带锈青铜表面超疏水薄膜的制备及防腐性能研究

汪敏[1]，蔡兰坤[1]，唐艺婧[1]，蔡晶芳[1]，周浩[2]，吴来明[2]，闫莹[1,3]

（1.华东理工大学 国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室，上海 200237；
2.上海博物馆 馆藏文物保存环境国家文物局重点科研基地，上海 200050；
3.中国科学院海洋研究所 山东省腐蚀科学重点实验室，山东 青岛 266000）

摘 要：目的 研究带 Cu_2O 锈青铜表面超疏水薄膜的制备工艺及其防腐性能。**方法** 采用直接浸泡法，在带氧化亚铜锈层青铜试片表面制备了超疏水薄膜，通过单因素实验分别考察了正十二硫醇-十四酸混合溶液配比以及浸泡时间对超疏水膜层构建及耐蚀性能的影响，并采用接触角测试、电化学方法及表面分析手段对膜层性质、结构及稳定性进行了评价。**结果** 正十二硫醇和十四酸的疏水长链成功组装到带 Cu_2O 锈青铜表面。混合溶液含 5.0 nmol/L 的正十二硫醇和 1.0 nmol/L 的十四酸，浸泡时间为 1 h，是超疏水薄膜的最佳制备条件，此时表面接触角为 157.2°，缓蚀效率高达 97.21%。同时，电化学阻抗谱结果显示，电荷转移电阻相较于超疏水处理前增大了 2 个数量级，表明该膜层具有良好的耐蚀性能。该膜层在大气模拟液中浸泡 30 d 后，缓蚀效率仍有 96.56%，说明其稳定性优异。**结论** 带 Cu_2O 锈青铜表面构建的超疏水薄膜能够有效提高其耐腐蚀性和疏水性。

关键词：青铜；超疏水；直接浸泡；耐蚀性；稳定性

中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2020)11-0050-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.006

Preparation and Anti-corrosion Performance of Super-hydrophobic Film on the Surface of Bronze Covered with Patina

***WANG Min*[1], *CAI Lan-kun*[1], *TANG Yi-jing*[1], *CAI Jing-fang*[1], *ZHOU Hao*[2], *WU Lai-ming*[2], *YAN Ying*[1,3]**

(1.State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2.Key Scientific Research Base of Museum Environment, State Administration for Cultural Heritage, Shanghai Museum, Shanghai 200050, China; 3.Shandong Key Laboratory of Corrosion Science, The Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266000, China)

收稿日期：2020-10-16；**修订日期：**2020-11-10

Received：2020-10-16；**Revised：**2020-11-10

基金项目：国家自然科学基金（51671117）；国家重点研发计划（2020YFC1522502）；山东省腐蚀科学重点实验室开放课题；大学生创新创业训练计划项目

Fund：Supported by the National Natural Science Foundation of China (51671117), National Key Research and Development Program of China (2020YFC1522502), Open Project of Shandong Key Laboratory of Corrosion Science and Student Innovation and Entrepreneurship Training Program

作者简介：汪敏（1998—），女，硕士研究生，主要研究方向为环境与材料。

Biography：WANG Min (1998—), Female, Master, Research focus: environment and materials.

通讯作者：闫莹（1980—），女，博士，副教授，主要研究方向为金属腐蚀与防护。

Corresponding author：YAN Ying (1980—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: metal corrosion and protection.

引文格式：汪敏，蔡兰坤，唐艺婧，等. 带锈青铜表面超疏水薄膜的制备及防腐性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 50-57.

WANG Min, CAI Lan-kun, TANG Yi-jing, et al. Preparation and anti-corrosion performance of super-hydrophobic film on the surface of bronze covered with patina[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 50-57.

（第二十一届全国缓蚀剂学术讨论及应用技术经验交流会优秀论文推荐）

ABSTRACT: The work aims to study the preparation process and anti-corrosion performance of super-hydrophobic (SH) film on the surface of bronze with Cu_2O. Straightforward immersion method was adopted to prepare the SH film on the surface of bronze with Cu_2O. The effect of the ratio of n-dodecyl mercaptan to myristic acid and immersion time on the construction and corrosion resistance of SH film was investigated by single factor experiments. The contact angle test, electrochemical measurement method and surface analysis means were used to evaluate the surface properties, structure and stability of SH film. Hydrophobic long chains of n-dodecyl mercaptan and myristic acid were assembled on the surface of bronze with Cu_2O. The optimal preparation conditions of SH film included a mixed solution of 5.0 nmol/L n-dodecyl mercaptan and 1.0 nmol/L myristic acid and an immersion time of 1.0 h. Under the above conditions, the contact angle and corrosion inhibition efficiency reached 157.2° and 97.21% respectively. At the same time, the electrochemical impedance spectroscopy suggested that, the SH film had good corrosion resistance when the charge transfer resistance increased by two orders of magnitude. The corrosion efficiency of the SH film still reached 96.56% after immersion in atmospheric simulation solution for 30 d, indicating the excellent stability. The SH film constructed on the surface of bronze with Cu_2O can effectively improve the corrosion resistance and hydrophobicity.

