

碳钢表面电镀 Ni-TiO₂ 镀层硬脂酸修饰 制备超疏水表面

钱晨, 王华

(大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116023)

摘 要: **目的** 在碳钢基体上制备超疏水表面, 提高碳钢的耐海水腐蚀性能。**方法** 采用恒电流沉积结合硬脂酸修饰的方法, 在碳钢表面制备超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层。通过扫描电子显微镜 (SEM)、EDS 能谱分析、傅里叶红外光谱仪 (FTIR)、X 射线衍射仪 (XRD), 对样品的形貌、化学组成及晶型结构进行分析。通过接触角测量仪、自清洁测试, 对试样的表面润湿性及自清洁性进行分析。利用电化学工作站测量样品的电化学阻抗谱和极化曲线, 从而对样品的耐蚀性进行评价。**结果** 制备的 Ni-TiO₂ 复合镀层呈球形微纳米粗糙结构。经硬脂酸修饰后, 接触角高达 160.99°, 具有良好的超疏水性和自清洁性能。制备的超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层在 3.5%NaCl 溶液中的自腐蚀电流密度为 2.42×10^{-8} A/cm², 腐蚀速率为 2.84×10^{-4} mm/a, 对裸碳钢的缓蚀效率为 99.41%, 具有优异的腐蚀保护作用。此外, 在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 60 天后, 超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层的电荷转移电阻 R_{ct} 变化很小, 镀层没有破损, 具有长期防腐性能。**结论** 在碳钢表面通过恒电流沉积结合硬脂酸修饰制备的超疏水表面, 能长期有效地提高碳钢对海水的耐腐蚀性能。

关键词: 电镀; Ni-TiO₂ 复合镀层; 超疏水; 硬脂酸; 自清洁; 防腐; 耐腐蚀

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)08-0165-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.08.022

Superhydrophobic Surface Prepared by Stearic Acid Modification of Ni-TiO₂ Coating on Carbon Steel Surface

QIAN Chen, WANG Hua

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare superhydrophobic coating and improve seawater corrosion resistance of carbon steel. Superhydrophobic Ni-TiO₂ composite coating was prepared on carbon steel by constant current electrodeposition and stearic acid modification. Morphology, composition and crystal structure of the prepared coating were analyzed with scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), Fourier-transform infrared spectrometer (FTIR) and X-ray diffractometer (XRD). Surface wettability and self-cleaning were evaluated by contact angle meter and self-cleaning test. Corrosion resistance of samples was evaluated by measuring the electrochemical impedance spectroscopy and polarization curve

收稿日期: 2018-11-23; 修订日期: 2019-06-28

Received: 2018-11-23; Revised: 2019-06-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51101025)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51101025)

作者简介: 钱晨 (1992—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。

Biography: QIAN Chen (1992—), Female, Master, Research focus: metal corrosion and protection.

通讯作者: 王华 (1974—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。邮箱: whcjl@126.com

Corresponding author: WANG Hua (1974—), Female, Ph. D., Associate professor, Research focus: metal corrosion and protection. E-mail: whcjl@126.com

with electrochemical workstation. The fabricated superhydrophobic Ni-TiO₂ composite coating had a spherical micro-nano roughness structure. After modification with stearic acid, the water contact angle was as high as 160.99°, which exhibited excellent superhydrophobicity and self-cleaning performance. The self-corrosion current density of the prepared superhydrophobic Ni-TiO₂ composite coating in 3.5% NaCl was 2.42×10^{-8} A/cm², the corrosion rate was 2.84×10^{-4} mm/a and the corrosion inhibition efficiency was 99.41%, which showed excellent corrosion protection effect. Furthermore, after immersion in 3.5% NaCl solution for 60 days, the charge transfer resistance R_{ct} of the superhydrophobic Ni-TiO₂ composite coating changed little without damage and had long-term corrosion resistance. The superhydrophobic Ni-TiO₂ composite coating is successfully prepared on carbon steel by constant current electrodeposition and stearic acid modification, which effectively improves the corrosion resistance of carbon steel to seawater for a long time.

KEY WORDS: electroplate; Ni-TiO₂ composite coating; superhydrophobic; stearic acid; self-cleaning; anticorrosion; corrosion resistance

碳钢因其原料丰富、冶炼简便、易于加工、价格低廉,且具有良好的工艺性能等优点,广泛应用于日常生活和工业生产中。然而碳钢的表面能较大,水滴容易在其表面铺展而引起腐蚀,严重影响产品的使用寿命,造成巨大的经济损失,因此在碳钢表面采取有效的防腐措施刻不容缓^[1]。近年来,超疏水表面因其独特的自清洁^[2]、疏水防污^[3]、减阻减摩^[4]等功能被广泛应用于金属腐蚀防护领域^[5]。超疏水技术旨在模仿自然界普遍存在的超疏水现象,例如荷叶上自由滚动的水珠现象^[6]。大量研究发现,荷叶的超疏水性主要由其表面存在微纳米结构的乳突和生物蜡物质决定^[7]。受此启发,科研工作者通过在疏水表面构建粗糙结构或者在粗糙表面利用低表面能物质修饰,来制备超疏水表面^[8]。利用液滴与超疏水表面微纳米结构之间留存的气垫,将液滴与基体隔离,从而保护基体不被腐蚀^[9-10]。现阶段,常见的超疏水表面制备方法包括刻蚀法^[11]、溶胶凝胶法^[12]、化学气相沉积^[13]以及电化学沉积^[14]等。

