

AH32 钢表面等离子喷涂制备疏水涂层 及其耐腐蚀性能研究

康红伟¹, 陈东旭¹, 王亚男¹, 周艳文¹, 吕哲¹, 高鹏²

(1. 辽宁科技大学 材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051,

2. 海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室, 辽宁 鞍山 114051)

摘要: **目的** 提高 AH32 海洋用钢表面的疏水性及耐蚀性, 并给出最佳性能的喷涂涂层成分。**方法** 采用大气等离子喷涂技术, 在 AH32 钢表面制备了三种不同成分的涂层。利用微量进样器结合半球法测量了涂层的接触角, 并利用 Qwen-Wendt 公式对涂层的表面能进行了计算, 利用扫描电子显微镜观察涂层的表面形貌, 利用表面粗糙度仪测量涂层的表面粗糙度, 利用冲刷实验及电化学工作站测量了不同涂层的耐蚀性能, 并讨论了不同涂层的疏水机制及相应的腐蚀机理。**结果** 等离子喷涂涂层显著改善了 AH32 钢的疏水性能。相比而言, 等离子喷涂 Co 基涂层及等离子喷涂 Ni 基涂层与水的静态接触角达到了 130°以上, 均具有较好的疏水效果。三种涂层均明显改善 AH32 钢的耐海水冲刷腐蚀能力, 其中 AH32 钢基体腐蚀 30 d 后的失重为 $1.68 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$, 等离子喷涂 Ni 基涂层的腐蚀失重最小, 约为 $4.2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ 。极化曲线测试结果也表明, 三种涂层的自腐蚀电位较基体提高了 300 mV 左右, 并且腐蚀电流密度较基体降低了 1 个数量级以上, 另外 Co 基涂层的腐蚀电流密度高于 Ni 基涂层的腐蚀电流密度, 因此 Co 基涂层在腐蚀过程中表面会产生较多的羟基基团, 导致其与水的静态接触角降低, 最终导致其疏水性能下降。**结论** 等离子喷涂 Ni 基涂层的疏水性能最好, 腐蚀速率最小, 耐冲刷腐蚀性能最佳, 与基体相比, 其腐蚀失重减小了 $1.26 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$ 。

关键词: AH32 钢; 等离子喷涂; 疏水涂层; 耐蚀性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)04-0104-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.04.013

Study on Corrosion Resistance of Hydrophobic Coating Prepared on AH32 Steel by Plasma Spraying

KANG Hong-wei¹, CHEN Dong-xu¹, WANG Ya-nan¹, ZHOU Yan-wen¹, LYU Zhe¹, GAO Peng²

(1. School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology, Anshan 114051, China;

收稿日期: 2019-06-27; 修订日期: 2019-10-28

Received: 2019-06-27; Revised: 2019-10-28

基金项目: 辽宁省自然科学基金 (20180510001); 辽宁科技大学人才计划 (2018RC03); 辽宁省教育厅项目 (SKLMEA-USTL (201709), SKLMEA-USTLN (201909)); 辽宁科技大学创新团队项目 (2017TD01)

Fund: Supported by the Liaoning Provincial Natural Science Foundation (20180510001), Liaoning University of Science and Technology Talent Program (2018RC03), Liaoning Provincial Department of Education Project (SKLMEA-USTL (201709), SKLMEA-USTLN (201909)) and Innovation Team Project of University of Science and Technology Liaoning (2017TD01)

作者简介: 康红伟 (1996—), 女, 硕士研究生, 从事海洋工程用钢防污耐蚀涂层制备及研究。

Biography: KANG Hong-wei (1996—), Female, Master, Research focus: anti-fouling and anti-corrosion coating on marine engineering steels.

通讯作者: 陈东旭 (1984—), 男, 博士, 讲师, 主要从事表面工程技术相关研究。邮箱: dxchen11b@alum.imr.ac.cn

Corresponding author: CHEN Dong-xu (1984—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: surface engineering related research. E-mail: dxchen11b@alum.imr.ac.cn

引文格式: 康红伟, 陈东旭, 王亚男, 等. AH32 钢表面等离子喷涂制备疏水涂层及其耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(4): 104-112.
KANG Hong-wei, CHEN Dong-xu, WANG Ya-nan, et al. Study on corrosion resistance of hydrophobic coating prepared on AH32 steel by plasma spraying[J]. Surface technology, 2020, 49(4): 104-112.

2.State Key Laboratory of Metal Materials for Marine Equipment and Their Applications, Anshan 114051, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the hydrophobic and corrosion resistance of AH32 marine steel and give the excellent composition of the coating with the best performance. Atmospheric plasma spraying was used to prepare three kinds of coatings with different compositions on the surface of AH32 steel. The contact angles of the coatings were measured by microsyringe with the method of hemisphere. The surface energy of the coatings were calculated using the Qwen-Wendt formula. The surface morphologies of the coatings were observed by the scanning electron microscope. The surface roughnesses of the coatings were measured by surface roughness meter. The corrosion resistances of different coatings were measured by the electrochemical workstation. The corresponding mechanisms of hydrophobic and corrosion of different coatings were also discussed. The results show that the hydrophobic properties of AH32 steel with coatings prepared by plasma spraying were improved significantly. In contrast, the static contact angle of Co-based coating and Ni-based coating with water were more than 130° and both coatings have excellent hydrophobic effect. Moreover, the seawater erosion resistances of AH32 steel with three coatings were improved significantly. The corrosion weight loss of AH32 steel substrate is about $1.68 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$, and the corrosion weight loss of the Ni-based coating is the smallest, about $4.2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$. The polarization curve test results also show that the self-corrosion potential of the three coatings is about 300 mV higher than the substrate, and the corrosion current density is more than one order of magnitude lower than that of the substrate. In addition, the corrosion current density of the Co-based coating is higher than that of the Ni-based coating. Hydroxyl groups produced by Co-based coating corrosion process lead to the decrease of the static contact angle between Co-based coating and water and hydrophobic performance degradation of Co-based coating. Therefore, the plasma spraying Ni-based coating has the excellent hydrophobic, the smallest corrosion rate and the excellent erosion-corrosion resistance. Compared with that of the matrix, the corrosion weight loss of the plasma spraying Ni-based coating was reduced by $1.26 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$.

