

具有超疏水表面的白铜在 3.5%NaCl 溶液中的电化学反应 *

徐群杰^{1,2)} 邓先钦^{1,2)} 潘红涛^{1,2)} 云虹^{1,2)}

- 1) 上海电力学院能源与环境工程学院上海高校电力腐蚀控制与应用电化学重点实验室, 上海 200090
2) 上海电力学院能源与环境工程学院上海热交换系统节能工程技术研究中心, 上海 200090

摘要 通过化学刻蚀法和自组装技术, 构建了白铜的超疏水表面. 利用接触角测试和电化学分析技术探讨了制备工艺对疏水膜性能的影响. 对不同刻蚀条件下制备的超疏水表面的电化学测试结果进行比较, 结果表明: 合适的表面粗糙结构是制备具有优良耐蚀性能的超疏水膜的关键. 接触角测量和电化学测试结果表明: 构建的白铜基超疏水表面的接触角可达 152.8°, 该超疏水膜能够大幅提高白铜在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性能, 缓蚀效率达到 96.1%.

关键词 白铜, 超疏水膜, 化学刻蚀, 自组装, 耐蚀性

中图分类号 TF777.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2012)01-0094-05

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF B30 Cu-Ni ALLOY WITH SUPER-HYDROPHOBIC SURFACE IN 3.5%NaCl SOLUTION

XU Qunjie^{1,2)}, DENG Xianqin^{1,2)}, PAN Hongtao^{1,2)}, YUN Hong^{1,2)}

- 1) Key Laboratory of Shanghai Colleges and Universities for Corrosion Control in Electric Power System and Applied Electrochemistry, Institute of Energy and Environment Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090
2) Shanghai Engineering Research Center of Energy-Saving in Heat Exchange Systems, Institute of Energy and Environment Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090

Correspondent: XU Qunjie, professor, Tel: (021)65430410-247, E-mail: xuqunjie@shiep.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.21003089)

Manuscript received 2011-07-22, in revised form 2011-12-05

ABSTRACT Super-hydrophobic surface has been considered a new and promising anti-corrosion technology, recently. A super-hydrophobic film has been fabricated on Cu-Ni alloy (B30) substrates by chemical etching and self-assembly. The effects of etching process and self-assembly technology on the property of filmed B30 had been investigated by means of contact angle measurement and electrochemical test. The results show that suitable surface roughness played a vital role in preparing super-hydrophobic surface with excellent corrosion resistance in comparison with the electrochemical test results of different hydrophobic B30 surface. Moreover, the results indicated that the corrosion resistance of B30 in 3.5%NaCl solution could greatly improved by the super-hydrophobic surface (contact angle 152.8°), and the inhibition efficiency reached 96.1%.

KEY WORDS Cu-Ni alloy, super-hydrophobic film, chemical etching, self-assembly, corrosion resistance

Cu-Ni 合金 (白铜)B30 具有优良的耐海水腐蚀性能,

被广泛应用于舰船、海水淡化处理设备及滨海发电厂等海洋设施中的海水热交换系统^[1]. 但在实海环境中, 白铜 B30 作为热交换系统管路材料, 其失效的事故也时有发生^[2]. 一般常用缓蚀剂抑制 Cu 及铜合金的腐蚀问题^[3], 但是大部分的缓蚀剂存在一定的毒性, 对环境会造成一定的污染^[4]. 超疏水膜是近年来研发的一种环境友好型的金属表面处理技术. 研究^[5]表明, 超疏水膜是非常有前景

* 国家自然科学基金资助项目 21003089

收到初稿日期: 2011-07-22, 收到修改稿日期: 2011-12-05

作者简介: 徐群杰, 男, 1969 年生, 教授, 博士

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00470

的金属表面防护方法, 是一种最有潜力的可替代磷化及铬酸钝化的金属表面预处理方法. 超疏水表面处理技术已经在不锈钢^[6], Cu^[7], 镁合金^[8], Al^[9]等多种金属的防腐蚀领域有过报道, 取得了较好的防腐蚀效果. 但是, 将超疏水表面处理技术作为白铜的一种防腐蚀方法还未见报道. 本文利用化学刻蚀法和自组装技术, 制备了白铜基超疏水膜, 并对其在 3.5%NaCl 溶液中的电化学行为进行了研究.