目前,围绕 Q235 碳钢表面超疏水涂层制备的报道较少。尽管有科研工作者通过刻蚀法与低表面能物质修饰^[15]、溶胶凝胶法^[16]在 Q235 钢表面成功制备了超疏水涂层,但是由于耐久性差,限制了其进一步应用。相比而言,电化学沉积具有成本低、制备方法简单、镀层可控性高等优点^[17],在超疏水涂层制备中备受青睐。因此,本文采用恒电流电化学沉积结合硬脂酸修饰的方法,在碳钢表面制备超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层,研究其镀层疏水性和耐蚀性之间的关系。

1 试验

1.1 超疏水镀层的制备

所用材料为:硫酸镍、氯化镍、硼酸、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、浓硫酸、硬脂酸、丙酮、无水乙醇、氯化钠,均为分析纯,由国药集团化学试剂有限公司提供;纳米二氧化钛(锐钛矿型 30 nm),杭州万景新材料有限公司;704 硅橡胶,溧阳市宏大胶业

有限公司。

基体为 Q235 低碳钢(10 mm×50 mm×1 mm),分别用 500 目和 800 目的金相砂纸反复打磨至表面光亮。再依次用丙酮、无水乙醇超声除油,去离子水冲洗后,氮气吹干。最后用 704 硅橡胶和透明胶带对 Q235 低碳钢进行封装,确保电镀面积为 1.5 cm²。

将 Q235 碳钢在 0.5 mol/L H₂SO₄ 中活化 20 s 后,用去离子水冲洗,迅速放入电镀液(250 g/L NiSO₄·6H₂O、40 g/L NiCl₂·6H₂O、40 g/L H₃BO₃、0.1 g/L SDBS、25 g/L 纳米 TiO₂, pH=3.5±0.1)中。电镀采用两电极体系,其中镍板作阳极,碳钢作阴极,两板间距 30 mm,且阴阳极面积比为 1:2。在 50 mA/cm² 的电流密度下电镀 30 min,电镀过程中,溶液温度保持在 40 °C 左右。电镀结束后,将试样用去离子水冲洗并吹干,浸泡在质量分数为 1.0% 的硬脂酸乙醇溶液中修饰 30 min。修饰结束后,将试样取出并在常温下用无水乙醇冲洗,然后置于 100 °C 恒温鼓风干燥箱中干燥 2 h,取出待用。用 CS 表示裸碳钢, Ni 表示纯镍镀层, NT 表示 Ni-TiO₂ 复合涂层, SNT 表示超疏水 Ni-TiO₂ 复合涂层。

1.2 样品表面表征

采用美国 FEI 公司 Quanta 450 型扫描电镜(SEM)观察镀层表面形貌,并用配套的能谱仪(EDS)检测样品表面化学成分。采用 NICOLET 6700 傅里叶红外光谱仪对样品进行红外光谱分析。采用日本岛津公司 6000 型 X 射线衍射仪(XRD)对纯镍镀层和 Ni-TiO₂ 复合镀层表面进行表征, 2θ 范围为 5°~80°,扫描速率为 4.0 (°)/min。采用 JC2000D1 型接触角测量仪测量样品表面静态接触角,测量水滴为 5 μL,在样品表面随机选取 3 个位置,取 3 个位置的平均值作为该样品的接触角。

1.3 电化学性能表征

采用三电极体系,以待测样品为工作电极, Pt 电极和饱和甘汞电极(SCE)分别为辅助电极和参比电极,腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液。用武汉科思特

CS310 型电化学工作站测量样品的极化曲线 (PC), 扫描电位区间为-0.3~+0.3 V, 扫描速率 1 mV/s。用上海辰华 CHI750E 型电化学工作站测试样品的电化学阻抗谱 (EIS), 在自腐蚀电位下测量, 自腐蚀电位稳定时长 30 min, 正弦波扰动电位幅值为 5 mV, 扫描频率 100 000~0.01 Hz。

2 结果及分析

2.1 扫描电镜分析

图 1 为不同样品表面的 SEM 图。图 1a 为纯镍镀

层, 由图可知, 纯镍镀层表面较为平整。当镀液中加入 TiO₂ 后, 相比于纯镍镀层, 复合镀层的表面粗糙度增加, 纳米球团簇组成了一个大的微米球, 且微米球周围有颗粒堆积 (图 1b、d), 主要是纳米 TiO₂ 与 Ni 共同沉积, 影响了 Ni 的成核。用硬脂酸修饰后, 镀层表面形貌变化不大 (图 1c、e)。

2.2 样品表面成分分析

图 2 为不同样品表面 EDS 图。由图可知, 相比于纯镍镀层, Ni-TiO₂ 复合镀层表面还主要有 Ti、O 元素分布, 其主要来源于复合镀液中的 TiO₂。根据

