超疏水镁合金制备及其耐腐蚀性研究

卫英慧 1,2, 王海洋 2, 梁苗苗 2, 侯利锋 2, 李永刚 2, 郭春丽 2

(1. 山西工程技术学院, 山西 阳泉 045000)

(2. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘 要:研究了2种化学试剂和2种表面改性剂,通过4种不同的组合方式在镁合金表面制备超疏水膜层的简单方法。 先分别使用氯化铜和硫酸锌对镁合金进行化学刻蚀,再通过油酸和硬脂酸对其进行表面修饰。改性以后试样的静态接触角均达到150°以上,滚动角在6.5°左右;且试样的超疏水性能保持稳定,在空气中暴露半年之久后,其接触角依然保持在150°以上,变化幅度非常小。对4种不同的超疏水试样进行电化学测试,比较发现采用氯化铜刻蚀后经过硬脂酸自组装得到的超疏水表面拥有最好的耐腐蚀性,其自腐蚀电位达到-1.11 V,相比于镁合金基体提高了0.33 V,且容抗弧直径是基体的6~7倍。

关键词: 镁合金; 表面改性; 超疏水

中图法分类号: TG174.4; TG146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-4006-06

镁合金作为一种发展迅猛的绿色环保材料,继承了金属镁的优点,其密度小,是最轻的金属结构材料^[1]。同时,镁合金具有低弹性模量、高比强度、优越的阻尼减震性能等优点,且资源储量丰富,其产品可回收再利用^[2],因此在航空航天^[3]、汽车制造^[4]、电子通讯^[5]等诸多领域都具有很好的应用前景。但是,低的电极电位和高的化学活性使得镁合金在一般的环境中较易被腐蚀,在潮湿环境、含硫的大气环境和海洋环境中腐蚀速率则明显加快。另外,和铝表面致密的、具有保护性的氧化层相比,镁合金表面氧化层比较疏松,所以镁合金的表面处理长期以来受到人们的广泛关注^[6]。

超疏水材料一般指其具有与水的接触角大于 150°和滚动角小于 10°的表面^[7]。人工制备的超疏水材料在自清洁、防雾防雪、防腐阻抗、微流体芯片、无损液体输出等方面都具有良好表现^[8]。在金属表面构筑超疏水防护层可以明显减缓金属的腐蚀过程,对金属起到很好的保护作用,从而延长金属器件的使用寿命。目前,在材料表面实现超疏水特性的方法包括阳极氧化^[9]、溶胶-凝胶法^[10]、等离子蚀刻^[11]、模板法^[12]、化学气相沉积^[13]和电化学沉积法^[14]等等。

本研究先利用 2 种试剂对镁合金表面进行刻蚀以改变其表面形貌,然后用硬脂酸和油酸 2 种低表面能物质分别对其进行改性,探索最佳刻蚀剂和改性剂,

研究超疏水膜形成原因及耐腐蚀性能。

1 实验

以 AZ31 镁合金 (化学成分为 3.1% Al, 0.03% Si, 0.05% Ca, 0.82% Zn, 0.335% Mn, 0.1% Be 和 0.005% Fe,质量分数)为基体材料进行研究。先将试样切成 20 mm×20 mm×2 mm 规格的小方片,用 400#、800#、 1000#、1500#和 2000#的砂纸对其依次进行机械打磨, 接着用乙醇超声清洗 5 min, 然后对试样进行酸洗。 将清洗之后的试样在 $20 \text{ g L}^{-1} \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (柠檬酸) 中浸 泡 35 s 以期进一步消除表面残留的氧化层,增加试样 的表面活性,之后进行刻蚀。将处理后的试样分别投 入 34.2 g L-1 CuCl₂ 2H₂O 和 57.4 g L-1 ZnSO₄ 7H₂O 的 溶液中,并在 80 ±5 ℃的温度下反应 10 min,然后用 去离子水对反应后的试样超声清洗 1 min 以去除与基 体结合不紧密的反应物,从而获得较光滑的表面。将 所得试样分别标记为试样 S_1 和试样 S_2 。最后,将经过 氯化铜和硫酸锌刻蚀的试样先分别在 14.2 g L-1 的油 酸 C₁₈H₃₄O₂ (OA) 和硬脂酸 C₁₈H₃₆O₂ (SA)溶液中浸泡 4 h, 然后在 120 ℃的干燥箱中放置 10 min。将经过 氯化铜刻蚀后再用油酸和硬脂酸分别改性所得的试样 标记为试样 A 和试样 B, 经过硫酸锌刻蚀后用油酸和 硬脂酸分别改性所得的试样标记为试样 C 和试样 D。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, TD-3500)测试样品表