KEY WORDS: bronze; super-hydrophobic; straightforward immersion; corrosion resistance; stability

我国青铜文物制作精美，享有极高声誉，反映了人类社会的变迁，体现了古代人民精湛的工艺，是不可多得的精神文明财富。出土后青铜器保存环境的变化使得其表面发生了不同程度的腐蚀，产生了复杂多样的锈蚀物[1]。青铜文物表面的锈蚀通常可分为无害锈和有害锈[2]，以氧化亚铜（Cu_2O）为主要成分的无害锈由于不影响青铜文物的美观性，同时其坚硬的质地可防止青铜被进一步腐蚀，对其的研究较少。然而无害锈在污染的大气环境中，存在转化为有害锈的风险[3]，因此研究其表面防腐保护技术，可以为青铜文物预防性保护工作的开展奠定基础。

青铜的耐腐蚀性与其表面的疏水性能有着密切的联系[4]，故提高青铜表面的疏水性是改善其耐腐蚀性常用的技术手段之一。近年来，受自然界中一些动植物启发，合成的超疏水表面因其超疏水性被认为是一种潜在的防腐蚀方法[5]。超疏水表面一般具备两个主要特征——微纳米结构和低表面能[6-7]，其决定了材料浸润性好坏[8-9]。超疏水表面还具有防垢、抗菌、自清洁等独特性能[10-11]，被广泛应用于金属防护领域。Niu 等[12]采用电化学法在铜表面制备了抗腐蚀性能优异的超疏水膜，其腐蚀抑制效率高达 99%。Yilbas[13]通过对磷青铜表面进行激光烧蚀，改善了其表面疏水性。Zhang 等[14]采用浸泡法合成了一种坚固耐用的超疏水涂层，解决了一些特殊构筑物内表面涂覆难的问题。

目前超疏水薄膜的制备研究较多，但多是在纯金属或合金的表面进行构筑，关于带锈青铜表面构建超疏水薄膜的研究非常少见，而相较于无锈青铜，带锈青铜更接近于文物或艺术品表面的真实状态，因此研究带锈青铜超疏水表面的制备更具实际应用价值。本文采用直接浸泡法在染有 Cu_2O 锈层的青铜试片（以下统称为带 Cu_2O 锈青铜）表面构筑超疏水薄膜，研究其对带锈青铜的腐蚀抑制作用，同时探究了制备薄膜的最佳工艺条件，旨在为青铜文物保护技术提供参考。

1　实验方法

1.1　试剂

所用青铜试片（仿古浇筑青铜）尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm，成分（质量分数）为：Cu≥88.59%，Sn≥10.2%，P≤0.65%，Pb≤0.2%，Fe≤0.1%。所用试剂，如正十二硫醇等，均为分析纯。

1.2　超疏水薄膜的制备

青铜试片经 240#~1000#的砂纸打磨后，用丙酮、乙醇超声清洗 5 min，氮气吹干，即可制得光滑无锈的青铜表面。将其置于 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中，施加+40 mV（vs. SCE）恒电位进行 24 h 极化，同上述操作制得带 Cu_2O 锈青铜。

以无水乙醇为溶剂，采用逐级稀释法制备正十二硫醇和十四酸溶液。取 1.2 mL 的正十二硫醇，配制成 1.0 L 溶液（母液 a），再取 1.0 mL 的母液 a 配制成 1.0 L 溶液（母液 b），再取 1.0 mL 的母液 b 配制成 1.0 L 溶液，此时制得的正十二硫醇溶液浓度为 5.0 nmol/L。取 0.23 g 十四酸，溶解后用 1000 mL 容量瓶定容，同正十二硫醇配制方法，再经过两次稀释，制得 1.0 nmol/L 的十四酸溶液。其他浓度的十四酸溶液采用同样方法制备。

50 ℃下，将带 Cu_2O 锈青铜浸泡于不同配比的正十二硫醇-十四酸混合溶液中（通过固定正十二硫醇浓度为 5.0 nmol/L，改变十四酸浓度实现），一段时间后，取出用乙醇溶液洗净，置于空气中自然晾干，即可在带 Cu_2O 锈青铜表面完成超疏水薄膜的制备。

1.3　性能表征及测试

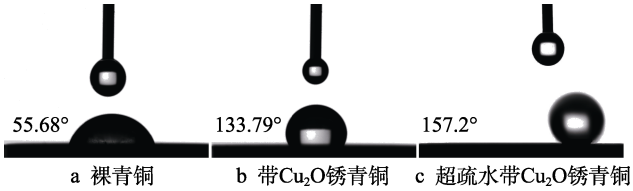
采用接触角测量仪（GonloStar200）表征裸青铜、空白样和超疏水带 Cu_2O 锈青铜表面的浸润性。用注射器在每个试样表面滴加 5 个大小约为 14.0 μL 的蒸馏水液滴，测量结果取平均值。用扫描电子显微镜（QUANTA-250）和傅里叶变换红外光谱（Nicolet 6700）表征不同青铜表面的形貌特征和成分组成。

室温下，采用电化学工作站（PARSTA2273）测量空白和超疏水带 Cu_2O 锈青铜在大气模拟液（0.028 mol/L NaCl+0.01 mol/L Na_2SO_4+0.016 mol/L $NaHCO_3$）中的电化学阻抗谱和极化曲线。电化学测定体系及参数设置参照文献[15]，其中 Tafel 扫描速率改为 0.166 mV/s。

2　结果和讨论

2.1　超疏水表面浸润性分析

采用接触角测量仪测定液滴接触角可以衡量材料表面的浸润性[16]，从而对试片表面形成的超疏水薄膜的性能进行表征。测试结果如图 1 所示，可以看出，液滴在裸青铜表面呈现出劣弧弓形，为亲水状态（图 1a）；