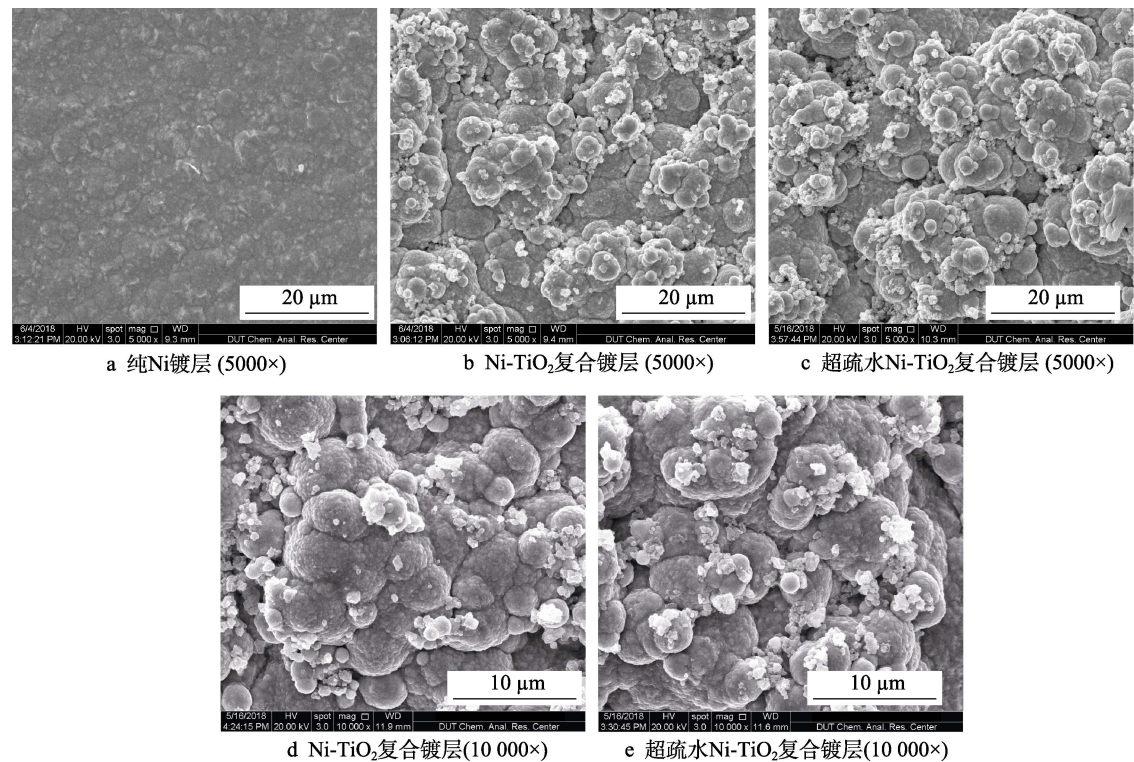


图 1 不同样品的 SEM 图

Fig.1 SEM images of different samples: a) pure Ni coating (5000×); b) Ni-TiO₂ composite coating (5000×); c) superhydrophobic Ni-TiO₂ composite coating (5000×); d) Ni-TiO₂ composite coating (10 000×); e) superhydrophobic Ni-TiO₂ composite coating (10 000×)

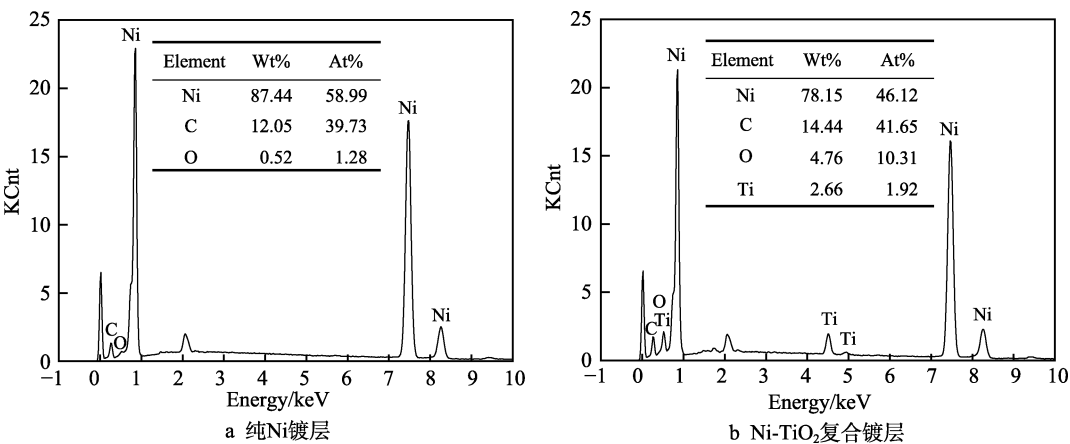


图 2 不同样品的 EDS 图

Fig.2 EDS images of different samples: a) pure Ni coating; b) Ni-TiO₂ composite coating

