

## 阴极刻蚀法制备超疏水铝镀层及其抗腐蚀性能研究

陈志磊, 帅茂兵

(表面物理与化学重点实验室, 绵阳 621907)

**[摘 要]** 对硅基磁控溅射铝镀层表面加载阴极电流,在镀层表面构建了微纳复合结构,并通过十四酸修饰获得稳定的超疏水膜。研究了超疏水表面的形成机制与结构特征,分析了超疏水表面的抗腐蚀性能。结果表明:经阴极刻蚀处理后,铝镀层表面形成了覆盖纳米级絮状物的腐蚀孔,呈现出珊瑚网状结构;再经十四酸有机修饰后,达到超疏水状态,十四酸在镀层表面形成了稳定的化学吸附,样品腐蚀阻效达到 98.9%,抗腐蚀性能显著提高。

**[关键词]** 铝镀层; 阴极刻蚀; 超疏水; 抗腐蚀

**[中图分类号]** TG174.42

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2013)05-0059-03

## Preparation of Super-hydrophobic Aluminum Coating by Cathodic Etching and the Study on Its Corrosion Resistance

CHEN Zhi-lei, SHUAI Mao-bing

(Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, China)

**[Abstract]** A stable super-hydrophobic film was fabricated on silicon based aluminum coating by myristic acid chemically adsorbed on micro/nano composite structure constructed by cathodic etching process. The formation mechanism, microstructure and corrosion behavior of the film were characterized. The results suggest that the surface of the film is composed of micropores and coral-like structures with nano-sized floccules on their surface after treatment of cathodic etching. The surface of the myristic acid modified coating achieves super-hydrophobic and the myristic acid is chemically adsorbed on the surface. The super-hydrophobic treatment enhances the corrosion resistance of the coating greatly, and the corrosion impedance efficiency achieves as high as 98.9%.

**[Key words]** aluminum coating; cathodic etching; super-hydrophobic; corrosion resistance

目前,金属的防腐蚀方法主要有合金化、表面保护膜<sup>[1-2]</sup>(电镀及电刷镀涂层、离子镀层、有机涂层、热浸镀涂层等)、离子注入及高能束表面处理等<sup>[3]</sup>。对于某些表面活性大、易腐蚀的金属基体,往往采用磁控溅射离子镀膜技术制备保护镀层,铝膜是常用的镀层之一。磁控溅射镀铝层一般很薄,厚度通常只有几至几十微米,并且存在微小的孔隙,在潮湿的气氛中,水和其他腐蚀性离子(特别是氯离子)容易通过这些微孔到达金属基体并与之发生反应,导致膜基结合力下降,引起薄膜起泡,甚至脱落,因此对铝镀层进行防水处理十分必要。超疏水膜技术可以有效地降低水对金属表面的浸润,减缓水蒸气在金属表面的凝结和扩散,在金属防腐领域中得到广泛关注。文中对磁控溅射铝镀层表面进行超疏水处理,拟提高其抗腐蚀性能。

制备超疏水性表面通常是在材料表面构建微纳复合结构,并用低表面能物质进行修饰<sup>[4-5]</sup>,构建合适的微纳复合结构是实现超疏水的关键。构建微纳结构的方法较多,主要有化学刻蚀<sup>[6-7]</sup>、阳极氧化<sup>[8-10]</sup>、沸水浸泡<sup>[11]</sup>、等离子刻蚀<sup>[12]</sup>、一步浸泡法<sup>[13]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[14-16]</sup>、复合涂层法<sup>[17-18]</sup>等,但用这些方法在金属铝镀层表面成功构建微纳结构的报道很少。文中采用的是电化学阴极电流法,也称阴极刻蚀。

### 1 实验

基材采用 3 cm×1 cm 的硅片。镀层样品的制备过程如下:基材→依次用丙酮、去离子水、乙醇清洗→干燥→通过 LJT-800ms 磁控溅射镀膜机镀覆厚约 10 μm