a 裸青铜　b 带Cu_2O锈青铜　c 超疏水带Cu_2O锈青铜

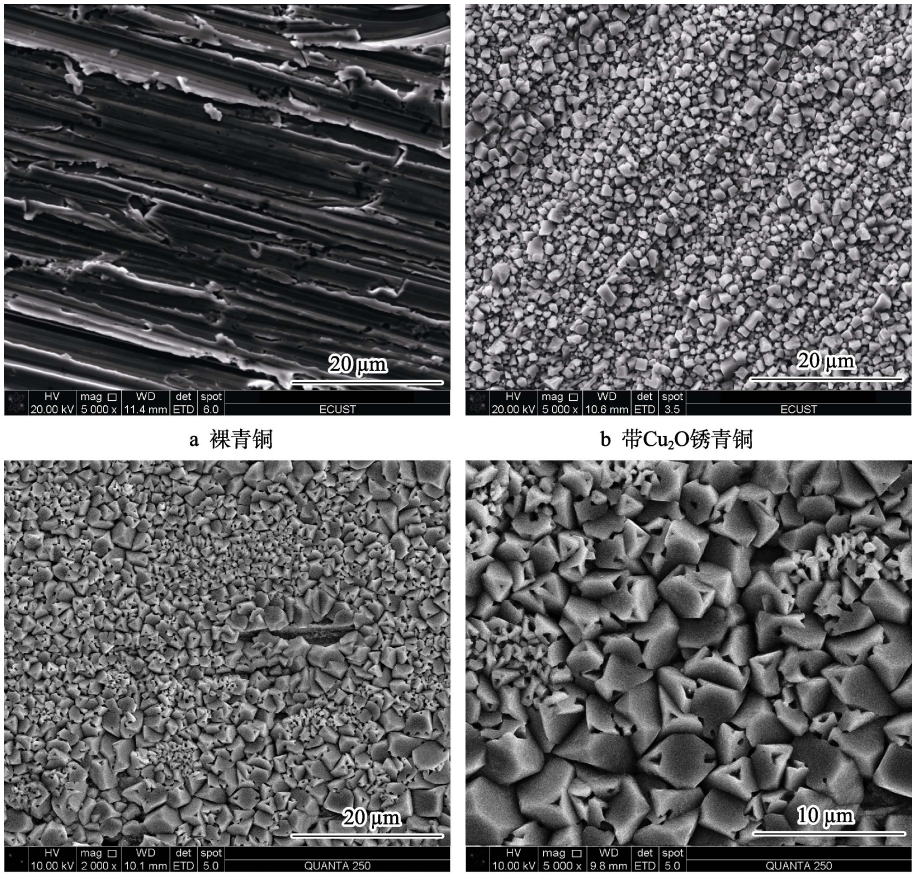
图 1　不同青铜表面接触角

Fig.1 Contact angle of different bronze surfaces: a) bare bronze; b) bronze with Cu_2O; c) super-hydrophobic bronze with Cu_2O

液滴在带 Cu_2O 锈青铜表面呈现出优弧弓形，为疏水状态（图 1b）。物体表面粗糙度的变化对于表面疏水性有一定的影响[17]，Cu_2O 锈的生成使青铜表面粗糙度增大，从而降低了青铜表面的浸润性。经超疏水处理后的带 Cu_2O 锈青铜表面接触角为 157.2°，呈现出超疏水状态（图 1c），说明其表面形成了超疏水薄膜。

2.2　超疏水表面微观结构分析

图 2a 为无锈青铜表面的扫描电镜图，在图中可以清晰地看到砂纸打磨后留下的印记[18]，同时还可以观察到线形划痕周围区域较为平滑。图 2b 是制得的带 Cu_2O 锈青铜在扫描电镜下呈现出的图像，其表面密集分布了形状、尺寸相近的颗粒状物质，与梁攀等[19]



a 裸青铜　b 带Cu_2O锈青铜

c 超疏水带Cu_2O锈青铜　d 超疏水带Cu_2O锈青铜放大图

图 2　不同青铜表面 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of different bronze surfaces: a) bare bronze; b) bronze with Cu_2O; c) super-hydrophobic bronze with Cu_2O; d) enlarged image of super-hydrophobic bronze with Cu_2O

制备的 Cu_2O 粉末具有相似的形貌特征，这表明在青铜试片表面形成了 Cu_2O 锈层。同时，对比图 2a 与图 2b 可发现，Cu_2O 锈的生成增加了试片表面的粗糙度，与接触角测量结果相符。

对比图 2c 与图 2b 可知，超疏水处理未明显改变带 Cu_2O 锈青铜表面形貌。图 2d 为扫描电镜下超疏水带 Cu_2O 锈青铜放大 5000 倍的视图，可以观察到在原有的 Cu_2O 晶体间有较小晶体颗粒的存在，其大小约为 0.5 μm，这两种不同大小的晶体所共同形成的微纳米结构，进一步增强了青铜表面粗糙度；同时晶体排列不规则使得表面存有直径不一的气穴结构，这有利于捕获大量空气[20]，并能将对基体有侵蚀作用的物质捕获在微纳米结构层内[21]。

2.3　超疏水表面成分分析

超疏水带 Cu_2O 锈青铜表面的 FTIR 图如图 3 所示，3446.41 cm^{-1} 和 3355.16 cm^{-1} 处出现的较宽峰，是由 Cu—OH 伸缩振动产生的；2918.48 cm^{-1} 和 2848.16 cm^{-1} 分别为—CH_2 的反对称和对称伸缩振动峰[22]；1469.74 cm^{-1} 为—COO^-的对称伸缩振动峰[23]。由此分析得知，带 Cu_2O 锈青铜经正十二硫醇-十四酸溶液浸泡后，混合溶液中的疏水长链成功修饰到其表面。

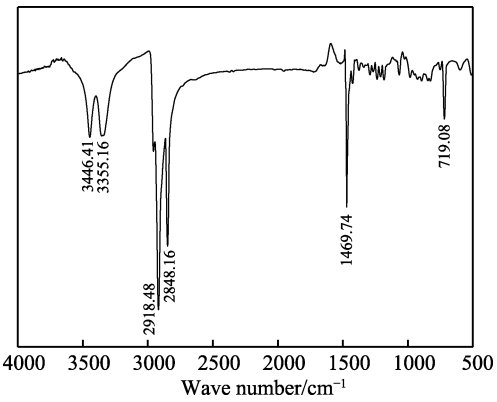


图 3　超疏水带 Cu_2O 锈青铜表面的 FTIR 图

Fig.3 FTIR spectrum of super-hydrophobic bronze with Cu_2O

2.4　超疏水表面耐腐蚀性能分析

2.4.1　正十二硫醇−十四酸溶液配比的影响

空白和超疏水带 Cu_2O 锈青铜在大气模拟液中的电化学测试结果如图 4 所示。图 4a 显示，带 Cu_2O 锈青铜的 Nyquist 图中包含 1 个较小的容抗弧和 1 个较长的扩散尾弧（韦伯阻抗）。高频区内的容抗弧说明青铜基体表面的 Cu_2O 锈层可起到一定的防腐蚀作用，中低频区内的韦伯阻抗反映了溶解氧的阴极扩