Guglielmi 吸附理论^[18], TiO_2 与 Ni 共沉积时, 分为两步: 第一步, 在低 pH 值的镀液中, 带正电荷的 TiO_2 迁移到达阴极, 并松散地吸附在阴极表面, 之后被溶液中的 Ni^{2+} 覆盖, 该过程属于物理吸附, 是可逆的。第二步, 吸附了 Ni^{2+} 后的 TiO_2 在电场力作用下向阴极移动, 当到达双电层内时, 由于静电引力增强, 形成依赖于电场的强吸附, 该过程不可逆。由于界面电场作用, 微粒被固定在阴极表面, 之后被不断沉积的金属镀层捕获, 永久嵌合在镀层中, 因此在阴极表面形成 Ni-TiO₂ 复合镀层。

2.3 红外光谱分析

图 3 为 Ni-TiO₂ 复合镀层、超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层和硬脂酸的红外光谱图。从图中可知, 经硬脂酸修饰后, 超疏水表面在波长为 2920 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 处有明显的吸收峰, 分别对应 $-\text{CH}_2$ 中 C—H 键的对称和不对称伸缩振动峰。 1704 cm^{-1} 对应硬脂酸分子中羧基 ($-\text{COOH}$) 的振动, 但是在超疏水表面, 该峰已经消失, 而在 1593 cm^{-1} 和 1460 cm^{-1} 处出现了特征峰, 他们对应着羧酸盐中羧酸根 ($-\text{COO}^-$) 的振动。超疏水表面出现的这两个特征峰可能是由于 Ni^{2+} 与 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-$ 结合引起羧基的不对称和对称伸缩振动峰的偏移产生的^[19]。因此推断超疏水表面存在硬脂酸镍 ($\text{Ni}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2$)。

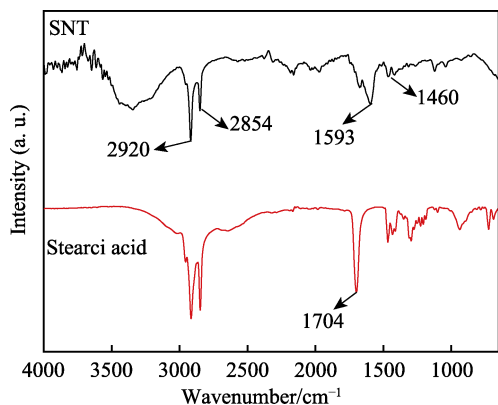


图 3 不同样品的 FTIR 图
Fig.3 FTIR spectra of different samples

2.4 镀层晶型分析

图 4 为纯镍镀层和 Ni-TiO₂ 复合镀层的 XRD 图。可以看出, 经过沉积, 纯镍镀层和 Ni-TiO₂ 复合镀层均生成了结晶态的 Ni, 在衍射角 (2θ) 为 44.5° 、 52.1° 、 76.4° 处出现了衍射峰, 分别对应 Ni(111)、(200)、(220) 面。其中纯镍镀层的 Ni 晶型主要沿着 (200) 面生长, Ni-TiO₂ 复合镀层中的 Ni 晶型主要沿着 (111) 面生长, 说明 TiO_2 的加入影响了 Ni 晶型的生长方向。此外, XRD 图中未见 TiO_2 的特征峰, 说明复合镀层中 TiO_2 的含量较少, 不足以产生可观察到的 X 射线衍射, 但从 EDS 分析可知, 复合镀层中必然存在 TiO_2 , 这与文献[20]的报道一致。

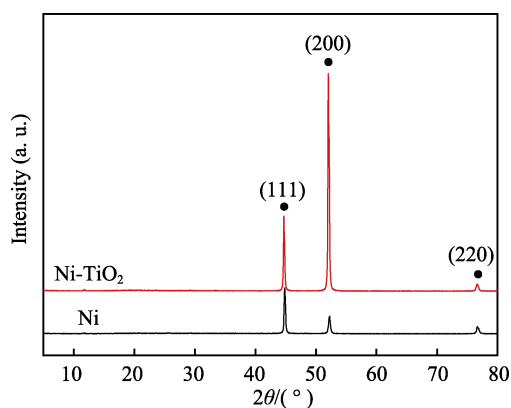
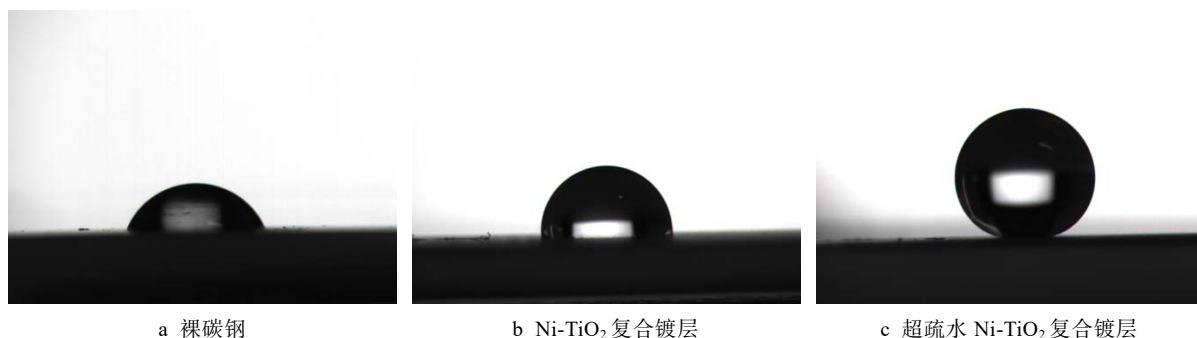