收稿日期: 2016-12-12

基金项目: 国家自然科学基金 (51374151, 21201129)

作者简介: 卫英慧, 男, 1966 年生, 博士, 教授, 山西工程技术学院, 山西 阳泉 045000, 电话: 0351-6018685, E-mail: yhwei_tyut@126.com

面的物相组成;通过红外光谱分析仪(FTIR, BRUKER TENSOR 27)对剥离的试样表面膜层进行分析,测试其官能团组分;利用扫描电子显微镜(SEM, MIRA 3 LMH)观察样品表面形貌。采用电化学工作站(CS-350)进行动电位极化和阻抗分析,测试抗腐蚀性能;测试在室温大气中进行,对电极作为阳极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),扫描速率为 1 mV/s,交流幅值为 10 mV,扫描频率范围为 1×10⁵ ~ 1×10⁻² Hz,腐蚀介质为 3.5%NaCl (质量分数)溶液。试样的表面接触角利用伸缩式测角仪(HUAVE S24-100)来测量。

2 结果与讨论

2.1 表面组成

图 1 为不同状态下镁合金的 XRD 图谱。图 1a、1b 和 1c 分别表示样品 AZ31、 S_1 和 S_2 的 XRD 图谱。从图中可以看出,经过氯化铜刻蚀后,试样表面由 $Cu_2Cl(OH)_3$ 、Cu(OH)Cl、 $Cu_3Cl_4(OH)_2$ 2 H_2O 的混合物组成;经过硫酸锌刻蚀后,其表面形成 Zn。由于锌较为活泼,在水溶液中会形成 $Zn(OH)_2$ 和 ZnO,而溶液中含有大量的 $ZnSO_4$,所以样品表面会附着锌的氧化物、氢氧化物以及硫酸盐等。

一般来说,油酸($CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$)和硬脂酸($CH_3(CH_2)_{16}COOH$)的结构组成中都包含- CH_2 -和- CH_3 ; - CH_3 在 1375±5,1450±20 和 2870±10 cm^{-1} 附近出现吸收峰[15],而- CH_2 -在 2853±10 和 2925±10 cm^{-1} 附近出现吸收峰[16]。图 2a 为油酸(OA)、经氯化铜刻蚀但未被油酸改性试样 S_1 、经氯化铜刻蚀后被油酸改性试样 A、经硫酸锌刻蚀但未被油酸改性试样 S_2 以及经过硫酸锌刻蚀后被油酸改性试样 C 的红外光谱图。从光谱图中可以看出,和未经油酸改性的试样 S_1 和试样 S_2 相比,油酸 (OA)、试样 A和试样 C的红外光谱图在吸收带 1450 cm^{-1} 周围有峰出现,可能原因是- CH_3 [15]的非对称弯曲震动;而吸收带 2859 和

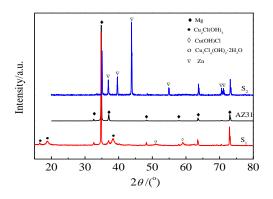


图 1 样品 AZ31、S₁、S₂的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of AZ31, sample S₁ and sample S₂