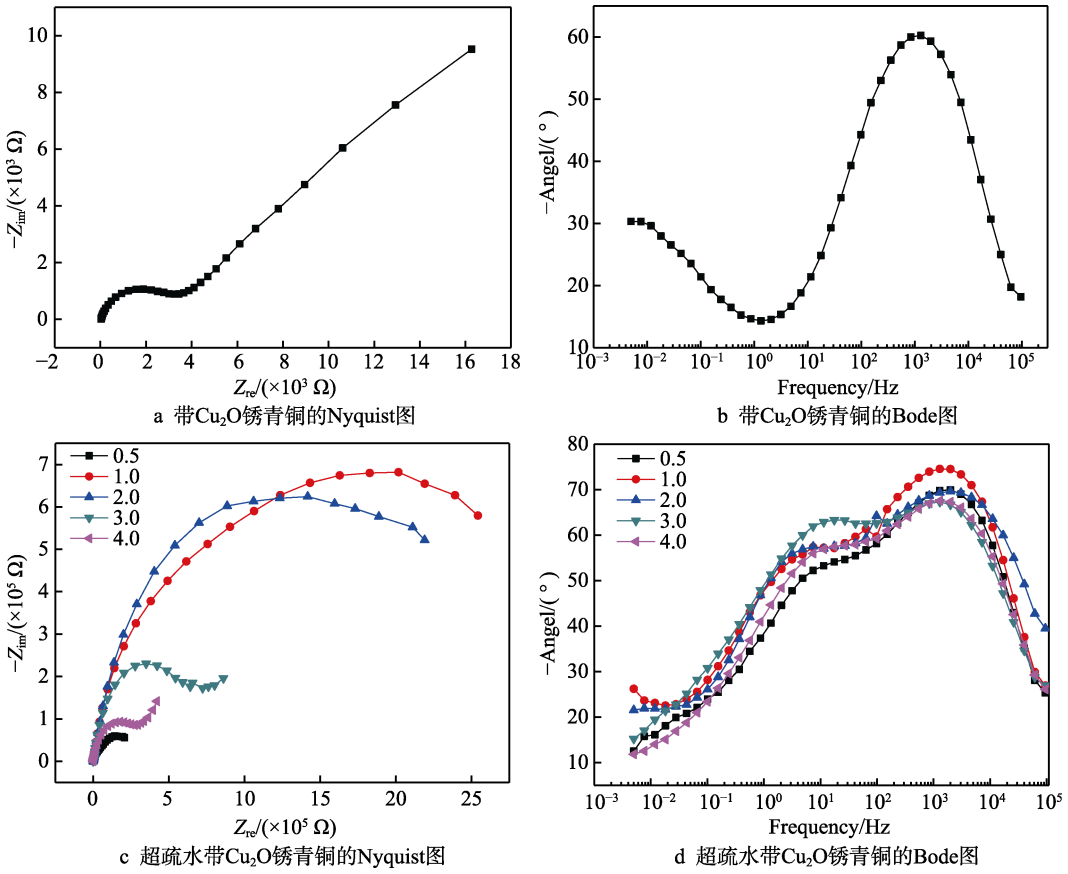
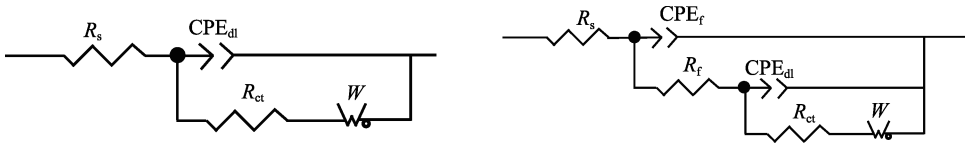


图 4　不同青铜的电化学阻抗谱

Fig.4 EIS for different bronze surfaces: a) Nyquist plots for bronze with Cu_2O; b) Bode plots for bronze with Cu_2O; c) Nyquist plots for super-hydrophobic bronze with Cu_2O prepared with different concentration of myristic acid; d) Bode plots for super-hydrophobic bronze with Cu_2O prepared with different concentration of myristic acid

散，以及阳极可溶性铜腐蚀产物的扩散[24]。图 4c 是带 Cu_2O 锈青铜在不同配比的正十二硫醇-十四酸溶液中浸泡 1 h 后的 Nyquist 图，与图 4a 对比可知，超疏水带 Cu_2O 锈青铜具有更大半径的容抗弧。

图 4b 和图 4d 为超疏水处理前后带 Cu_2O 锈青铜的 Bode 图，采用等效电路图（图 5）拟合的结果列于表 1 中。图 5 中的 R_{ct} 和 R_f 分别为电荷转移电阻和膜电阻。从表 1 可知，超疏水处理后，带 Cu_2O 锈青铜的 R_{ct} 和 R_f 都增大了 1~2 个数量级，说明形成的超疏水薄膜对试片表面的腐蚀反应有良好的抑制效果。结合上述图表发现，十四酸浓度为 1.0 nmol/L 时，制备的超疏水薄膜具有最大半径的容抗弧，未出现拖尾现象，且 R_f 和 R_{ct} 均取到最大值，说明正十二硫醇-十四酸溶液的最佳配比为 5∶1。



a 带Cu_2O锈青铜　　b 超疏水带Cu_2O锈青铜

图 5　等效电路

Fig.5 Equivalent circuit plots: a) bronze with Cu_2O; b) super-hydrophobic bronze with Cu_2O