图 4 不同样品的 XRD 射图
Fig.4 XRD spectra of different samples

2.5 接触角分析

图 5 为不同样品表面的接触角图像。由图可知, 裸碳钢表面接触角为 68° , 呈亲水状态, 沉积 Ni-TiO₂ 后, 镀层表面呈现出微纳米结构, 接触角增加至 96.49° , 这与 Cassie-Baxter 模型一致。这是因为通过构造粗糙结构使液滴与镀层之间形成部分空气层, 减少了液滴与固体表面的接触, 进而提高材料表面的疏水性能^[21]。经硬脂酸修饰后, 镀层接触角达到了 160.99° , 这是因为在修饰过程中, 硬脂酸组装在复合镀层上, 使镀层的表面能进一步降低, 从而达到超疏水状态。



a 裸碳钢

b Ni-TiO₂ 复合镀层

c 超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层

图 5 不同样品表面的接触角图像

Fig.5 Images of contact angle on different samples: a) carbon steel; b) Ni-TiO₂ composite coating; c) superhydrophobic Ni-TiO₂ composite coating

2.6 自清洁性能分析

图 6 为不同样品的自清洁性能测试图片。首先固定待测试样, 使其与水平面形成一定的角度, 将去离子水分别滴到覆有绿色粉末(污染源)的样品上, 观察粉末与液滴滚落情况。可以看出, 裸碳钢和 Ni-TiO₂ 复合镀层上的液滴均粘附在材料表面, 而修饰后的 Ni-TiO₂ 复合镀层上的液滴即刻滚落, 并带走试样表面的绿色粉末, 这表明所制备的超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层具有良好的自清洁性能, 可以保护基体免受污染。

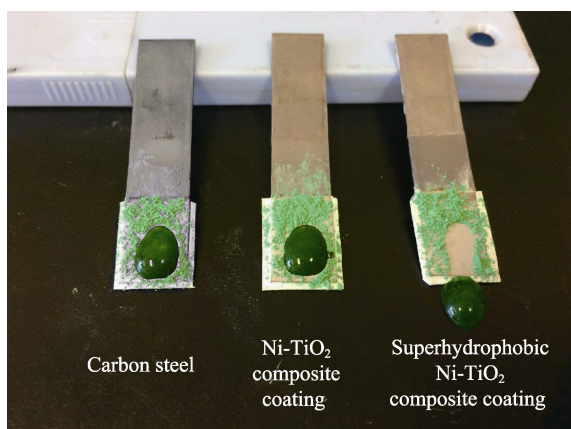


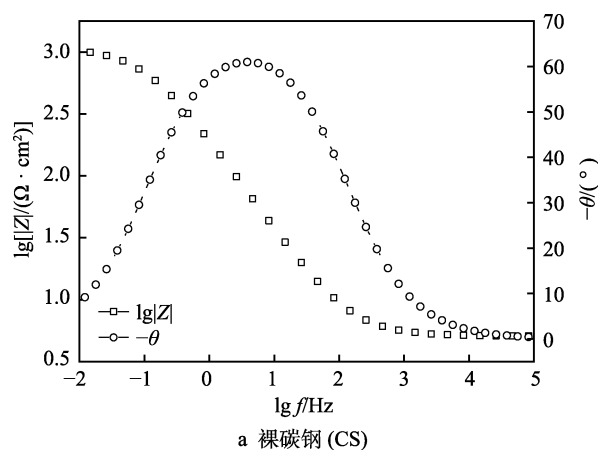
图 6 不同样品表面的自清洁测试
Fig.6 Self-cleaning tests of different samples

2.7 防腐蚀性能研究

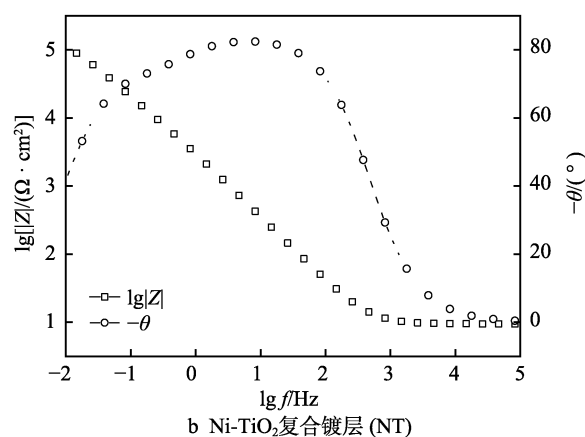
2.7.1 电化学阻抗谱分析

图 7 为不同样品在 3.5%NaCl 中浸泡 1 天的 Bode 图。可以看出, 超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层在 0.01 Hz 处的模值远大于碳钢和 Ni-TiO₂ 复合镀层。另外, 超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层的相位角较大, 且在较宽的频率区间 (0.1~100 Hz) 中基本保持不变。因此超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层具有最佳的耐蚀性。