KEY WORDS: AH32 steel; plasma spraying; hydrophobic coating; corrosion resistance

在自然界中,很多动物或植物表面都具有“自清洁”功能,典型的如荷叶表面,水滴在荷叶表面呈现出接近球形的形状,并可在荷叶表面自由滚动,将表面污物带走,这种具有“自清洁”性能的表面一般被称为超疏水表面。基于这种“自清洁”效应,利用仿生技术在不同材料表面制备超疏水膜,成为了近年的热点研究方向之一^[1-2]。研究发现^[3-13],超疏水表面主要受表面结构及表面自由能控制。在一定程度上增加表面粗糙度及降低表面自由能,均可提高材料表面的疏水性能。目前,制备疏水表面的研究主要集中在基体表面微/纳复合结构的构造或用低表面能物质修饰基体表面^[11-18]。Tom 等^[15]用飞秒激光脉冲照射硅晶片,在其表面构造出锥形微米级尖峰阵列,然后用一层氟代烷基硅烷涂覆粗糙表面,水静态接触角高达 160° 。Jafari 等^[16]利用阳极氧化法在铝合金表面上制备形成“鸟巢状”的微纳米结构的涂层,然后用在涂层上溅射四氟乙烯,涂层与水静态接触角高达 165° ,且接触角滞后仅约为 3° 。Latthe 等^[17]采用溶胶-凝胶法,以甲基三乙氧基硅烷作为疏水剂,在玻璃表面制备出多孔的二氧化硅薄膜,其水静态接触角最高可达 160° 。然而,这些方法大多制备过程繁杂、可控制度低、成本较高并且疏水效果持续时间较短。因此,为了满足实际生产的需求,亟需研究出操作简单、成本低廉并且适用于大规模工业生产的疏水表面制备技术^[18]。热喷涂技术由于喷涂效率高,成本低廉,涂层结构致密且成

分均匀,因而受到广泛关注。由于热喷涂制备涂层的组织形貌可控,可喷涂生长出具有微纳米浮突结构的涂层,并可在涂层中添加适当的低表面能元素,以达到疏水的目的。因此,利用热喷涂技术在材料表面制备超疏水耐蚀涂层是行之有效的手段之一。然而,目前关于热喷涂涂层的研究主要集中在涂层机械性能及力学性能等方面,关于涂层疏水性能及耐蚀性能的相关研究较少。因此,研究海洋装备(结构)用金属材料表面热喷涂涂层的疏水及耐蚀机制,是给出优化的涂层制备工艺的前提,对提高金属材料在海洋环境中的服役寿命具有重大意义。本工作主要利用热喷涂技术,对材料表面进行不同成分涂层的制备。通过改变材料表面与腐蚀介质的浸润性,从根源上解决材料的腐蚀问题。表面喷涂涂层可在保障材料自身服役性能的同时,提高其耐腐蚀能力,可以减少甚至不需要再进行进一步的防腐处理,最终实现提高生产效率并且节约成本的目的。通过本工作的开展,可为材料海水腐蚀防护技术提供有力依据,并可为超疏水涂层的制备提供技术支撑。

综上所述,本文以 AH32 钢为研究对象,利用等离子喷涂技术在其表面分别制备 Co 基、Ni 基和 TiO_2 三种不同成分的涂层。利用扫描电镜表征涂层的微观组织及形貌。利用接触角的测量和表面能的计算,探究涂层的疏水性能。利用失重法探究涂层在海水中的耐冲刷腐蚀能力,利用电化学工作站测量不同涂层的

腐蚀行为,并讨论相关的耐蚀机理及疏水机制。

1 实验

1.1 材料

实验材料选用鞍山钢铁公司生产的 AH32 船板用钢,具体化学成分见表 1。试样从 AH32 钢板上切割并加工成尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm 的薄片。使用金相砂纸将试样依次打磨至 2000#,然后用金相研磨膏抛光至镜面,再依次用丙酮、无水乙醇进行超声清洗,最后取出吹干并放入干燥皿中备用。

表 1 AH32 船板用钢主要化学成分

Tab.1 Chemical compositions of AH32 ship plate steel used in the present work

wt. %

C	Mn	Al	Si	P	S	Nb	V	Fe
0.18	0.70~1.60	0.015	0.1~0.5	0.04	0.04	0.015~0.05	0.3~0.1	Bal.

表 2 涂层制备工艺

Tab.2 Preparing process of coatings

Parameter	Current /A	Voltage /V	Spray distance/cm	Amount of powder/(L·min ⁻¹)
TiO ₂	600	75	8	40
Co/Ni	550	60	10	30

1.3 接触角测量

本实验选用上海安亭微量进样器厂制造的微量进样器对涂层的静态接触角进行测量。室温下,用微量进样器注射 10 μL 的蒸馏水滴在涂层表面的 3 个不同位置,短时间内用数码相机对水滴进行拍照。拍照后用半球法计算涂层表面与水的接触角,取 3 个位置测量结果的平均值为最终接触角的测量结果。半球法计算接触角原理见公式(1)及图 1,其中 r 为水滴底面圆半径, h 为水滴高度, θ 为接触角。

$$\sin \theta = \frac{2hr}{h^2 + r^2} \quad (1)$$

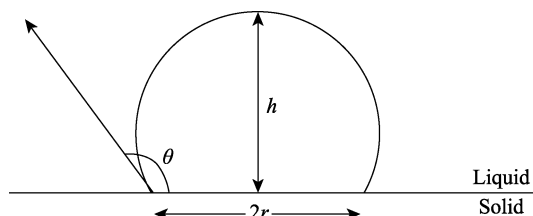


图 1 半球法计算接触角示意图

Fig.1 Diagram of calculating contact angle by hemispheric method

1.4 自由能的计算

Fowkes 认为物体的总表面自由能 γ 由两种分量组成^[19-20],即:

1.2 涂层制备与表征

本实验涂层材料选用欧瑞康公司生产的商用化粉末 TiO₂ 陶瓷粉末(编号 Metco 6231A、粒度为-105~+32 μm)、Co 基自熔性合金粉末(编号 Amdry 9951,粒度为-38~+5.5 μm)、Ni 基合金自熔性粉末(编号 Amdry 962,粒度为-106~+53 μm),采用大气等离子喷涂工艺制备涂层,具体工艺见表 2。涂层制备后采用德国蔡司公司生产的 Zeiss-SIGMA HD 型场发射扫描电子显微镜对涂层的表面形貌进行观察,采用触针式表面粗糙度仪对涂层的表面粗糙度进行检测,每种涂层取 3 个不同位置测量,取其平均值为最终粗糙度结果。