1 实验方法

实验所用白铜 B30 的主要化学成分(质量分数, %)为: Cu 70, Ni 30. 分别将 1.5, 3, 4.5, 6 和 7.5 g 的 FeCl₃ 溶于 30 mL 去离子水中, 再加入 35%—37%(质量分数, 下同)的盐酸 100 μ L, 制成浓度分别为 4.8%, 9%, 13%, 16.7% 和 20% 的 FeCl₃ 盐酸溶液, 硬脂酸溶液用无水乙醇配制. 将尺寸为 70 mm \times 10 mm \times 2 mm 的白铜片和 10 mm \times 10 mm 的白铜电极经金相砂纸打磨光亮后, 在丙酮溶液中用超声波清洗 5 min, 清洗后再依次用乙醇、去离子水冲洗, 吹干. 然后将白铜浸入刻蚀液中, 刻蚀一定时间, 反应在室温下进行. 刻蚀后的白铜经去离子水冲洗干净后, 吹干, 将其放入预先配置好的硬脂酸的乙醇溶液中, 在温度为 35 $^{\circ}$ C 的恒温水浴锅中浸泡 24 h 后取出, 先用乙醇冲洗, 再经去离子水冲洗, 放入烘箱中, 干燥后取出备用.

利用德国 K100-MK2 型全能张力测试仪测量水滴在超疏水表面的接触角, 同时利用 JC2000C 型接触角测量仪表征水滴在白铜表面稳定存在的形态.

交流阻抗测试和极化曲线的测量都在三电极体系中完成, 工作电极为已构建疏水膜的白铜电极, 辅助电极和参比电极分别为 Pt 电极和饱和甘汞电极(SCE). 电化学测试采用美国 PARC 公司 M273 恒电位仪和 Model 1025 型锁相放大器. 交流阻抗使用 M273 恒电位仪测量, 其系统频率范围为 100 kHz—0.05 Hz, 交流激励信号峰值为 5 mV; 极化曲线扫描范围 -0.15 — 0.15 V (*vs* OCP), 扫描速度为 1 mV/s.

2 实验结果与讨论

2.1 刻蚀工艺对疏水膜性能的影响

研究认为, 构建表面粗糙度是制备超疏水表面的关键, 一般构建表面粗糙度的方法有: 化学刻蚀法^[10,11]、气相沉积法^[12,13]、阳极氧化法^[14,15]和溶胶-凝胶法^[16,17]等. 本文先通过化学刻蚀法, 在白铜表面构建了一定的粗糙度, 然后经 0.1 mol/L 硬脂酸溶液自组装 24 h 后, 制备了具有耐蚀性能的白铜基疏水膜, 并分析了刻蚀时间、浓度与膜层的润湿性和耐蚀性的关系.

2.1.1 刻蚀时间 图 1 是经过 20% 的 FeCl₃ 盐酸溶液刻蚀不同时间后, 再经 0.1 mol/L 硬脂酸溶液自组装 24 h 后, 制备的具有超疏水表面的白铜电极在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 图和极化曲线. 从图 1a 中可以看出,

随着刻蚀时间的延长, 白铜电极阻抗明显增大, 但当刻蚀时间超过 60 min 后, 电极阻抗却呈下降趋势. 表 1 列出了由图 1b 得出的腐蚀电位 E_{corr} , 腐蚀电流密度 i_{corr} , 缓蚀效率 η 以及各疏水性表面的接触角. 结合图 1b 和表 1 可以看出, 随着刻蚀时间的延长, 腐蚀电位有小幅度的正移, 而腐蚀电流密度大幅度降低. 但刻蚀时间超过 45 min 后, 腐蚀电位负移, 而且腐蚀电流密度略有增大. 可见, 合适的刻蚀时间有利于在基体表面形成具有优良耐蚀性能