表 1　不同浓度十四酸制备的超疏水带 Cu_2O 锈青铜的等效电路拟合结果

Tab.1 Equivalent circuit fitting results of super-hydrophobic bronze with Cu_2O prepared with different concentration of myristic acid

C/(nmol·L^{-1})	R_s/(Ω·cm^2)	Y_{CPE_f}/(Ω^{-1}·cm^{-2})	n_f	R_f/Ω·cm^2	$Y_{CPE_{dl}}$/(Ω^{-1}·cm^{-2})	n_{dl}	R_{ct}/(Ω·cm^2)	W/(Ω·cm^2)
Blank	59.20	4.45×10^{-6}	0.76	—	—	—	1.73×10^{4}	3.76×10^{-4}
0.5	57.10	5.51×10^{-6}	0.58	2.78×10^{4}	3.15×10^{-8}	1.00	1.61×10^{5}	5.53×10^{-5}
1.0	63.29	1.05×10^{-8}	1.00	2.24×10^{5}	3.48×10^{-7}	0.69	2.29×10^{6}	4.72×10^{-9}
2.0	60.22	3.64×10^{-7}	0.67	8.63×10^{4}	6.92×10^{-7}	0.72	1.79×10^{6}	4.72×10^{-6}
3.0	60.34	9.69×10^{-7}	0.67	7.87×10^{4}	5.97×10^{-5}	1.00	8.47×10^{5}	4.11×10^{-5}
4.0	57.11	4.62×10^{-7}	0.79	6.85×10^{4}	4.59×10^{-9}	1.00	2.59×10^{5}	2.51×10^{-5}

图 6 显示了超疏水处理后，带 Cu_2O 锈青铜的极化曲线，表 2 为超疏水带 Cu_2O 锈青铜的电化学参数。其中，超疏水薄膜的缓蚀效率根据式(1)计算[25]。

$$\eta=\frac{J_{corr,blank}-J_{corr,filmed}}{J_{corr,blank}}\times100\% \tag{1}$$

式中：$J_{corr,blank}$ 和 $J_{corr,filmed}$ 分别表示空白和超疏水带 Cu_2O 锈青铜的自腐蚀电流密度。从图 6 与表 2 中可见，超疏水带 Cu_2O 锈青铜的 E_{corr} 均正向移动，J_{corr} 均变小，E_{corr} 越正和 J_{corr} 越小代表着防腐蚀能力越强[26]，说明在十四酸浓度为 1.0 nmol/L 时，薄膜防腐蚀能力最强，此时带 Cu_2O 锈青铜的 E_{corr} 正向移动至 44.63 mV，J_{corr} 为 3.15×10^{-2} mA/cm^2，缓蚀效率为 97.21%。超过这一浓度，随着十四酸浓度的增加，缓蚀效率呈现减小趋势，说明超疏水薄膜被损坏[27]。

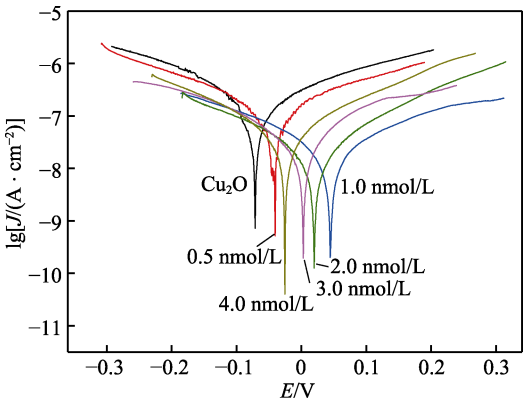


图 6　不同浓度十四酸制备的超疏水带 Cu_2O 锈青铜的 Tafel 极化曲线

Fig.6 Polarization curves for super-hydrophobic bronze with Cu_2O prepared with different concentration of myristic acid

表 2　不同浓度十四酸制备的超疏水带 Cu_2O 锈青铜的 Tafel 极化曲线拟合参数

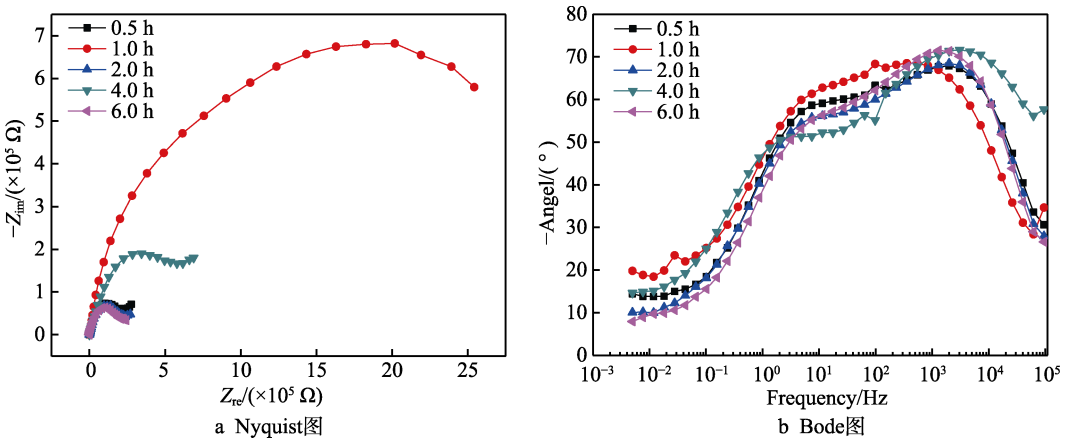
Tab.2 Electrochemical parameters from polarization curves of super-hydrophobic bronze with Cu_2O prepared with different concentration of myristic acid