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2)$$

式中: γ^d 、 γ^p 分别为 γ 的色散部分和极性部分。

在 Fowkes 基础上,Qwens 和 Wendt 推导出半经验方程:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_l = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (3)$$

式中: θ 为接触角,角标 s 代表固体,角标 l 代表润湿试剂。

式(3)中液体表面张力 γ_l 及其 γ_l^d 、 γ_l^p 可从文献中查得。因此,利用式(3)和 γ_l 、 γ_l^d 、 γ_l^p 都已知的两种液体试剂,便可测得涂层的表面张力 γ_s 、色散部分 γ_s^d 及极性部分 γ_s^p ,最终计算出涂层的表面自由能。本实验所有液体润湿试剂分别为蒸馏水和乙二醇,相关物理参数如表 3 所示^[20-21]。

表 3 标准液体的物理参数^[20-21]

Tab.3 Physical parameters of standard liquid^[20-21]

Reagent	γ_l^d /(mN·m ⁻¹)	γ_l^p /(mN·m ⁻¹)	γ_l /(mN·m ⁻¹)
Distilled water	21.6	51.0	72.6
Ethylene glycol	29	19	48

1.5 耐蚀性能测试

利用自行设计的冲刷腐蚀实验装置在 35 ℃ 的模拟海水中进行冲刷腐蚀实验,主要由 SiO₂ 容器、温控系统、循环系统组成,实验装置示意图如图 2 所示。

容器中加入人工海水,具体成分(质量分数)为:3.8%NaCl, 0.44%CaCl₂, 0.07%MgCl₂, H₂O 余量。四组试样中,每组分别取 3 个平行试样,使用电子天平称量并记录数据。除被测量面外,试样其余各面用绝缘漆密封,待绝缘漆晾干。打开加热装置,待溶液温度升至 35 ℃ 时,将试样悬挂于试样杆上,保持试

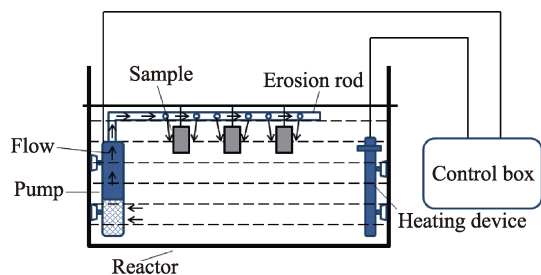


图 2 冲刷腐蚀实验设备示意图

Fig.2 Schematic diagram of erosion-corrosion equipment used in this experiment

样处于溶液中同一深度。最后打开水泵使溶液以一定角度和流速冲刷试样表面。每 36 h 更换一次溶液, 共计进行 30 d 的冲刷实验。冲刷腐蚀后, 按照 GB/T 16545—2015 中关于钢的化学清洗方法, 对冲刷腐蚀后的试样进行清洗, 时间为 10 min, 温度为 25 °C, 去掉腐蚀产物后的试样放入丙酮中并进行超声波清洗, 以清除试样表面的耐腐蚀油漆, 后放入无水乙醇中进行超声波清洗, 取出烘干后称量, 并记录数据。

此外, 采用上海辰华公司生产的 CHI760e 电化学工作站对基体和涂层在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线进行测量。采用三电极体系: 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极。进行极化曲线测试时, 动电位扫描范围为 -200~400 mV (相对于开路电位),

扫描速率为 1.6 mV/s。

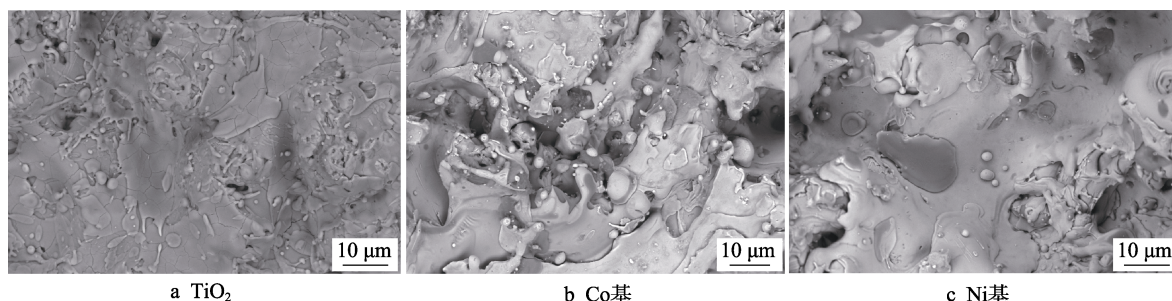
2 结果与讨论

2.1 表面形貌及粗糙度

研究表明, 材料的疏水性能主要取决于其表面结构及成分, 其中表面结构占主导^[19-24]。一方面, 具有微纳米浮突结构的表面一般都具有良好的疏水性; 另一方面, 低表面能的材料也具有一定的疏水能力^[25-27]。因此, 可以通过对涂层表面形貌及粗糙度的表征来解释不同涂层与水的接触角的差异。

图 3 为不同涂层表面形貌扫描电镜图片。从图 3 中可以看出, TiO₂ 涂层的表面形貌与 Co 基涂层及 Ni 基涂层的表面形貌相比有明显差异。TiO₂ 涂层表面较为平整致密, 并没有大量的凸起及孔隙出现 (图 3a)。然而, Co 基涂层及 Ni 基涂层表面凹凸不平, 并且在其表面存在较多的粒状凸起及孔隙。

进一步, 利用触针式表面粗糙度仪, 对三种涂层的表面粗糙度进行测量, 测量结果如图 4 所示。从结果可以看出, 三种涂层的表面粗糙度较均匀, 但不同成分的喷涂涂层表面粗糙度有明显差异。等离子喷涂 TiO₂ 涂层的表面粗糙度最低, 为 6.9643 μm; 而等离子喷涂 Co 基和 Ni 基涂层的表面粗糙度相对较大, 分