**[收稿日期]** 2013-05-06; **[修回日期]** 2013-06-09

**[基金项目]** 中国工程物理研究院科学技术发展基金(2010A0301014)

**[作者简介]** 陈志磊(1987—),男,湖北襄樊人,硕士生,主攻核燃料循环与材料。

**[通信作者]** 帅茂兵(1968—),男,四川彭州人,博士,研究员,主要研究方向为核燃料循环与材料。

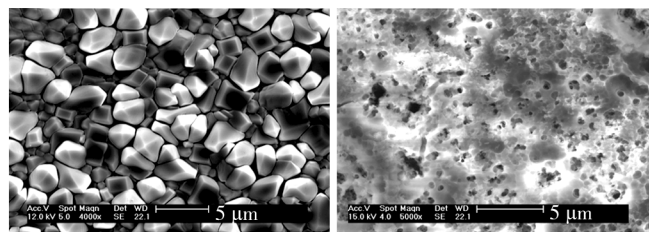
的铝层→依次用丙酮、乙醇、去离子水清洗→干燥。将制得的镀层样品浸入 10% (质量分数) 的硫酸溶液中, 在室温下以  $0.35 \text{ A/cm}^2$  的恒定阴极电流处理 10 min, 取出后, 用去离子水清洗并干燥, 再在  $70^\circ\text{C}$  熔融十四酸中浸泡 30 min, 取出, 用  $70^\circ\text{C}$  热乙醇清洗掉表面残余的十四酸, 同样用去离子水清洗并干燥。

用 Sirion 200 场发射扫描电子显微镜观察铝镀层经电化学阴极电流法处理前、后的表面形貌, 分析构建的微细结构; 用 Kruss DSA30 接触角测定仪测有机修饰样品的表面接触角, 分析浸润性; 用 Thermo Nicolet Almega XR 共聚焦激光拉曼显微光谱仪分析样品表面组分; 用 PAR STAT 2263 DC+AC 电化学综合测试系统测试样品的抗腐蚀性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铝镀层表面的微细结构与浸润性

图 1 是铝镀层经阴极刻蚀前、后的扫描电镜照片。由图 1a 可知, 铝镀层处理前, 表面只具备微米级粗糙结构, 呈柱状晶, 晶粒尺寸为  $1 \sim 4 \mu\text{m}$ ; 处理后, 如图 1b 所示, 晶粒尖端消失, 表面变得平整、致密, 观察不到明显的晶界, 并且出现了许多直径约为数百纳米的腐蚀孔, 呈现出大量的珊瑚网状结构, 在这些微结构表面覆盖了一层纳米尺寸的絮状物。这种微纳米尺寸的复合结构可以截留大量的空气, 阻止水滴进入样品表面的沟槽中, 从而使样品表面在有机修饰后具有超疏水性。图 2 是有机修饰后的样品表面水滴接触角照片, 样品表面水滴接触角达到  $157^\circ$ , 具有超疏水性。



a 阴极刻蚀前

b 阴极刻蚀后

图 1 铝镀层阴极刻蚀前后的扫描电镜图片

Fig. 1 The SEM images of aluminum coating before and after cathodic etching



图 2 有机修饰样品表面水滴接触角照片

Fig. 2 The water contact angle photo of sample after organic modification

### 2.2 拉曼光谱分析及稳定性测试

图 3 为十四酸粉末和超疏水样品表面的拉曼光谱对比, 两条光谱的谱峰及峰位大致相同, 说明经过有机修饰后, 铝镀层表面附着了一层十四酸。对于十四酸粉末样品 (曲线 a), 由于氢键的作用, 饱和脂肪酸一般以二聚体形式存在<sup>[19]</sup>,  $1639 \text{ cm}^{-1}$  处出现的谱峰就是羧酸二聚体中的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动特征峰,  $1435 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰则为  $-\text{OH}$  面内弯曲振动峰; 对于超疏水样品 (曲线 b),  $1441 \text{ cm}^{-1}$  处出现的是羧酸盐 ( $-\text{OCO}-$ ) 对称伸缩振动特征峰, 羧酸与镀层表面的铝发生反应, 导致饱和脂肪酸中的氢离子被铝离子替换, 连在同一个碳原子上的两个基团 ( $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}-\text{O}$ ) 发生偶合, 形成两个相同的偶合键 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 使得  $1639 \text{ cm}^{-1}$  处的羧酸二聚体  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动特征峰消失。因此, 超疏水样品表面形成了羧酸盐, 即十四酸铝, 这表明十四酸在样品表面形成了较强的化学吸附。由此可以推断, 超疏水样品具有较好的稳定性。为了对此推断进行验证, 将超疏水样品放置于湿润环境 (温度  $15 \sim 30^\circ\text{C}$ , 相对湿度  $50\% \sim 65\%$ ) 中六个月。样品表面接触角从  $157^\circ$  减小到  $150^\circ$  (如图 4 所示), 减小量不大, 表明超疏水膜在该环境中具有较好的稳定性。