C/(nmol·L^{-1})	E_{corr}/mV	J_{corr}/(mA·cm^{-2})	η/%
Blank	−72.05	1.13×10^{0}	—
0.5	−43.66	4.26×10^{-1}	62.30
1.0	44.63	3.15×10^{-2}	97.21
2.0	20.16	5.38×10^{-2}	95.24
3.0	2.63	1.08×10^{-1}	90.44
4.0	−25.03	1.73×10^{-1}	84.69

2.4.2　不同浸泡时间的影响

将带 Cu_2O 锈青铜置于 5.0 nmol/L 正十二硫醇和

1.0 nmol/L 十四酸的混合溶液中浸泡不同时间，其在大气模拟液中的 EIS 测试结果如图 7 所示。根据图 7a 中容抗弧的半径大小可以初步判断，浸泡 1.0 h 后制备的超疏水带 Cu_2O 锈青铜表面的耐蚀性能最佳。一般而言，R_f 值的大小可以说明膜层防护作用的好坏，R_f 值越大，表明膜层对基体的防护越优异；R_{ct} 值的大小可以用来表示腐蚀介质扩散的难易程度，R_{ct} 值越大，表明腐蚀介质扩散越难，腐蚀越难发生[28]。等效电路拟合结果（表 3）显示，浸泡 1.0 h 的超疏水薄膜的 R_f 和 R_{ct} 值均达到最大，分别为 2.24×10^5、2.29×10^6 Ω·cm^2，说明其可以为带 Cu_2O 锈青铜提供良好的防护，最佳浸泡时长为 1.0 h。



a Nyquist图　　b Bode图

图 7　不同浸泡时间下制备的超疏水带 Cu_2O 锈青铜的 EIS 图

Fig.7 EIS for super-hydrophobic Cu_2O prepared for different immersion time

表 3　不同浸泡时间下制备的超疏水带 Cu_2O 锈青铜的等效电路拟合结果

Tab.3 Equivalent circuit fitting results of super-hydrophobic bronze with Cu_2O prepared for different immersion time

Time/h	R_s/(Ω·cm^2)	Y_{CPE_f}/(Ω^{-1}·cm^{-2})	n_f	R_f/(Ω·cm^2)	$Y_{CPE_{dl}}$/(Ω^{-1}·cm^{-2})	n_{dl}	R_{ct}/(Ω·cm^2)	W/(Ω·cm^2)
Blank	59.20	4.45×10^{-6}	0.76	—	—	—	1.73×10^4	3.76×10^{-4}
0.5	55.72	1.60×10^{-6}	0.75	2.15×10^4	4.67×10^{-6}	0.80	2.11×10^5	1.40×10^{-4}
1.0	63.29	1.05×10^{-8}	1.00	2.24×10^5	3.48×10^{-7}	0.69	2.29×10^6	4.72×10^{-9}
2.0	49.68	6.21×10^{-7}	0.84	8.40×10^4	1.81×10^{-6}	0.65	1.77×10^6	3.92×10^{-6}
4.0	59.42	4.39×10^{-7}	0.79	8.02×10^4	1.04×10^{-6}	0.68	5.43×10^5	2.47×10^{-5}
6.0	56.49	2.22×10^{-6}	0.63	4.13×10^4	7.37×10^{-8}	1.00	2.18×10^5	1.40×10^{-4}

从图 8 和表 4 中可以看出，浸泡时间长短对缓蚀效率的影响与十四酸浓度变化产生的影响呈现出相似的规律，主要是由于薄膜结构被破坏引起的。同时观察到，浸泡时间为 4.0 h 时，缓蚀效率相较 2.0 h 有所提高，这可能是由于溶液中的超疏水试剂对试片表面薄膜进行了修复。而当浸泡时间的持续增加，溶液中超疏水试剂逐步减少，使得试片表面薄膜被破坏并难以修复，缓蚀作用减弱。

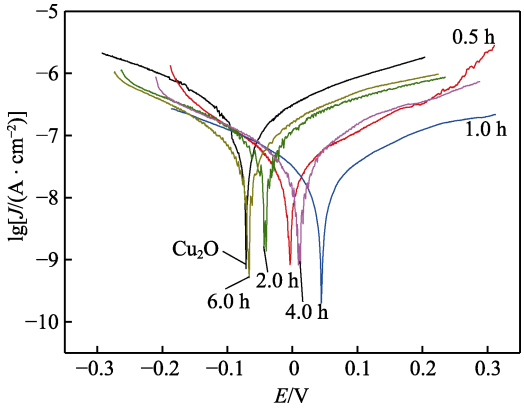


图 8　不同浸泡时间下制备的超疏水带 Cu_2O 锈青铜的 Tafel 极化曲线

Fig.8 Polarization curves for super-hydrophobic bronze with Cu_2O prepared for different immersion time

表 4　不同浸泡时间下制备的超疏水带 Cu_2O 锈青铜的 Tafel 极化曲线拟合参数

Tab.4 Electrochemical parameters from polarization curves of super-hydrophobic bronze with Cu_2O prepared for different immersion time

Time/h	E_{corr}/mV	J_{corr}/(mA·cm^{-2})	η/%
Blank	−72.05	1.13	—
0.5	10.29	1.45×10^{-1}	87.17
1.0	44.63	3.15×10^{-2}	97.21
2.0	−4.47	1.77×10^{-1}	84.34
4.0	41.56	1.17×10^{-1}	89.65
6.0	−67.69	4.32×10^{-1}	61.77