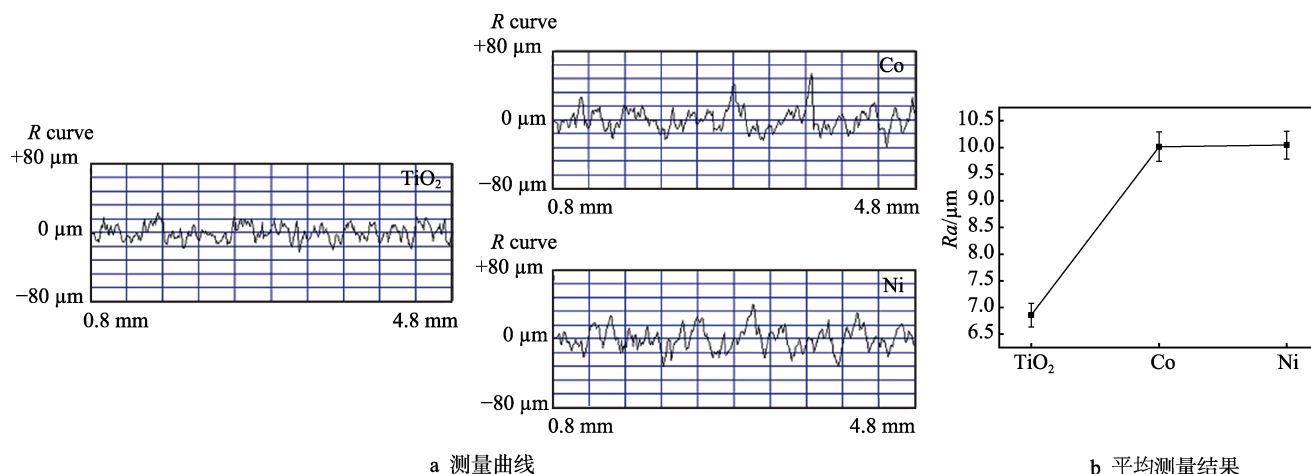
a TiO₂

b Co基

c Ni基

图 3 不同涂层的表面形貌扫描电镜图片

Fig.3 Scanning electron microscopy image of different coatings



a 测量曲线

b 平均测量结果

图 4 不同涂层的表面粗糙度结果

Fig.4 Surface roughness results of different coatings: a) measuring curves, b) average measuring results

别为 $9.9049\ \mu\text{m}$ 和 $9.9048\ \mu\text{m}$ 。由此可见, Co 基和 Ni 基涂层具有较大的表面粗糙度和其表面有较多球状颗粒分布有关。

涂层的疏水性能和涂层表面的微结构密切相关。图 3 和图 4 的结果表明, 三种涂层的表面粗糙度存在明显差异, 然而表面粗糙度和疏水性能并没有直接的关系, 表面粗糙度主要对涂层的微结构产生影响。因此, 进一步利用扫描电镜对三种涂层的微结构进行了

观察。图 5 为不同涂层微结构扫描电镜图片。从图 5 中可以发现, 在高倍数放大情况下, TiO_2 涂层表面依然较平整光滑。然而, 与 TiO_2 涂层相比, Ni 基涂层和 Co 基涂层表面存在较多微米级别的球状颗粒, 这些球状颗粒分布在涂层表面, 其之间形成了大量的微/纳米尺寸的孔隙, 这些凸起及孔隙的存在, 会改善涂层的疏水性能。因此, 需进一步对三种涂层与水的静态接触角进行测量。

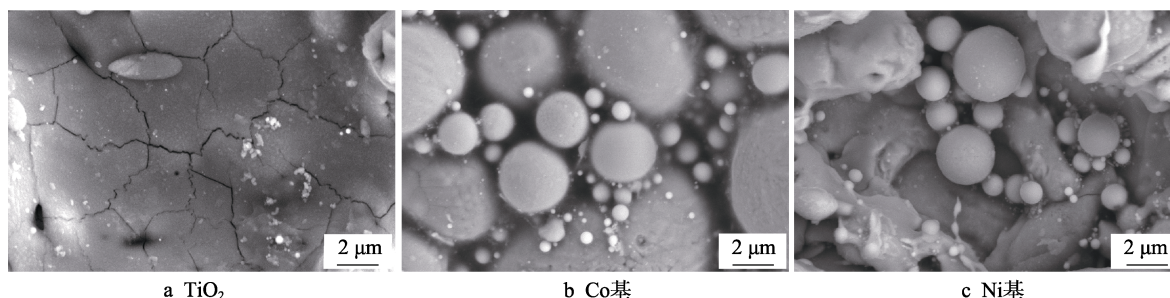


图 5 不同涂层微结构扫描电镜图片

Fig.5 Scanning electron microscopy image of micro-structure of different coatings

2.2 涂层疏水性能

图 6 为不同涂层与水的静态接触角测量结果。从图 6 中可以看出, AH32 基体及 TiO_2 涂层与水的接触角均小于 90° , 没有表现出疏水性能。然而, Ni 基涂层和 Co 基涂层与水的接触角均可达到 130° 以上, 表现出良好的疏水性能。

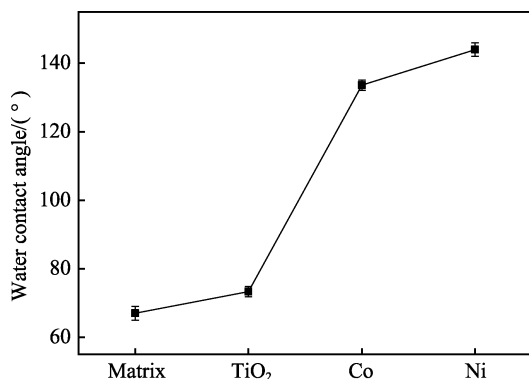


图 6 不同涂层与水的静态接触角结果

Fig.6 Static contact angle results with water of the different coatings

结合表面形貌结果及表面粗糙度测试结果分析认为: 等离子喷涂 TiO_2 涂层形貌较平整, 无微纳浮突结构, 粗糙度较小, 其与水的接触角较小; 等离子喷涂 Co 基涂层及 Ni 基涂层形貌凹凸不平, 有微/纳浮突结构, 粗糙度较大, 因此与水的接触角也较大, 而表现出疏水特性。上述结果说明, 涂层表面的疏水性很大程度上取决于其表面是否具有微/纳浮突结构^[25-27], 以及合适的粗糙度。研究发现, 固体表面的浸润性由自身表面能和表面粗糙度决定, 对于疏水表面, 表面能越低, 表面越粗糙, 其疏水性能越好^[22-27]。