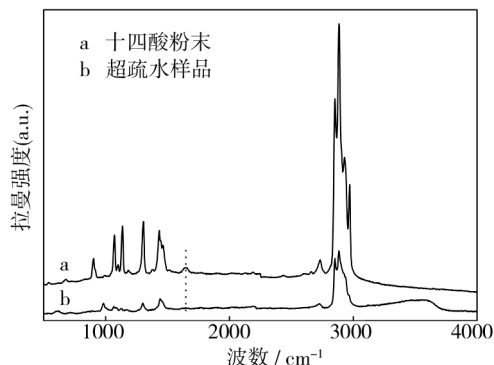


图 3 十四酸和超疏水样品表面的拉曼光谱图

Fig. 3 The raman spectrum of the myristic acid and the super-hydrophobic sample



a 放置前

b 放置后

图 4 样品在湿润环境中放置前后的水滴接触角照片对比

Fig. 4 Contact angle photos of sample before and after storage in damp atmosphere

### 2.3 耐蚀性分析

对铝镀层样品和超疏水样品进行动电位极化测试, 测试介质为 3.5% (质量分数) 的  $\text{NaCl}$  溶液, 结果见图 5。可见经过超疏水处理后, 平衡腐蚀电位向正

方向移动,自发腐蚀需在较高的电位下才能发生;腐蚀电流密度下降了两个数量级,腐蚀速率大大降低。由塔菲尔外推法得出铝镀层样品的腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}} = 1.25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,超疏水样品的腐蚀电流密度  $J'_{\text{corr}} = 1.37 \times 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,根据腐蚀阻效公式(见(1)式)<sup>[20]</sup>算得超疏水处理后样品的腐蚀阻效为 98.9%。

$$\text{IE} = \frac{J_{\text{corr}} - J'_{\text{corr}}}{J_{\text{corr}}} \times 100\% \quad (1)$$

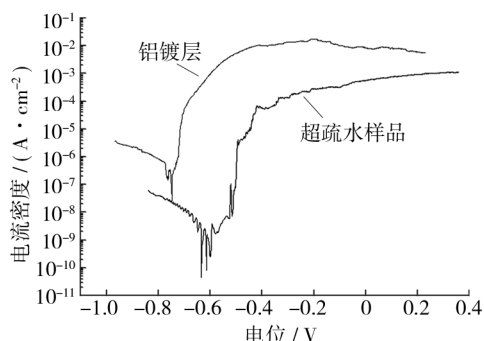


图 5 铝镀层样品及超疏水样品的动电位极化曲线

Fig. 5 The potentiodynamic polarization curves of aluminum coating and superhydrophobic sample

超疏水处理后,样品的耐腐蚀性能显著增强,这是由于超疏水表面微结构中截留了大量的空气,形成空气垫,阻止了溶液与样品表面的接触。实验测得十四酸修饰的平滑铝表面接触角为  $89^\circ$ ,超疏水表面接触角为  $157^\circ$ ,根据 Cassie 方程  $\cos \theta_2 = \alpha_1 \cos \theta_1 + \alpha_1 - 1$  ( $\theta_2$  为复合表面的接触角,  $\theta_1$  为平滑固体上的本征接触角,  $\alpha_1$  为水滴与固体接触面积所占的比例),可算得  $\alpha_1 = 7.8\%$ ,即样品表面与溶液接触面积只有 7.8%,溶液被空气膜隔开,很难浸入样品表面,使得镀层的抗腐蚀性能显著增强。