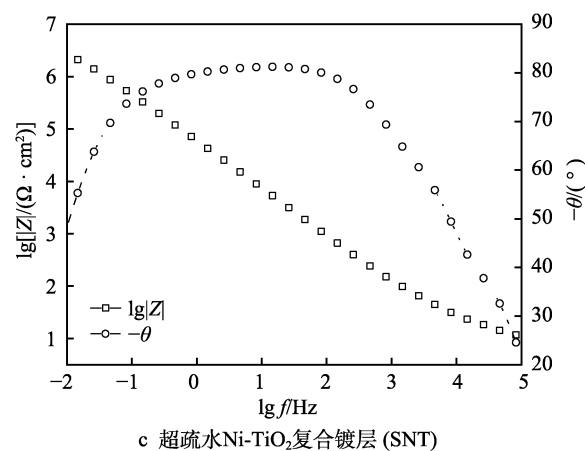
用 ZSimpWin 软件按照图 8 所示的等效电路对不同样品的交流阻抗进行拟合, 拟合结果如表 1 所示。其中, R_s 表示溶液电阻, R_{ct} 表示碳钢表面电荷转移电阻。由于碳钢表面实际上的电化学反应并不是一个理想的纯电容, 所以引入常相位角元件 Q_{dl} 代替理想



a 裸碳钢 (CS)

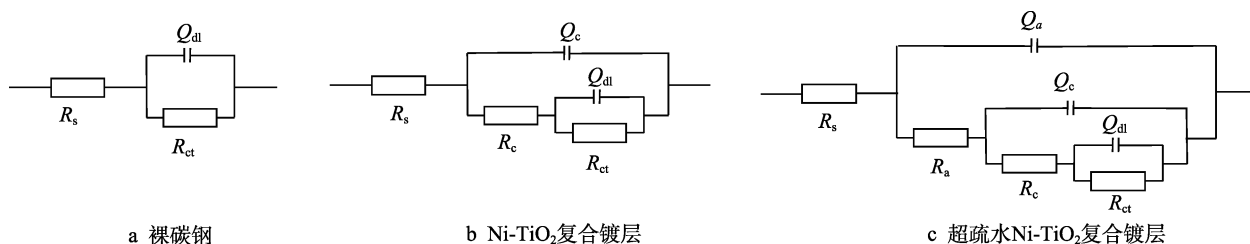


b Ni-TiO₂ 复合镀层 (NT)



c 超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层 (SNT)

图 7 不同样品在 3.5%NaCl 中浸泡 1 天的 Bode 图
Fig.7 Bode plots of different samples after immersion in 3.5% NaCl solution for 1 day: a) carbon steel; b) Ni-TiO₂ composite coating; c) superhydrophobic Ni-TiO₂ composite coating



a 裸碳钢

b Ni-TiO₂ 复合镀层

c 超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层

图 8 不同样品在 3.5%NaCl 中浸泡 1 天的等效电路图

Fig.8 Equivalent circuit plots of different samples after immersion in 3.5% NaCl solution for 1 day: a) carbon steel; b) Ni-TiO₂ composite coating; c) superhydrophobic Ni-TiO₂ composite coating

表 1 不同样品在 3.5%NaCl 中浸泡 1 天的等效电路拟合结果

Tab.1 Equivalent circuit fitting results of different samples after immersion in 3.5% NaCl solution for 1 day

Samples	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_a/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s})$	n	$R_a/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_c/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s})$	n	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s})$	n	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
CS	5.1	—	—	—	—	—	—	1.2×10^{-3}	0.76	1.1×10^3
NT	9.4	—	—	—	5.8×10^{-5}	0.94	2.9×10^4	2.7×10^{-5}	0.81	1.5×10^5
SNT	9.6	4.5×10^{-7}	0.98	26.7	5.7×10^{-7}	0.99	1.5×10^2	2.2×10^{-6}	0.84	5.2×10^6

纯电容^[22]。 R_c 和 Q_c 分别表示复合镀层电阻和电容， R_a 和 Q_a 分别表示超疏水层电阻和电容。从表 1 可以看出，沉积完 Ni-TiO₂ 后，电荷转移电阻 R_{ct} 增大了两个数量级。一方面，由于粗糙结构形成的部分空气层减少了液滴与碳钢表面的接触；另一方面，由于 Ni-TiO₂ 复合镀层作为屏蔽层沉积在碳钢表面，有效减少了腐蚀介质与碳钢基体的接触，致使碳钢发生腐蚀的阻力增大，即 R_{ct} 增大，表明复合镀层的耐蚀性有所提高。经过硬脂酸修饰后，形成的超疏水层降低了镀层表面能，使液滴与镀层之间形成了更多的空气层，进一步阻止了腐蚀介质进入基体，电荷转移电阻 R_{ct} 也进一步增大，最终提高了镀层的防腐蚀性能。

