*[J], 2011, 27(10): 6193
- [17] Ruan M, Li W, Wang B S *et al. Applied Surface Science*[J], 2012, 258(18): 7031
- [18] Ji S, Ramadhianti P A, Nguyen T B *et al. Microelectronic Engineering*[J], 2013, 111: 404
- [19] Lian Feng(连峰), Tan Jiazheng(谭家政), Zhang Huichen(张会臣). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(9): 2267
- [20] Li Xiaolei(李小磊), Zhang Lei(张磊), Ma Xiaowen(马晓雯) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(6), 1455

Fabrication of Micro-Nano Structures on 5A02 Al Alloy Substrate Surface and Their Anti-corrosion Property

Liu Cong¹, Li Xuewu^{1,2}, Lei Yongjie³, Zhang Qiaoxin¹, Huang Xingjiu¹

(1. Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(2. Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

(3. The 9th Designing of China Aerospace Science Industry Corp, Wuhan 430040, China)

Abstract: This work has developed a low-cost method to render 5A02 Al alloy substrate superior anti-corrosion property with the acid etching, passivation treatment and fluoroalkyl-silane modification. The micro-nano structures were constructed with the micro-scale porous terraces and nano-scale flocculent layer by optimizing the hydrochloric acid etching and potassium permanganate passivation conditions. After the fluoroalkyl-silane modification of the fabricated aluminum surface, a superhydrophobic surface was attained with a water contact angle of 156.1° and a contact angle hysteresis of 1.5°. Meanwhile, the electrochemical tests show that the fabricated micro- and nano-scale hierarchical structures could inhibit the anode and cathode reaction of the electrochemical corrosion and impede the contact between the substrate and the corrosion medium. As a result, the anti-corrosion property of the fabricated surface is finally improved, which can broaden the application fields of aluminum with engineering significance.

Key words: Al alloys; micro-nano structures; superhydrophobic; anti-corrosion

Corresponding author: Zhang Qiaoxin, Professor, School of Mechanical and Electronic Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China, E-mail: zhangqx@whut.edu.cn