2925 cm⁻¹ 周围峰的出现可能是由于-CH₂- [16]的对称和 非对称伸缩震动引起的。对比试样 S₁ 和试样 A 的红外 光谱图可以发现,除了在吸收带 1463、2851 和 2922 cm-1 附近不一致,两光谱均保持一致,说明油酸改性 后,试样表面官能团发生了变化,-CH2-和-CH3已经 成功地嫁接到了试样 A 表面。同理,在试样 S2和试样 C 的红外光谱图中, 两光谱只在 1445、2855 和 2925 cm^{-1} 处不一致。图 2b 为硬脂酸 (SA)、经氯化铜刻蚀 但未被硬脂酸改性试样 S₁、经氯化铜刻蚀后被硬脂酸 改性试样 B、经硫酸锌刻蚀但未被硬脂酸改性试样 S_2 以及经硫酸锌刻蚀后被硬脂酸改性试样D的红外光谱 图。如图所示,与试样 S_1 和试样 S_2 的红外光谱图不 同, 硬脂酸 (SA)、试样 B 和试样 D 的红外谱图中, 其在 1463、2848 和 2918 cm⁻¹ 附近均有峰出现。吸收 带 1463 cm-1 附近峰的出现归因于-CH。的非对称弯曲 震动,而 2848 和 2918 cm⁻¹ 处峰的出现则可能是由于 -CH₂-的对称和非对称伸缩震动引起的。通过试样 S₁ 和试样 B、试样 S2和试样 D 的红外光谱图分别比对, 也可以发现硬脂酸改性后-CH₂-和-CH₃ 已经成功地嫁 接到了试样 B 和试样 D 的表面上。因此经过油酸和硬 脂酸改性后,甲基和亚甲基均能成功嫁接到试样的表 面。由于-CH₂-和-CH₃均属于疏水性官能团且拥有低 表面自由能, 其对于降低试样的表面自由能, 进而实 现试样表面超疏水具有重要作用。

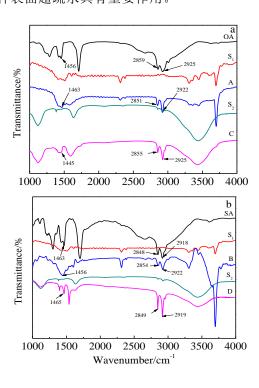


图 2 不同条件下所得试样的红外曲线

Fig.2 FTIR spectra of oleic acid, sample S_1 , A, S_2 and C (a); stearic acid, sample S_1 , B, S_2 and D (b)

2.2 微观结构

图 3 所示为不同条件下制备的样品表面形貌,其中图 3a 和 3b 分别为样品 S_1 的横截面和表面形貌且其放大倍数分别为 2000 ×和 4500 ×。可以看出,经过氯化铜刻蚀的镁合金表面膜层厚度大约 30 μ m,且镁合金样品表面出现了大量的微纳粗糙结构,这种粗糙表面类似于夏栎叶片^[17]表面结构(如图 4a 所示),夏栎叶片表面的微纳米空隙之间可以吸附空气,在水滴与叶片之间产生空气气垫,实际上水滴与叶片接触过程中的绝大部分区域被空气气垫占据,极大减小润湿面积,从而使表面具有超疏水性能。图 3c 和 3d 分别为样品 S_2 的横截面和表面形貌,放大倍数均为 2000 ×。相似地,经过硫酸锌刻蚀后,镁合金表面膜层厚度大约 20

μm; 样品表面出现大量的微纳米纤维状结构,此结构 与图 4b 所示的水黾腿部刚毛结构^[18]非常相似。众所 周知,水黾在水面行走中,是其腿部微米级刚毛与水 面接触,其刚毛上存在大量的微纳米沟槽,这些沟槽 之间吸附空气,同样形成空气气垫,有效地阻止水黾 腿部被润湿。这些结构对超疏水性起到重要的作用。

2.3 疏水性能

图 5a 中 AZ31 基体的静态接触角值为 15°; 图 5b 为 AZ31 基体经过硬脂酸改性 4 h 的接触角图片,经过处理后其静态接触角提高到 90°,即硬脂酸直接修饰光滑的镁合金表面的接触角为 90°,并未实现表面超疏水。AZ31 只经过氯化铜刻蚀处理 (图 5c 所示)后接触角一度接近 0°。图 5d、5e、5g 和 5h 分别为试样

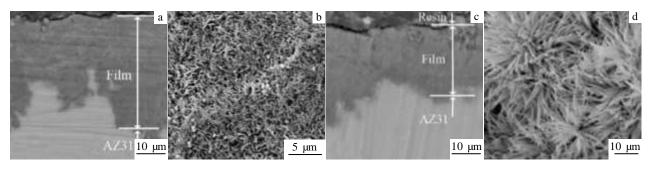


图 3 经过氯化铜和硫酸锌刻蚀后的样品横截面和表面形貌

Fig.3 SEM images of the cross section (a, c) and the surface (b, d) of the sample after etched by $CuCl_2$ and $ZnSO_4$: (a, b) sample S_1 and (c, d) sample S_2