Ni 基涂层和 Co 基涂层的组织结构较 TiO_2 涂层的组织结构更加粗糙, 且其表面上都有较多微/纳级孔隙及突起, 当液体接触这种涂层表面时, 这些细小突起间的空隙和表面上的孔隙被空气占据, 此时空气柱对水滴有一个向上的支持力, 即有一个“托举”的效果, 因此水滴无法进入, 此时水滴只与突起顶端接触, 所以表现为疏水的特性。

2.3 表面自由能的计算

由于接触角的大小与材料的微观几何结构和表面化学成分有关, 而通过表面形貌及图 4 粗糙度的结果发现, 等离子喷涂 Co 基涂层和 Ni 基涂层的形貌及粗糙度差异较小, 即微观几何结构差异较小, 而实际测量出的接触角却有较大的差异, 因此可以认为二者接触角的差异主要来源于表面化学成分的影响。根据 Qwen-Wendt 公式计算得到的不同涂层及基体的表面自由能, 如表 4 所示。

表 4 不同涂层的接触角测量结果及表面自由能计算结果
Tab.4 Measurement results of contact angle and calculation results of surface energy of different coatings

Sample	$\theta_{\text{water}}/^\circ$	$\theta_{\text{ethylene glycol}}/^\circ$	$\gamma_s^d/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma_s^p/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma_s/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
Matrix	75	50	20.25	11.89	32.14
TiO_2	65	43	15.68	19.45	35.13
Co	134	107	16	0.94	16.94
Ni	144	120	9.36	0.96	10.32

结合接触角及表面能结果, 绘制出三种涂层及基体的接触角与表面自由能曲线图, 如图 7 所示。由图 7 可以看出, 涂层表面自由能与接触角整体上成负相

关趋势,接触角越大,对应的表面自由能越小^[28-30]。此外,比较等离子喷涂 Co 基涂层和 Ni 基涂层的表面自由能可以发现,等离子喷涂 Ni 基涂层的表面自由能明显小于 Co 基涂层的表面自由能。因此,在表面粗糙度差别不大的情况下,具有更低表面自由能的 Ni 基涂层相比 Co 基涂层,其疏水性更高。研究指出,表面自由能的高低与表面悬挂键的数量相关,涂层的表面悬挂键数量越少,表面能越低^[31-33]。因为 Co 基涂层和 Ni 基涂层均为金属基涂层,其键合方式以金属键为主,所以两种涂层自身形成的悬挂键的疏水性能应该相差不大。然而,通过图 7 接触角及表面能的结果发现,Co 基涂层和 Ni 基涂层的疏水性能差异较大。造成此差异的原因可能与两种涂层表面形成的亲/疏水基团相关。综上所述可知,与溶液接触后,相比于 Ni 基涂层,Co 基涂层表面更容易形成较多的亲水基团(如羟基)^[35],从而降低了 Co 基涂层的疏水能力。因此,为了探究成分对涂层疏水性能的影响机制,需要对涂层在溶液中的腐蚀行为做进一步检测。

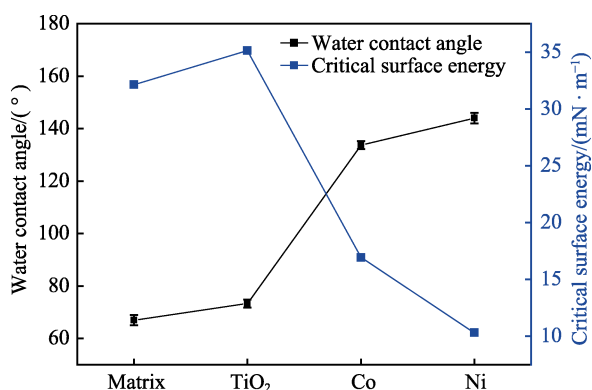


图 7 不同涂层与水的接触角和表面自由能结果
Fig.7 Contact angle with water and surface energy results of different coatings

2.4 耐腐蚀性能

材料表面的疏水性能对其腐蚀行为有显著影响。疏水性能越好,材料越不容易被腐蚀介质浸润,电化学腐蚀过程中离子及电子的传输受阻,从而降低了腐蚀速率。另外,金属腐蚀过程中阴极反应一般会产生 OH⁻,如果 OH⁻被束缚在涂层表面,其就会聚集形成亲水的羟基基团。根据接触角及表面自由能的结果可知,Co 基涂层和 Ni 基涂层表面的亲水基团有较大差别。因此,需进一步对涂层的耐蚀性能进行研究,以便制备出优异的疏水且耐蚀的涂层,并且为揭示不同涂层亲/疏水基团的数量及疏水差异的原因提供理论依据。

鉴于此,本工作又分别对三种不同涂层及基体在模拟海水环境中进行 30 d 的冲刷腐蚀实验,其平均失重结果如图 8 所示。从平均腐蚀失重结果可以看出,AH32 钢基体的腐蚀失重最大,约为 $1.68 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$ 。然而,经等离子喷涂制备涂层后,AH32 钢腐蚀失重

明显降低,耐冲刷腐蚀性能明显提高。对比三种涂层,等离子喷涂 TiO₂ 涂层试样的腐蚀失重最大,约为 $9.6 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$;等离子喷涂 Ni 基涂层试样的腐蚀失重最小,约为 $4.2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ 。

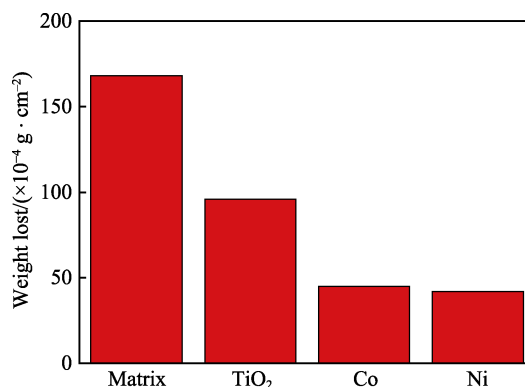


图 8 不同涂层在模拟海水中的冲刷腐蚀失重结果
Fig.8 Weight loss results of different coatings in simulated seawater