### 3 结论

1) 提出一种在铝镀层表面构建超疏水膜的新方法,即:通过阴极刻蚀法在铝镀层表面构建覆盖纳米级絮状物的腐蚀孔和珊瑚网状结构,再通过十四酸修饰。

2) 经过超疏水处理,铝镀层的抗腐蚀性能大幅增强,且该超疏水膜具有较高的稳定性。

#### [ 参 考 文 献 ]

[1] 吴剑锋,王兆军,苏海涛,等. 军用特种装备表面涂层防腐对策[J]. 装备环境工程,2010,7(5):165—168.  
[2] 南方,林安,甘复兴,等. 耐高温防腐涂料的研制[J]. 装备环境工程,2006,3(2):17—22.  
[3] 张友寿,谢志强,王庆福,等. 铀的腐蚀与防腐蚀技术研究

[J]. 材料导报,2005,19(8):43.  
[4] 王帅波,尹衍升,刘涛,等. 超疏水膜改性  $\text{Fe}_3\text{Al}$  在海水中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报,2009,29(2):137—140.  
[5] 魏增江,田冬,肖成龙,等. 超疏水表面:从制备方法到功能应用[J]. 化工进展,2009,28(11):1965—1973.  
[6] FU X, HE X. Fabrication of Super-hydrophobic Surfaces on Aluminum Alloy Substrates[J]. Applied Surface Science, 2008,255:1776—1781.  
[7] HINTZE P E, CALLE L M. Electrochemical Properties and Corrosion Protection of Organosilane Self-assembled Monolayers on Aluminum 2024-T3[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51:1761—1766.  
[8] HE T, WANG Y, ZHANG Y. Super-hydrophobic Surface Treatment as Corrosion Protection for Aluminum in Seawater[J]. Corrosion Science, 2009,51:1757—1761.  
[9] MENINI R, GHALMI Z, FARZANEH M. Highly Resistant Icephobic Coatings on Aluminum Alloys[J]. Cold Regions Science and Technology, 2011,65:65—69.  
[10] SHIBUICHI S, YAMAMOTO T, ONDA T, et al. Super Water- and Oil-repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998,208:287—294.  
[11] REN S, YANG S, ZHAO Y. Nano-tribological Study on a Super-hydrophobic Film Formed on Rough Aluminum Substrates[J]. Acta Mechanica Sinica, 2004,20(2):159—164.  
[12] DEROSE J A, HOQUE E, BHUSHAN B, et al. Characterization of Perfluorodecanoate Self-assembled Monolayers on Aluminum and Comparison of Stability with Phosphonate and Siloxy Self-assembled Monolayers[J]. Surface Science, 2008, 602:1360—1367.  
[13] 董祥波,边捷,白秀娥. 一步溶液浸泡法制备超疏水铝[J]. 苏州大学学报,2010,30(4):41.  
[14] 戈晶晶,徐璧,蔡再生. 基于  $\text{SiO}_2$  及表征气凝胶的玻璃超疏水化改性[J]. 表面技术,2013,42(2):101—103.  
[15] 贺惠蓉,马养民,胡亚微,等. 溶胶凝胶法制备  $\text{TiO}_2$  薄膜及其润湿性研究[J]. 表面技术,2012,41(4):4—7.  
[16] LI Y S, WRIGHT P B, PURITT R, et al. Vibrational Spectroscopic Studies of Vinyltriethoxysilane Sol-gel and Its Coating[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2004,60:2759—2766.  
[17] 黄硕,吴仲岩,易辉,等. 疏水型自清洁涂料的制备与性能研究[J]. 表面技术,2012,41(1):106—108.  
[18] 王浩,王昌松,陈颖,等. PTFE-PPS 复合超疏水涂层的制备与表征[J]. 过程工程学报,2007,7(3):624—627.  
[19] 罗曼,关平,刘文汇,等. 几种饱和脂肪酸及其盐的拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(11):230—236.  
[20] MILOŠEV I, KOSEC T, BELE M. The Formation of Hydrophobic and Corrosion Resistant Surfaces on Copper and Bronze by Treatment in Myristic Acid[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2010,40:1317—1323.