2.5　超疏水表面稳定性能分析

为了解在最佳工艺条件下制得的超疏水带 Cu_2O 锈青铜的稳定性能，测定其在大气模拟液中暴露 30 d 后的 EIS 图谱和 Tafel 极化曲线，结果见图 9。从图 9a 中可以看到，30 d 后，其电化学阻抗谱高频区中仍出现了一个容抗弧，只是半径相对偏小。结合表 5 和表 6 中的数据可知，30 d 后，该超疏水薄膜仍具有较好的缓蚀效果，R_f 为 1.47×10^4 Ω·cm^2，R_{ct} 为 9.23×10^5 Ω·cm^2，缓蚀效率为 96.56%，说明所制备的超疏水薄膜具有较好的稳定性。

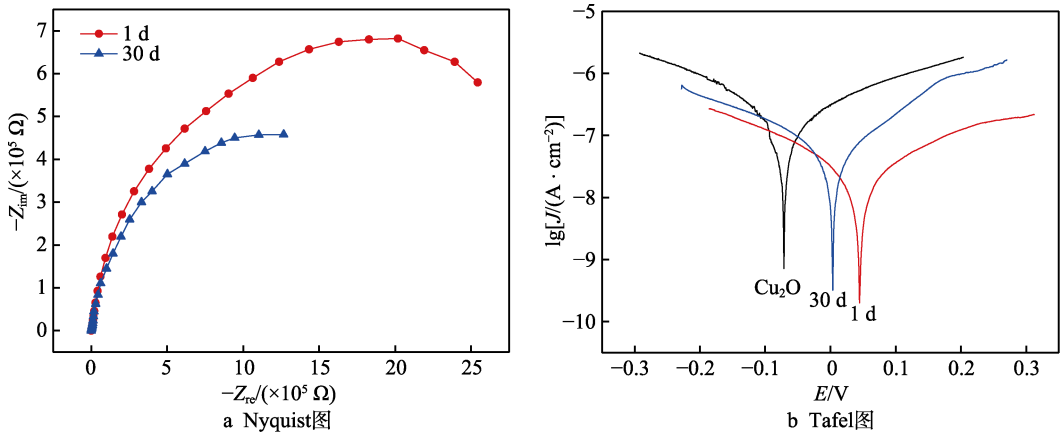


图 9　超疏水带 Cu_2O 锈青铜在大气模拟液中浸泡不同时间的 Nyquist 和 Tafel 图

Fig.9 Nyquist plots (a) and polarization curves (b) for super-hydrophobic bronze with Cu_2O in atmospheric simulation solution for different immersion time

表 5　超疏水带 Cu_2O 锈青铜在大气模拟液中浸泡不同时间的等效电路拟合结果

Tab.5 Equivalent circuit fitting results of super-hydrophobic bronze with Cu_2O in atmospheric simulation solution for different immersion time

t/d	R_s/(Ω·cm^2)	Y_{CPE_f}/(Ω^{-1}·cm^{-2})	n_f	R_f/(Ω·cm^2)	$Y_{CPE_{dl}}$/(Ω^{-1}·cm^{-2})	n_{dl}	R_{ct}/(Ω·cm^2)	W/(Ω·cm^2)
Blank	59.20	4.45×10^{-6}	0.76	—	—	—	1.73×10^4	3.76×10^{-4}
1	63.29	1.05×10^{-8}	1.00	2.24×10^5	3.48×10^{-7}	0.69	2.29×10^6	4.72×10^{-9}
30	67.80	4.89×10^{-7}	0.81	1.47×10^4	6.68×10^{-7}	0.68	9.23×10^5	6.85×10^{-6}

表 6　超疏水带 Cu_2O 锈青铜在大气模拟液中浸泡不同时间的 Tafel 极化曲线拟合参数

Tab.6 Electrochemical parameters from polarization curves of super-hydrophobic bronze with Cu_2O in atmospheric simulation solution for different immersion time

t/d	E_{corr}/mV	J_{corr}/(mA·cm^{-2})	η/%
Blank	−72.05	1.13	—
1	44.63	3.15×10^{-2}	97.21
30	37.49	3.88×10^{-2}	96.56

3　结论

1）接触角和电化学测试结果表明，裸青铜表面的亲水性使之面临着严重的腐蚀问题，氧化亚铜等无害锈的生成改善了材料表面的疏水性，有一定的腐蚀抑制作用，但尚未达到超疏水状态，存在较大被深度腐蚀的风险。

2）研究了溶液配比和浸泡时间对薄膜性能的影响，正十二硫醇与十四酸浓度比为 5∶1、浸泡 1.0 h 时制得的超疏水带 Cu_2O 锈青铜表面疏水效果和耐蚀性能最优。

3）超疏水带 Cu_2O 锈青铜在大气模拟液中暴露 30 d 后，缓蚀效率仍达到了 96.56%，说明其具有良好的稳定性。

参考文献：

[1] 钟博超，龚德才. 山西博物院馆藏青铜器的锈蚀产物分析[J]. 表面技术, 2017, 46(8): 226-233.
ZHONG B C, GONG D C. Analysis of corrosion products on bronze wares of Shanxi museum[J]. Surface technology, 2017, 46(8): 226-233.

[2] 柏舸，闫莹，周浩，等. 带锈青铜文物材料在环境模拟介质中的电化学腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(2): 79-86.
BAI G, YAN Y, ZHOU H, et al. Electrochemical corrosion behavior of bronze artifact materials covered with patina in environment simulation solutions[J]. Corrosion & protection, 2019, 40(2): 79-86.

[3] KOSEC T, ĆURKOVIĆ H O, LEGAT A. Investigation of

the corrosion protection of chemically and electrochemically formed patinas on recent bronze[J]. Electrochimica acta, 2010, 56(2): 722-731.

[4] WANG P, ZHANG D, QIU R, et al. Super-hydrophobic metal-complex film fabricated electrochemically on copper as a barrier to corrosive medium[J]. Corrosion science, 2014, 83: 317-326.