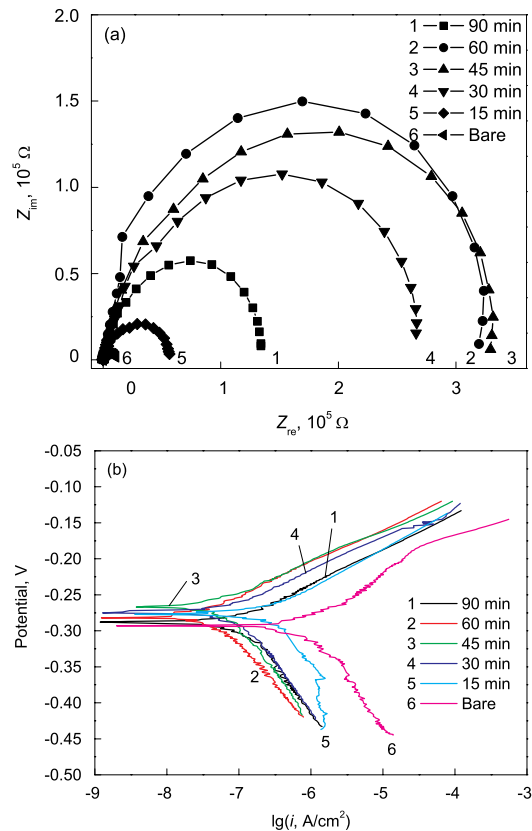


图 1 不同刻蚀时间下具有疏水性表面的白铜在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 图和极化曲线

Fig.1 Nyquist plots (a) and polarization curves (b) of copper-nickel alloy hydrophobic surface in 3.5%NaCl solution with different chemically etching times

表 1 不同刻蚀时间下具有疏水性表面的白铜电极在 3.5%NaCl 溶液中电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters of copper-nickel hydrophobic surface in 3.5%NaCl solution with different chemically etching times

Etching time min	E_{corr} V	i_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	η %	Contact angle, deg
0	-0.295	1.246	/	83
15	-0.288	0.483	61.2	150.1
30	-0.272	0.071	94.3	151.3
45	-0.261	0.049	96.1	152.8
60	-0.269	0.061	95.1	152.6
90	-0.275	0.153	87.7	150.8

Note: E_{corr} —corrosion potential, i_{corr} —corrosion current density, η —inhibition efficiency

的超疏水膜层.

2.1.2 刻蚀浓度 图 2 是经过浓度分别为 4.8%, 9%, 13%, 16.7% 和 20% 的 FeCl_3 盐酸溶液刻蚀 45 min 后, 再经 0.1 mol/L 硬脂酸溶液自组装 24 h 后, 制备的具有疏水表面的白铜电极在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 图和极化曲线. 从图 2a 中可以看出, 随着刻蚀溶液浓度的增大, 白铜电极阻抗呈现出增大的趋势. 表 2 列出了由图 2b 得出的 E_{cor} , i_{cor} 和 η 以及各疏水性表面的接触角. 结合图 2b 和表 2 可以看出, 随着刻蚀溶液浓度的增

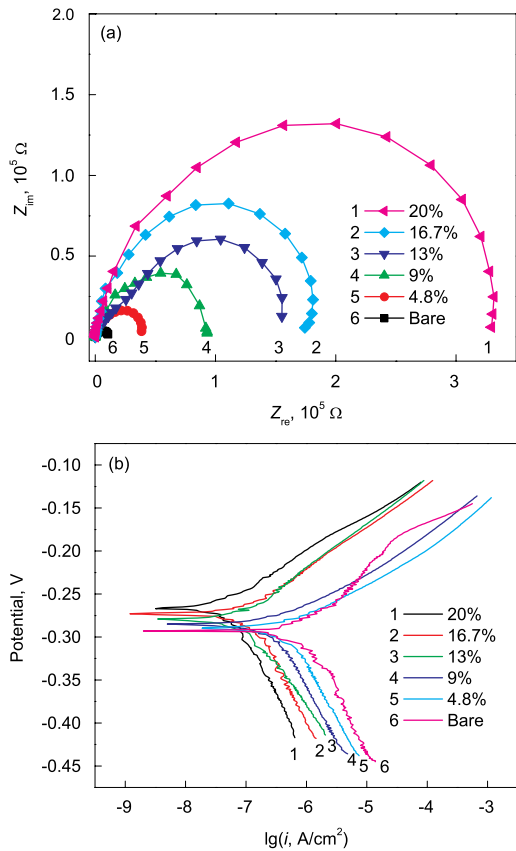


图 2 不同浓度刻蚀溶液下具有疏水性表面的白铜在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 图和极化曲线

Fig.2 Nyquist plots (a) and polarization curves (b) of copper-nickel alloy hydrophobic surface in 3.5%NaCl solution with different chemically etching solution concentrations