图 9 为三种涂层及基体在不同时间段的腐蚀形貌图。从图 9 中可以发现,经 1 d 的冲刷腐蚀后,样品表面基本没有腐蚀产物生成;经 15 d 冲刷腐蚀后,基体表面已完全被腐蚀产物覆盖,TiO₂ 涂层表面有大量腐蚀产物,但 Co 基涂层和 Ni 基涂层表面腐蚀产物较少;经 30 d 冲刷腐蚀后,基体及 TiO₂ 涂层均生成大量的腐蚀产物,整个试样已被腐蚀产物完全覆盖。而 Co 基涂层和 Ni 基涂层表面虽然也生成较多的腐蚀产物,但相对于基体和 TiO₂ 涂层较少,并没有完全覆盖试样表面。腐蚀形貌结果与腐蚀失重结果相对应,进一步说明了涂层耐冲刷腐蚀的规律。

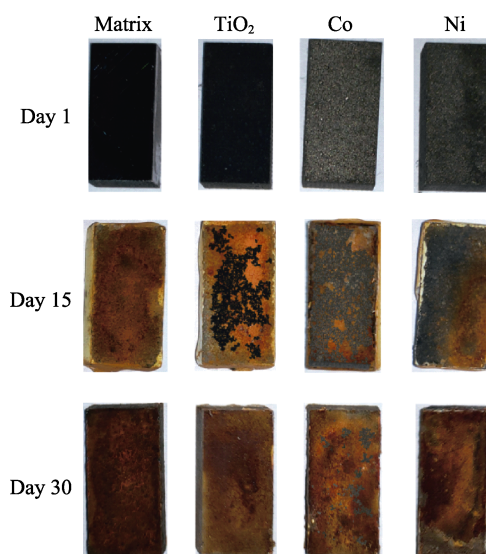


图 9 不同涂层及基体在不同时间段的腐蚀形貌图
Fig.9 Corrosion morphology image of different coatings and substrate

与表 4 中涂层的接触角测量结果相比较,涂层的接触角越大,其耐冲刷腐蚀性能越好,特别是具有疏

水效果的等离子喷涂 Ni 基和 Co 基涂层。有研究指出^[27], 固体表面的疏水性可以提高其防腐蚀性能, 这与固体表面上的孔隙和突起间的空隙被空气占据有很大关系, 当空气柱阻碍液滴浸润时, 同时也阻碍了腐蚀液与表面的部分接触, 从而在一定程度上抑制了腐蚀的进行。

图 10 为喷涂涂层和基体在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线测量结果, 从图 10 中可以看出, 三种涂层的自腐蚀电位均明显高于基体的自腐蚀电位, 说明等离子喷涂制备涂层后, AH32 钢的耐腐蚀性能得到显著提高。表 5 为不同涂层与基体在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线拟合结果。对比三种涂层的极化曲线拟合结果发现, Co 基和 Ni 基涂层的自腐蚀电位明显高于 TiO_2 涂层的自腐蚀电位, 且两种涂层的腐蚀电流密度也明显小于 TiO_2 涂层的腐蚀电流密度。极化曲线测试结果与疏水性结果趋势一致, 进一步证明了疏水性能对涂层腐蚀行为有显著影响。疏水性能越好, 涂层的耐蚀性能越高。此外, 还可以发现, 虽然 Co 基涂层的自腐蚀电位最高, 但是其腐蚀电流密度要高于 Ni 基涂层, 腐蚀过程中 Co 基涂层比 Ni 基涂层的腐蚀速率更高。

综合上述结果, 当涂层表面粗糙度基本相同的情况下, 涂层的疏水性能主要受表面自由能影响, 而表面自由能主要和涂层表面的亲/疏水基团相关。图 11 为成分对涂层疏水性能影响机制示意图。由极化曲线结果可知, Co 基涂层的腐蚀速率最大, 根据阴极反应方程式 $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$, 在腐蚀过程中阴极反应产生的 OH^- 最多, OH^- 属于亲水基团, 所以 OH^- 的聚集会使水滴更容易浸润涂层表面^[36-39]。然而, 由于喷涂涂层具有特殊的微纳米浮突结构, 致使涂层表面

产生的 OH^- 向本体溶液迁移速率减慢, 过多的 OH^- 会在涂层表面聚集, 形成具有悬挂键的亲水羟基基团, 水分子在驱动力的作用下更容易与羟基基团中的悬挂键键合, 使涂层表面吸附水分子的能力增加, 最终导致与水的静态接触角降低, 疏水性能下降。

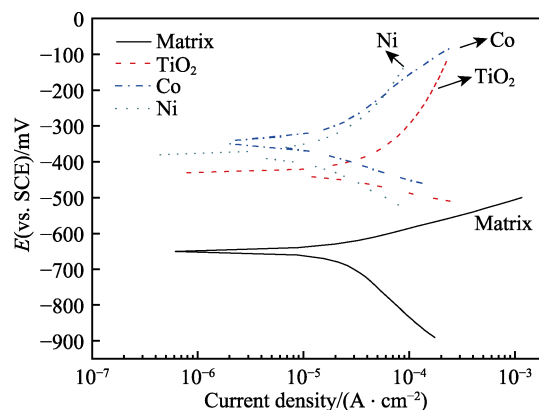


图 10 不同涂层与基体在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线结果

Fig.10 Polarization curve results of different coatings and matrix s in 3.5 wt.% NaCl solution

表 5 不同涂层与基体在 3.5%NaCl 溶液中极化曲线拟合结果

Tab.5 Fitting results of polarization curve of different coatings and matrix in 3.5wt.%NaCl solution

Sample	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	Relative corrosion rate
Matrix	-648.8	12.96	1
TiO_2	-432.2	4.147	0.31
Co	-341.3	2.329	0.18
Ni	-370.7	1.699	0.13

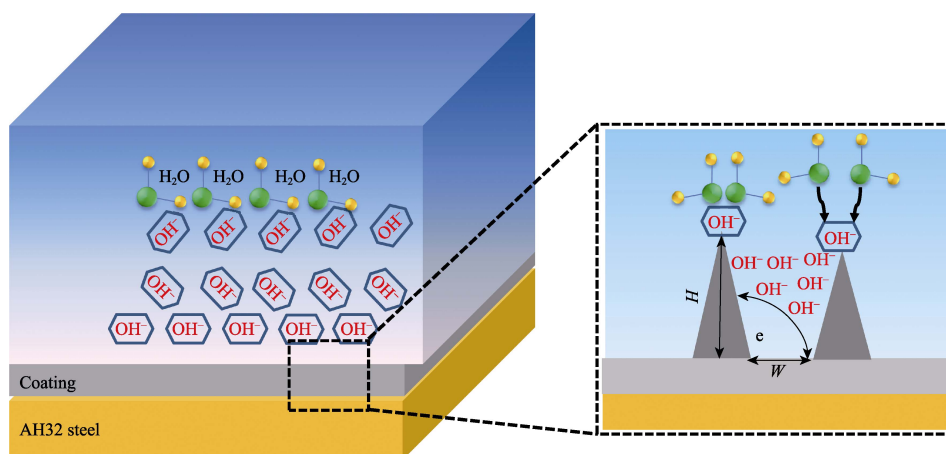


图 11 成分对涂层疏水性能的影响机制示意图

Fig.11 Schematic diagram of the influence mechanism of the composition on the hydrophobic of the coating