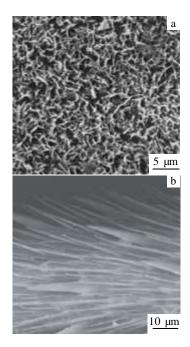


图 4 夏栎叶片和水黾腿部刚毛的表面形貌

Fig.4 SEM images of adaxial leaf surface of quercus robur in spring (a) $^{[17]}$ and non-wetting leg of a water strider (b) $^{[18]}$

A、B、C 和 D 的接触角图片,其接触角测量值分别为 155°±1°、154°±2°、154°±1°和 153°±2°, 滚动角为 6.5°±0.5°, 因而 4 种刻蚀剂和改性剂搭配所得的试样 其超疏水性能没有很大区别。通过对比图 5a、5c 和 5e 可以发现, 氯化铜刻蚀和硬脂酸处理对试样的疏水 性改变有很大的作用。其可能原因是, 氯化铜刻蚀处 理使合金表面构造了微纳粗糙多孔结构,存在较强的 毛细吸附力和范德华力,导致蒸馏水液滴在其表面上 完全铺展(图 5c), 试样接触角接近 0°, 表现为完全润 湿的超亲水特性。氯化铜刻蚀并硬脂酸改性后,表面 自由能大大降低, 试样表面呈现超疏水特性。然而, 硬脂酸直接修饰光滑的镁合金表面并不能产生超疏水 效果。因而可以发现,表面超疏水性是由粗糙的表面 形貌和较低的表面自由能共同决定的。图 5f 和 5i 所 示分别为样品 B 和 C 的宏观照片。经过处理后的超疏 水试样具有良好的长期稳定性,将样品 A、B、C、D 暴露在空气中半年之久,其接触角均保持在150%上, 分别为 153°±2°、153°±2°、152°±3°、152°±3°、较之 前没有很大的变化,说明形成的疏水结构较为稳定。

结合图 3 可以看出,在化学刻蚀后表面形成的微

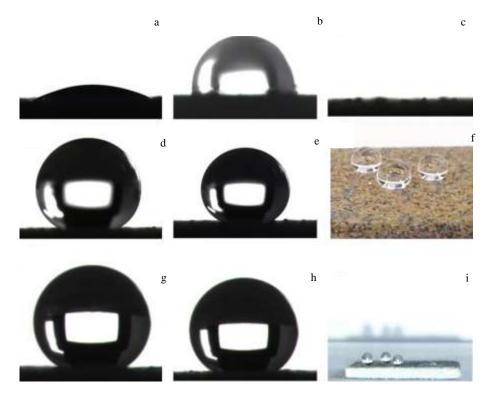


图 5 镁合金试样表面接触角测试图片

Fig.5 Images of water drops on bare AZ31 (a), AZ31 after stearic acid modification (b), sample S₁(c), A (d), B (e), C (g) and D (h); macro photographs of water drops on sample B (f) and C (i)

纳结构,经过修饰后,微纳米空隙中可以吸附空气, 形成空气气垫,托起水滴,从而在表面产生超疏水现 象。观察超疏水膜层的表面形貌,不难发现,超疏水 膜层满足 Cassie-Baxter 模型。根据 Cassie 方程^[19]:

 $\cos\theta^* = f(\cos\theta_e + 1) - 1$ (1) 式中 θ^* 表示粗糙表面的表观接触角, θ_e 表示本征接触角,即为油酸和硬脂酸的本征接触角(分别为 $108^{d^{20}}$ 和 $105^{d^{21}}$),f表示在水滴下面水滴与固体的接触面占复合界面的面积分数。分别代入样品 A、B、C 和D 的表观接触角,得到 f 为 0.137、0.138、0.147 和 0.146。这一数据意味着,当水滴静置于这种超疏水镁合金表面上时,只有约 14%的面积是水滴和固体表面接触,而有约 86%的面积是水滴和空气接触。

2.4 电化学测试分析

图 6a 为未处理镁合金基体、试样 A、B、C 和 D 的动电位极化图,表 1 所示为相关的电化学参数。由图可以看出,AZ31 的基本腐蚀电位为-1.44 V,腐蚀电流为 -4.5×10^{-4} A/cm^2 。经过刻蚀和改性后,试样均发生不同程度的正移,且腐蚀电流下降了。试样 B 的腐蚀电位变化最大,其值为-1.11 V,相比于镁合金基体提高了 0.33 V; 试样 C 腐蚀电位变化最小,值为-1.28 V。从图 6b 可以发现,试样的 Nyquist 图