[5] 伍思敏, 闫莹, 白钟庆, 等. 模拟青铜文物粉状锈表面的超疏水制备及表征[J]. 表面技术, 2017, 46(2): 40-45.
WU S M, YAN Y, BAI Z Q, et al. Preparation and characterization of super-hydrophobic film on simulated surface of bronze with powdery rust[J]. Surface technology, 2017, 46(2): 40-45.

[6] BAHRAMI H R T, AHMADI B, SAFFARI H. Optimal condition for fabricating superhydrophobic copper surfaces with controlled oxidation and modification processes[J]. Materials letters, 2017, 189: 62-65.

[7] GUO X G, LI X M. An expanding horizon: Facile fabrication of highly superhydrophobic coatings[J]. Materials letters, 2017, 186: 357-360.

[8] SOSA M D, LOMBARDO G, ROJAS G, et al. Superhydrophobic brass and bronze meshes based on electrochemical and chemical self-assembly of stearate[J]. Applied surface science, 2019, 465: 116-124.

[9] 杨增, 王啸坤, 郭志全, 等. 纳秒激光快速制备铝基超疏水表面方法研究[J]. 材料科学, 2020, 10(7): 595-602.
YANG Z, WANG X K, GUO Z Q, et al. Rapid Preparation of aluminum superhydrophobic surface by nanosecond laser[J]. Material sciences, 2020, 10(7): 595-602.

[10] 佘祖新, 牟献良, 王玲, 等. 超疏水表面在提高镁合金耐蚀性能上的研究进展[J]. 装备环境工程, 2016, 13(6): 120-129.
SHE Z X, MOU X L, WANG L, et al. Research progress of superhydrophobic surfaces in improving corrosion resistance of magnesium alloy[J]. Equipment environmental engineering, 2016, 13(6): 120-129.

[11] LIU E Y, YIN X L, HU J H, et al. Fabrication of a biomimetic hierarchical superhydrophobic Cu-Ni coating with self-cleaning and anti-corrosion properties[J]. Colloids and surfaces A, 2020, 586: 124223.

[12] NIU S Y, FANG Y J, QIU R, et al. Superhydrophobic film based on Cu-dodecanethiol complex: preparation and corrosion inhibition for Cu[J]. Colloids and surfaces A, 2018, 550: 65-73.

[13] YILBAS B S. Laser ablation of phosphor bronze for superhydrophobic surface[J]. Surface engineering, 2016, 32 (12): 885-892.

[14] ZHANG Y F, ZHANG L Q, XIAO Z, et al. Fabrication of robust and repairable superhydrophobic coatings by an immersion method[J]. Chemical engineering journal, 2019, 369: 1-7.

[15] 史笔函, 闫莹, 周浩, 等. 直接浸泡法构筑带锈青铜的超疏水表面[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(5): 540-546.
SHI B H, YAN Y, ZHOU H, et al. Preparation of super hydrophobic surface film for rust bronze by direct immersion method[J]. Corrosion science and protection technology, 2017, 29(5): 540-546.

[16] 于辉, 聂赛, 张玉全, 等. 抽水蓄能机组过流表面超疏水涂层的制备及其阻垢防腐性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 249-256.
YU H, NIE S, ZHANG Y Q, et al. Preparation of superhydrophobic coating on the flowing surface of pumped-storage units and its anti-scaling and anti-corrosion performance[J]. Surface technology, 2020, 49(8): 249-256.

[17] AMIRIAFSHAR M, RAFIEAZAD M, DUAN X L, et al. Fabrication and coating adhesion study of superhydrophobic stainless steel surfaces: the effect of substrate surface roughness[J]. Surfaces and interfaces, 2020, 20: 100526.

[18] 尧军平, 雷胜, 王法军, 等. 超疏水氧化亚铜表面的制备和耐腐蚀性能[J]. 材料研究学报, 2013, 27(6): 647-651.
YAO J P, LEI S, WANG F J, et al. Fabrication and corrosion resistance performance of superhydrophobic cuprous oxide surface[J]. Chinese journal of materials research, 2013, 27(6): 647-651.

[19] 梁攀, 李连庆, 陈星, 等. 不同形貌氧化亚铜的制备及表征[J]. 山东化工, 2019, 48(17): 23-29.
LIANG P, LI L Q, CHEN X, et al. Preparation and characterization of cuprous oxide with different morphologies[J]. Shandong chemical industry, 2019, 48(17): 23-29.

[20] SUN Z G, LIU B, HUANG S Q, et al. Facile fabrication of superhydrophobic coating based on polysiloxane emulsion[J]. Progress in organic coatings, 2017, 102: 131-137.

[21] NOORBAKHSH N H, DAVOODI A, MOHAMMADI Z E, et al. The effects of an inorganic corrosion inhibitor on the electrochemical behavior of superhydrophobic micro-nano structured Ni films in 3.5%NaCl solution[J]. Surface & coatings technology, 2020, 395: 125946.

[22] 杨梅, 强小虎, 冯利邦, 等. 超疏水铜基材料的制备与性能[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(1): 45-49.
YANG M, QIANG X H, FENG L B, et al. Fabrication and property of copper-based superhydrophobic materials[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2016, 37(1): 45-49.

[23] 顾强, 陈英, 陈东, 等. 白铜基体低表面能复合膜的制备及其耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2018, 47(8): 220-228.
GU Q, CHEN Y, CHEN D, et al. Preparation of copper alloys based low surface energy composite film and its corrosion resistance[J]. Surface technology, 2018, 47(8): 220-228.

[24] WANG P, ZHANG D, QIU R, et al. Green approach to fabrication of a super-hydrophobic film on copper and the consequent corrosion resistance[J]. Corrosion science, 2014, 80: 366-373.

（下转第 123 页）