3 结论

1) 等离子喷涂 Co 基、Ni 基涂层明显改善了 AH32 钢的疏水性能, 其中等离子喷涂 Co 基涂层的

接触角达到 134° , 等离子喷涂 Ni 基涂层的接触角达到 144° 。

2) 等离子喷涂 Ni 基涂层的疏水性能最好, 腐蚀速率最小, 耐冲刷腐蚀性能最佳, 与基体相比, 其腐

蚀失重率减小了 $1.26 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$ 。

3) 三种涂层的自腐蚀电位较基体提高了 300 mV 左右, 并且腐蚀电流密度较基体降低了 1 个数量级以上。另外, Co 基涂层的腐蚀电流密度高于 Ni 基涂层的腐蚀电流密度, Co 基涂层腐蚀过程中表面会产生较多的羟基基团, 导致其与水的静态接触角降低, 最终导致其疏水性能下降。

参考文献:

- [1] XI Jin-ming, FENG Li, JIANG Lei. A general approach for fabrication of superhydrophobic and superamphiphobic surfaces[J]. Applied physics letters, 2008, 92(5): 053102.
- [2] LATTHE S S, GURAV A B, MARUTI C S, et al. Recent progress in preparation of superhydrophobic surfaces: A Review[J]. Journal of surface engineered material and advanced technology, 2012, 2(2): 76-94.
- [3] ERBIL H Y, DEMIREL A L, AVCI Y, et al. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface[J]. Science, 2003, 299(5611): 1377-1380.
- [4] PENG Chao-yi, CHEN Zhu-yang, TIWARI M K. All-organic superhydrophobic coatings with mechanochemical robustness and liquid impalement resistance[J]. Nature materials, 2018, 17(4): 355-360.
- [5] 王庆军, 陈庆民. 超疏水表面的制备技术及其应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2): 6-10.
WANG Qing-jun, CHEN Qing-min. Recent research advances in manufacturing super hydrophobic membrane and applications[J]. Polymer materials science and engineering, 2005, 21(2): 6-10.
- [6] 赵宁, 卢晓英, 张晓艳, 等. 超疏水表面的研究进展[J]. 化学进展, 2007, 19(6): 860-871.
ZHAO Ning, LU Xiao-ying, ZHANG Xiao-yan, et al. Progress in superhydrophobic surfaces[J]. Progeress in chemistry, 2005, 21(2): 6-10.
- [7] SARKAR D K, FARZANEH M, PAYNTER R W. Wetting and superhydrophobic properties of PECVD grown hydrocarbon and fluorinated-hydrocarbon coatings[J]. Applied surface science, 2010, 256(11): 3698-3701.
- [8] FENG Xin-jian, JIANG Lei. Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces[J]. Advanced materials, 2006, 18(23): 3063-3078.
- [9] BLOSSEY, RALF. Self-cleaning surfaces-virtual realities [J]. Nature materials, 2003, 2: 301-306.
- [10] DARMANIN T, GIVENCHY E T, AMIGONI S, et al. Superhydrophobic surfaces by electrochemical processes [J]. Advanced materials, 2013, 25(10): 1378-1394.
- [11] MOZAMMEL M, KHAJEH M, LLKHECHI N N. Effect of surface roughness of 316 L stainless steel substrate on the morphological and super-hydrophobic property of TiO_2 thin films coatings[J]. Silicon, 2018, 10(6): 2603-2607.
- [12] SAIDI W, HFAYEDH N, MEGRICHE A, et al. Hydrophilic/hydrophobic and optical properties of B_2O_3 doped TiO_2 sol-gel thin films: Effect of B_2O_3 content, film thickness and surface roughness[J]. Materials chemistry and physics, 2018, 215: 31-39.
- [13] HASHMZADEH M, RAEISSI K, ASHRAFIZADCH F, et al. Effect of ammonium chloride on microstructure, super-hydrophobicity and corrosion resistance of nickel coatings[J]. Surface and coatings technology, 2015, 283: 318-328.
- [14] CELIA E, DARMANIN T, GIVENCHY E T, et al. Recent advances in designing superhydrophobic surfaces[J]. Journal of colloid and interface science, 2013, 402: 1-18.
- [15] LEE H J, MICHELSEN S. Preparation of a superhydrophobic rough surface[J]. Journal of polymer science part B: Polymer physics, 2007, 45(3): 253-261.
- [16] YOSHIMITSU Z, NAKAJIMA A, WATANABE T, et al. Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets[J]. Langmuir, 2002, 18(15): 5818-5822.
- [17] SU B, TIANG Y, JIANG L. Bio-inspired interfaces with super-wettability: From materials to chemistry[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(6): 1727-48.
- [18] MAEZTU J D, RIVERO P J, BERLANGA C, et al. Effect of graphene oxide and fluorinated polymeric chains incorporated in a multilayered sol-gel nanocoating for the design of corrosion resistant and hydrophobic surfaces[J]. Applied surface science, 2017, 419: 138-149.
- [19] EDUOK U, SZPUNAR J. Bioinspired and hydrophobic alkyl-silanized protective polymer coating for Mg alloy [J]. Progress in natural science: Materials international, 2018, 28(3): 100-108.
- [20] YANG Z, LIU X, TIAN Y. Hybrid laser ablation and chemical modification for fast fabrication of bio-inspired super-hydrophobic surface with excellent self-cleaning, stability and corrosion resistance[J]. Journal of bionic engineering, 2019, 16(1): 13-26.
- [21] ZHAO Ning, XU Jian, XIE Qiong-dan, et al. Fabrication of biomimetic superhydrophobic coating with a micro-nano-binary structure[J]. Macromolecular rapid communications, 2005, 26(13): 1075-1080.
- [22] BALDACCHINI T, CAREY J E, ZHOU M, et al. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser[J]. Langmuir, 2006, 22(11): 4917-4919.
- [23] JAFARI R, MENINI R, FARZANEH M. Superhydrophobic and icephobic surfaces prepared by RF-sputtered polytetrafluoroethylene coatings[J]. Applied surface science, 2010, 257(5): 1540-1543.
- [24] LATTHE S S, IMAI H, GANESAN V, et al. Porous superhydrophobic silica films by sol-gel process[J]. Microporous and mesoporous materials, 2010, 130(1-3): 115-121.
- [25] 萧以德, 付志勇, 朱鹏, 等. 热喷涂锌-铝合金涂层对钢结构防护性能研究[J]. 热喷涂技术, 2010, 2(2): 19-25.