由1个容抗弧和1个感抗弧组成,其中经过改性处理、具有超疏水表面的试样其容抗弧直径远远大于未处理镁合金的容抗弧直径,说明超疏水膜层的存在极大地增加了试样的抗腐蚀性能。高频容抗弧的出现是由于腐蚀过程的传质作用,而感抗弧的出现可能是由于中间产物对金属表面的吸附作用 $^{[22]}$ 。阻抗模值 Z_{mod} 可用来衡量试样的抗腐蚀性能,且 Z_{mod} 越大,说明试样的抗腐蚀性能越好。和未处理镁合金相比,拥有超疏水性能试样的阻抗模值 Z_{mod} 有了很大的提高,表明超疏水膜层的存在大大地提高了试样的抗腐蚀性能(图 6c)。

综合图 6 可以发现,经过硬脂酸改性的样品耐腐蚀性能明显好于经过油酸改性的样品。由于硬脂酸熔点为 $56\sim69.6$ \mathbb{C} ,常温下为固态,油酸的熔点为 13.4 \mathbb{C} ,常温下为液态;经过改性之后,样品表面的硬脂酸残留可能会多于油酸,从而形成较为致密的有机涂层,对样品有更好的保护。并且,经过氯化铜刻蚀的样品耐腐蚀性能明显好于经过硫酸锌刻蚀的样品,特别是自腐蚀电位提高了 0.16 \mathbb{V} 。这是由于在化学刻蚀过程中,铜的化学电位高于锌,因此氯化铜刻蚀的反应速度远远快于硫酸锌,在相同的时间下,样品 \mathbb{A} \mathbb{K} 的超疏水膜层厚度大于样品 \mathbb{C} \mathbb{K} \mathbb{K} 的表面膜

层 厚 度

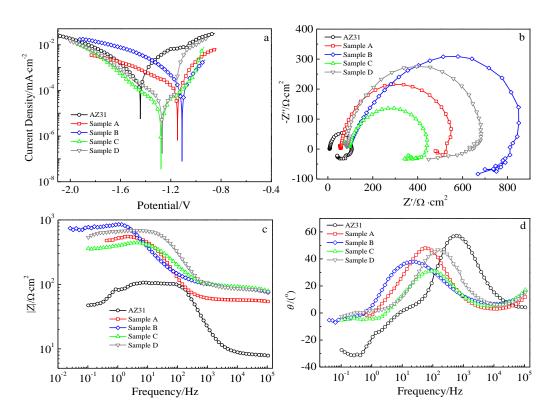


图 6 未处理镁合金基体、试样 A、B、C 和 D 在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线、Nyquist 图和 Bode 图 Fig.6 Potentiodynamic polarization curves (a), Nyquist plots (b), and Bode plots (c, d) of AZ31, samples A, B, C and D in 3.5% NaCl

表 1 AZ31 基体、试样 A、B、C 及 D 在 3.5% NaCl 溶液中的 电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters of AZ31, samples A, B, C and D in 3.5% NaCl solution

Sample	$I_{\rm corr}/{\rm A~cm}^{-2}$	$E_{ m corr}/{ m V}$
AZ31	-4.5×10^{-4}	-1.44
A	-1.1×10^{-4}	-1.14
В	-1.5×10^{-4}	-1.11
C	-1.4×10^{-5}	-1.28
D	-2.9×10^{-5}	-1.27

这样在腐蚀过程中,样品 A、B 的超疏水膜层破坏速度更慢,所以在阳极极化过程中,没有出现明显的拐点,说明其超疏水膜层阻碍了点蚀的发生,更有利于保护基体。

3 结 论

solution

1) 使用氯化铜刻蚀的镁合金表面,通过油酸和硬脂酸自组装后,其上形成了超疏水膜层,静态接触角分别为 155°±1°和 154°±2°,滚动角为 6.5°和 7°;使用硫酸锌刻蚀的镁合金,通过油酸和硬脂酸自组装形成