2.7.2 极化曲线分析

图 9 为不同样品在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 1 天后的 Tafel 极化曲线，拟合结果如表 2 所示。可以看出，裸碳钢、Ni-TiO₂ 复合镀层、超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层这三种材料的自腐蚀电流密度依次减小，自腐蚀电位依次正移，极化电阻依次增大，腐蚀速率依次减小，说明超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层对碳钢具有优异的防腐蚀保护作用。用 η_p 表示缓蚀效率，计算公式为：

$$\eta_p = \frac{J_{\text{corr}}^0 - J_{\text{corr}}}{J_{\text{corr}}^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中， J_{corr}^0 和 J_{corr} 分别表示裸碳钢和复合镀层的自腐蚀电流密度。经计算，超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层对裸碳钢的缓蚀效率为 99.41%。

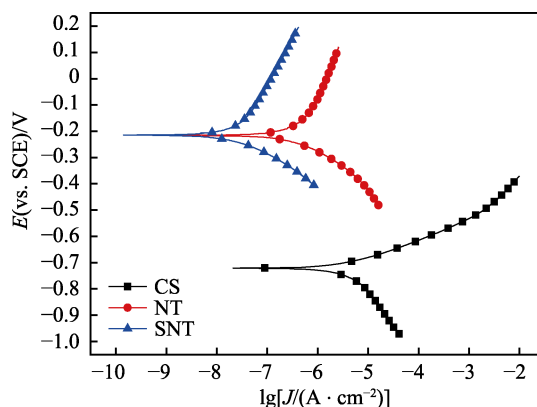


图 9 不同样品在 3.5%NaCl 溶液中浸泡一天的 Tafel 极化曲线

Fig.9 Polarization curves of different samples after immersion in 3.5% NaCl solution for 1 day

表 2 不同样品的 Tafel 极化曲线拟合结果

Tab.2 Tafel polarization curve fitting results of different samples

Samples	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{corr}/V	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_R/(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$	$\eta_p/\%$
CS	4.11×10^{-6}	-0.720	7.67×10^3	4.83×10^{-2}	—
NT	3.69×10^{-7}	-0.216	8.79×10^4	4.34×10^{-3}	91.07
SNT	2.42×10^{-8}	-0.213	1.25×10^6	2.84×10^{-4}	99.41

2.7.3 长期浸泡试验

图 10 为 Ni-TiO₂ 复合镀层和超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层在常温 (25 °C) 下于 3.5%NaCl 溶液中浸泡 60 天的 Bode 图。可以看出，Ni-TiO₂ 复合镀层在低频处的模值大幅度降低，可以明显地看出有两个时间常数存在，且其相位角与第一天相比明显下降，表明复合镀层的腐蚀加剧，这与 R_{ct} 随时间的减少一致。而超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层在浸泡过程中，硬脂酸自组装层脱落，这时如果继续用图 7c 三个时间常数的等效电路图进行拟合，拟合精度较差，因此采用图 7b 的等效电路图对其拟合，拟合结果如表 3 所示。相较于第一天，超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层的电荷转移电阻 R_{ct} 变化很小，由 $5.2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降为 $2.9 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，仍高出 Ni-TiO₂ 复合镀层浸泡第一天的阻抗 1 个数量级，高于浸泡 60 天的阻抗 2 个数量级，涂层发生腐

蚀的阻力依旧很大。因此该超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层对基体具有长期的腐蚀保护作用。

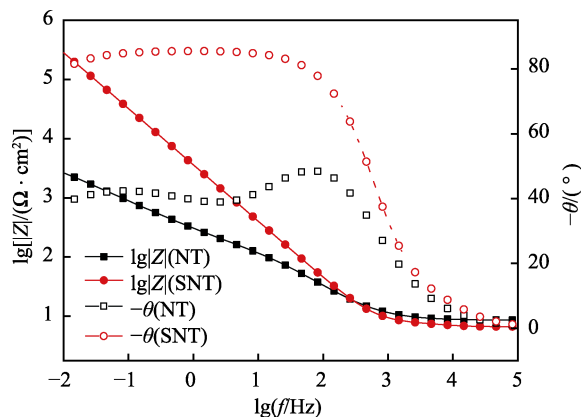
图 10 不同样品在 3.5%NaCl 中浸泡 60 天的 Bode 图
Fig.10 Bode plot of different samples after immersion in 3.5% NaCl solution for 60 days

表 3 不同样品在 3.5%NaCl 中浸泡 60 天的等效电路拟合结果
Tab.3 Equivalent circuit fitting results of different samples after immersion in 3.5% NaCl solution for 60 days

Samples	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_c/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s})$	n	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s})$	n	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
NT	8.6	2.1×10^{-4}	0.77	1.5×10^2	1.4×10^{-3}	0.53	1.2×10^4
SNT	6.7	1.7×10^{-5}	0.98	3.3	3.1×10^{-5}	0.93	2.9×10^6

3 结论

1) 利用低成本的电化学沉积结合硬脂酸修饰，在碳钢表面成功制备了超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层，其接触角高达 160.99°，表现出良好的超疏水性、自清洁性。

2) 制备的超疏水复合镀层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀速率为 2.84×10^{-4} mm/a，对裸碳钢的缓蚀效率为 99.41%，具有优异的耐蚀性。

3) 制备的超疏水 Ni-TiO₂ 复合镀层经过 60 天的浸泡，复合镀层的电荷转移电阻 R_{ct} 下降很慢，具有长期防腐蚀性能。

参考文献：

[1] WANG Y, JIANG Z, YAO Z. Preparation and properties of ceramic coating on Q235 carbon steel by plasma electrolytic oxidation[J]. Current applied physics, 2009, 9(5): 1067-1071.