- XIAO Yi-de, FU Zhi-yong, ZHU Peng, et al. Study on corrosion resistance of spray Zn85Al alloy coating for steel construction[J]. Thermal spray technology, 2010, 2(2): 19-25.
- [26] 刘永明, 施健宇, 鹿芹芹, 等. 基于杨氏方程的固体表面能计算研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(6): 123-129.
- LIU Yong-ming, SHI Jian-yu, LU Qin-qin, et al. Research progress on calculation of solid surface tension based on Young's equation[J]. Materials review, 2013, 27(6): 123-129.
- [27] 刘海龙. 抗菌改性聚硅氧烷低表面能涂层材料的制备与性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- LIU Hai-long. Preparation and performance of polysiloxane coating material modified by antibacterial groups[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [28] 李国禄, 李楠楠, 王海斗. 不同喷涂工艺制备的 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层表面自由能与冲蚀磨损性能研究[J]. 机械工程学报, 2016, 52(10): 59-66.
- LI Guo-lu, LI Nan-nan, WANG Hai-dou. Research on surface free energy and erosion wear property of Al_2O_3 -13% TiO_2 coatings prepared by different spraying processes [J]. Journal of mechanical engineering, 2016, 52(10): 59-66.
- [29] RAZAVI S M, Oh J, SETT S, et al. Superhydrophobic surfaces made from naturally derived hydrophobic materials[J]. Sustainable chemistry & engineering, 2017, 5(12): 11362-11370.
- [30] SELIM M S, SHENASHEN M A, ELMARAKBI A, et al. Synthesis of ultrahydrophobic and thermally stable inorganic-organic nanocomposites for self-cleaning foul release coatings[J]. Chemical engineering journal, 2017, 320: 653-666.
- [31] 王景明, 王轲, 郑咏梅, 等. 荷叶表面纳米结构与浸润性的关系[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(8): 1596-1599.
- WANG Jing-ming, WANG Ke, ZHENG Yong-mei, et al. Effects of chemical composition and nano-structures on the wetting behaviour of lotus leaves[J]. Chemical journal of Chinese universities, 2010, 31(8): 1596-1599.
- [32] WANG Peng, ZHANG Dun, QIU Ri. Liquid/solid contact mode of super-hydrophobic film in aqueous solution and its effect on corrosion resistance[J]. Corrosion science, 2012, 54: 77-84.
- [33] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 基础科学, 2005, 23(2): 4-8.
- JIANG Lei. Super-Hydrophobic nanoscale interface materials: From natural to artificial[J]. Basic science, 2005, 23(2): 4-8.
- [34] AZIMIRAD R, SAFA S. Electrospun polystyrene fibres on TiO_2 nanostructured film to enhance the hydrophobicity and corrosion resistance of stainless steel substrates[J]. Indian academy of science, 2016, 86(3): 653-660.
- [35] LI X M, DAVID R, MERCEDES C C. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces [J]. Chemical society reviews, 2007, 36(8): 1350-1368.
- [36] 李晶, 李红, 杜峰, 等. 喷砂-电镀刷制备疏水耐腐蚀复合结构[J]. 中国科学, 2017, 62(12): 1307-1314.
- LI Jing, LI Hong, DU Feng, et al. Fabricated composite structure with hydrophobicity and anti-corrosion by sand-blasting and electro-brush plating[J]. Science China, 2017, 62(12): 1307-1314.
- [37] WANG M, WANG W, HE B L, et al. Corrosion behavior of hydrophobic titanium oxide film pre-treated in hydrogen peroxide solution[J]. Materials and corrosion, 2011, 62(4): 320-325.
- [38] OKOSHI M, AWAIHARA Y, YAMASHITA T, et al. F_2 -laser-induced micro/nanostructuring and surface modification of iron thin film to realize hydrophobic and corrosion resistant[J]. Japanese journal of applied physics, 2014, 53(11): 112701.
- [39] SYED J A, TANG S, MENG X. Super-hydrophobic multilayer coatings with layer number tuned swapping in surface wettability and redox catalytic anti-corrosion application[J]. Scientific reports, 2017, 7(1): 4403.

(上接第 103 页)

- [26] CHEN H, ZHOU X M, DING C X. Investigation of the thermomechanical properties of a plasma-sprayed nanostructured zirconia coating[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(9): 1449-1455.
- [27] RAUF A, YU Q, JIN L, et al. Microstructure and thermal properties of nanostructured lanthana-doped yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings by air plasma spraying[J]. Scripta materialia, 2012, 66: 109-112.
- [28] CARPIO P, SALVADOR M D, BENAVENTE R, et al. Impact of feedstock nature on thermal conductivity of YSZ thermal barrier coatings obtained by plasma spraying[J]. Journal of ceramic science and technology, 2016, 7(3): 307-312.
- [29] TAILOR S, SINGH M, DOUB A V. Synthesis and characterization of yttria-stabilized zirconia (YSZ) nano-clusters for thermal barrier coatings (TBCs) applications[J]. Journal of cluster science, 2016, 27(4): 1-11.
- [30] JAMALI H, MOZAFARINIA R, SHOJA-RAZAVI R, et al. Comparison of hot corrosion behaviors of plasma-sprayed nanostructured and conventional YSZ thermal barrier coatings exposure to molten vanadium pentoxide and sodium sulfate[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(2): 485-492.
- [31] 周飞飞, 刘敏, 邓春明, 等. 等离子喷涂用纳米结构 T' 相 8YSZ 球形喂料及应用展望[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 37-42.
- ZHOU F F, LIU M, DENG C M, et al. Nanostructured T' phase 8YSZ spherical feedstocks for plasma spraying and application prospects[J]. Surface technology, 2019, 48(1): 37-42.