的超疏水表面接触角分别为 154 °±1 °和 153 °±2 °,滚动 角均为 6.5 °。在空气中放置半年后,样品均保持良好的疏水性能。

2) 超疏水样品的耐腐蚀性能相比于基体均有明显的改善,采用氯化铜刻蚀后经过硬脂酸自组装得到的超疏水表面耐腐蚀性最好,自腐蚀电位达到-1.11 V,相比于镁合金基体提高了 0.33 V,且其容抗弧直径是基体的 6~7 倍。

参考文献 References

- [1] Gray J E, Luan B. J Alloy Compd[J], 2002, 336(1-2): 88
- [2] Mordike B L, Ebert T. Mater Sci Eng A[J], 2001, 302(1): 37
- [3] Luo A, Pekguleryuz M O. J Mater Sci[J], 1994, 29(20): 5259
- [4] Luo A A. JOM[J], 2002, 54(2): 42
- [5] Tsai H K, Liao C C, Chen F K. J Mater Process Tech[J], 2008, 201(1-3): 247
- [6] Song G L. Adv Eng Mater[J], 2005, 7(7): 563
- [7] Huo Yawei(胡亚微), Liu Shan(刘 珊), Huang Siya(黄思雅) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S1): 469

- [8] Samaha M A, Tafreshi H V, Gad-el-Hak M. CR Mecanique[J], 2012, 340(1-2): 18
- [9] Shibuichi S, Yamamoto T, Onda T et al. J Colloid Interface Sci[J], 1998, 208(1): 287
- [10] Yang H, Pi P H, Cai Z Q et al. Appl Surf Sci[J], 2010, 256 (13): 4095
- [11] Qian B T, Shen Z Q. Langmuir[J], 2005, 21(20): 9007
- [12] Kang C, Lu H F, Yuan S J et al. Chem Eng J[J], 2012, 203: 1
- [13] Ma M L, Mao Y, Gupta M et al. Macromolecules[J], 2005, 38(23): 9742
- [14] Xi W J, Qiao Z M, Zhu C L et al. Appl Surf Sci[J], 2009, 255(9): 4836
- [15] Sundaraganesan N, Joshua B D. Spectrochim Act A[J], 2007,

- 68(3): 771
- [16] Gunasekaran S, Natarajan R K, Kala A. Spectrochim Acta A[J], 2007, 68(2): 323
- [17] Neinhuis C, Barthlott W. New Phytol[J], 1998, 138(1): 91
- [18] Gao X F, Jiang L. Nature[J], 2004, 432: 36
- [19] Sas I, Gorga R E, Joines J A et al. J Polym Sci Pol Phys B[J], 2012, 50(12): 824
- [20] Hu Z S, Deng Y L. Ind Eng Chem Res[J], 2010, 49(12): 5625
- [21] Yin B, Fang L, Hu J et al. Appl Surf Sci[J], 2010, 257(5): 1666
- [22] Singh I B, Mandal D P, Singh M et al. Corros Sci[J], 2009, 51(2): 234

Preparation and Corrosion-resistance of Super-hydrophobic Mg Alloys

Wei Yinghui^{1,2}, Wang Haiyang², Liang Miaomiao², Hou Lifeng², Li Yonggang², Guo Chunli²
(1. Shanxi Institute of Technology, Yangquan 045000, China)

(2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Four simple methods of fabricating a super-hydrophobic film on magnesium alloy through the employment of two chemical reagents and two surface modifiers were investigated. The Mg alloys were chemically etched by $CuCl_2$ or $ZnSO_4$ first and then modified with low surface energy material of oleic acid or stearic acid. After modification, the obtained samples show super-hydrophobicity with static contact angle to reach higher than 150 ° and the sliding angle of about 6.5 °. The super-hydrophobicity of obtained samples are stable; the water contact angle remains above 150 ° after being exposed in air for six months. Compared with the electrochemical properties of the four super-hydrophobic samples, it can be found that the sample that is etched by $CuCl_2$ and then self-assembled by stearic acid has the best corrosion resistance with the corrosion potential E_{corr} improved by 0.33 V, reaching to -1.11 V. The diameter of capacitive arc is also 6~7 times larger than that of substrate.

Key words: Mg alloy; surface modification; super-hydrophobic

Corresponding author: Wei Yinghui, Ph. D., Professor, Shanxi Institute of Technology, Yangquan 045000, P. R. China, Tel: 0086-351-6018685, E-mail: yhwei_tyut@126.com