[2] HUANG Z, GURNEY R S, WANG T, et al. Environmentally durable superhydrophobic surfaces with robust photocatalytic self-cleaning and self-healing properties prepared via versatile film deposition methods[J]. Journal of colloid and interface science, 2018, 527: 107-116.

[3] CAI C, SANG N, TENG S, et al. Superhydrophobic surface fabricated by spraying hydrophobic R974 nanoparticles and the drag reduction in water[J]. Surface and coatings technology, 2016, 307: 366-373.

[4] TUO Y, CHEN W, ZHANG H, et al. One-step hydrothermal method to fabricate drag reduction superhydrophobic surface on aluminum foil[J]. Applied surface science, 2018, 446: 230-235.

[5] YUAN R, LIU H, YU P, et al. Enhancement of adhesion, mechanical strength and anti-corrosion by multilayer superhydrophobic coating embedded electroactive PANI/CNF nanocomposite[J]. Journal of polymer research, 2018, 25(7): 151.

[6] JIANG T, GUO Z, LIU W. Biomimetic superoleophobic surfaces: Focusing on their fabrication and applications[J]. Journal of materials chemistry A, 2015, 3(5): 1811-1827.

[7] SUN T, FENG L, GAO X, et al. Bioinspired surfaces with special wettability[J]. Accounts of chemical research, 2005, 38(8): 644-652.

[8] FENG X J, JIANG L. Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces[J]. Advanced materials, 2006, 18(23): 3063-3078.

[9] MOHAMED A M A, ABDULLAH A M, YOUNAN N A. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review[J]. Arabian journal of chemistry, 2015, 8(6): 749-765.

[10] LIU T, CHEN S, CHENG S, et al. Corrosion behavior of super-hydrophobic surface on copper in seawater[J]. Electrochimica acta, 2007, 52(28): 8003-8007.

[11] KUMAR A, GOGOI B. Development of durable self-cleaning superhydrophobic coatings for aluminium surfaces via chemical etching method[J]. Tribology international, 2018, 122: 114-118.

[12] YANG M, LIU W, JIANG C, et al. Fabrication of superhydrophobic cotton fabric with fluorinated TiO₂ sol by a green and one-step sol-gel process[J]. Carbohydrate polymers, 2018, 197: 75-82.

[13] THONGROM S, TIRAWANICHAKUL Y, MUNSIT N, et al. One-step microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MW-PECVD) for transparent superhydrophobic surface[J]. IOP conference series: Materials science and engineering, 2018, 311: 12015.

[14] TAN J. Simple fabrication of superhydrophobic nickel surface on steel substrate via electrodeposition[J]. International journal of electrochemical science, 2017, 12(1): 40-49.

[15] 张方铭, 曾志翔, 王刚, 等. Q235 钢超疏水表面制备及耐蚀性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(6): 617-623.

ZHANG Fang-ming, ZENG Zhi-xiang, WANG Gang, et al. Fabrication and anti-corrosion performance of superhydrophobic surface film on Q235 steel substrate[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2016, 36(6): 617-623.

[16] YE Y, LIU Z, LIU W, et al. Superhydrophobic oligoaniline-containing electroactive silica coating as pre-process coating for corrosion protection of carbon steel[J]. Chemical engineering journal, 2018, 348: 940-951.

[17] 赵国辰. 一步电镀镍复合纳米层改善低碳钢表面性能及相关技术的拓展研究[D]. 上海: 上海大学, 2016.

ZHAO Guo-chen. One step electroplating of nickel-based nanocomposite coatings for improving the surface properties of mild steel and the application of corresponding technique[D]. Shanghai: Shanghai University, 2016.

[18] 冯秋元, 李廷举, 金俊泽. 复合电镀机理研究及最新进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(3): 559-564.

FENG Qiu-yuan, LI Ting-ju, JIN Jun-ze. Research on the mechanism of composite electroplating and its latest progress[J]. Rare metal materials and engineering, 2007, 36(3): 559-564.

[19] NG W F, WONG M H, CHENG F T. Stearic acid coating on magnesium for enhancing corrosion resistance in Hanks' solution[J]. Surface and coatings technology, 2010, 204(11): 1823-1830.

[20] 刘建军. Ni-纳米 TiO₂ 复合电镀层的制备与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2006.

LIU Jian-jun. Study on the preparation and properties of Ni-nano-TiO₂ electrodeposited coating[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006.

[21] FENG X J, JIANG L. Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces[J]. Advanced materials, 2006, 18(23): 3063-3078.

[22] SUN W, WANG L, WU T, et al. Inhibiting the corrosion-promotion activity of graphene[J]. Chemistry of materials. 2015, 27(7): 2367-2373.