表 2 不同浓度刻蚀溶液下具有疏水性表面的白铜电极在 3.5%NaCl 溶液中电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of copper-nickel alloy hydrophobic surface in 3.5%NaCl solution with different etching solution concentrations

Etching solution concentration, %	E_{cor} V	i_{cor} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	η %	Contact angle, deg
0	-0.295	1.246	/	83
4.8	-0.291	0.277	77.8	145.8
9	-0.276	0.074	94.0	152.4
13	-0.271	0.072	94.2	152.6
16.7	-0.268	0.070	94.4	152.7
20	-0.261	0.049	96.1	152.8

大, 腐蚀电位小幅度正移的同时, 腐蚀电流密度明显减小. 从接触角的数据可以看出, 除浓度为 4.8% 之外, 其它刻蚀液均能制备出白铜基超疏水表面. 从表 1 和 2 还可以看出, 在 20% 的刻蚀溶液中刻蚀 45 min, 再经过 0.1 mol/L 的硬脂酸溶液中自组装 24 h 后, 白铜基超疏水膜表面的静态接触角可达 152.8° , 缓蚀效率可达 96.1%.

当白铜 B30 放入 FeCl_3 盐酸溶液中, 由于 Ni 的标准电极电位较 Cu 负, 其表面能发生 Ni 组分的选择性溶解^[18]. 可见, 如果刻蚀时间太短或刻蚀溶液浓度太低, 那么蚀刻反应不充分, 蚀孔和凹痕就不能形成有利于硬脂酸自组装的表面粗糙度. 然而, 如果刻蚀时间过长或者刻蚀溶液浓度过大, 溶液中 Ni^+ 含量增大, 随即脱镍速率下降, 则此时 Cu, Ni 可能同时溶解, 导致原有粗糙结构被完全破坏, 不利于后续硬脂酸的自组装, 致使所形成的疏水性膜层防腐性能下降. 因此, 构造合适的表面粗糙结构是制备超疏水表面的关键^[19,20].

2.2 自组装工艺对疏水膜性能的影响

自组装技术能在分子水平上构造比较均匀的薄膜涂层^[21], 而它最大的优点就是能够借助分子间静电的相互作用和 H 键的相互作用来控制薄膜的厚度和薄膜的表面化学性质. 本文先采用 9% 的 FeCl_3 溶液对白铜基体刻蚀 45 min, 再通过自组装技术将具有憎水基团的硬脂酸吸附在具有一定粗糙度的白铜表面上, 并研究了硬脂酸的自组装浓度、时间对疏水膜性能的影响.

2.2.1 自组装浓度 图 3 是经过 9% 的 FeCl_3 盐酸溶液刻蚀 45 min 后, 再经不同浓度的硬脂酸自组装 24 h 后, 制备出的具有疏水表面的白铜电极在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 图和极化曲线. 表 3 列出了由图 3b 得出的 E_{cor} , i_{cor} 和 η 以及各疏水表面的接触角. 可以看出, 随着自组装硬脂酸浓度的增大, 白铜电极阻抗增大, 腐蚀电流密度减小, 当浓度达到 0.1 mol/L 左右时, 形成了超疏水表面, 缓蚀效率最高, 但是浓度超过 0.1 mol/L 后, 接触角变化较小, 但是缓蚀效率有所下降. 这可能是由于硬脂酸浓度过低时, 形成的膜表面覆盖度不够, 存在一定的缺陷, 因此耐蚀性随硬脂酸浓度的升高而增强, 但是硬脂酸浓度过高, 则硬脂酸分子又容易在溶液中聚合, 不利于其在白铜表面的吸附.

2.2.2 自组装时间 图 4 是经过 9% 的 FeCl_3 盐酸溶液刻蚀 45 min 后, 再经 0.1 mol/L 硬脂酸溶液自组装不同时间后, 制备出的具有疏水性表面白铜电极在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 图和极化曲线. 表 4 列出了由图 4b 得出的 E_{cor} , i_{cor} 和 η 以及接触角. 可以看出, 随着自组装时间的延长, 硬脂酸分子在白铜表面的吸附越充分, 膜的致密性增强, 膜层的厚度也增加, 致使白铜电极阻抗明显增加, 腐蚀电流密度显著减小. 当自组装时间达到 24 h 后, 缓蚀效率虽均达到 94% 以上, 但是变化较小, 据此界定 24 h 为本工艺中最佳的自组装时间.

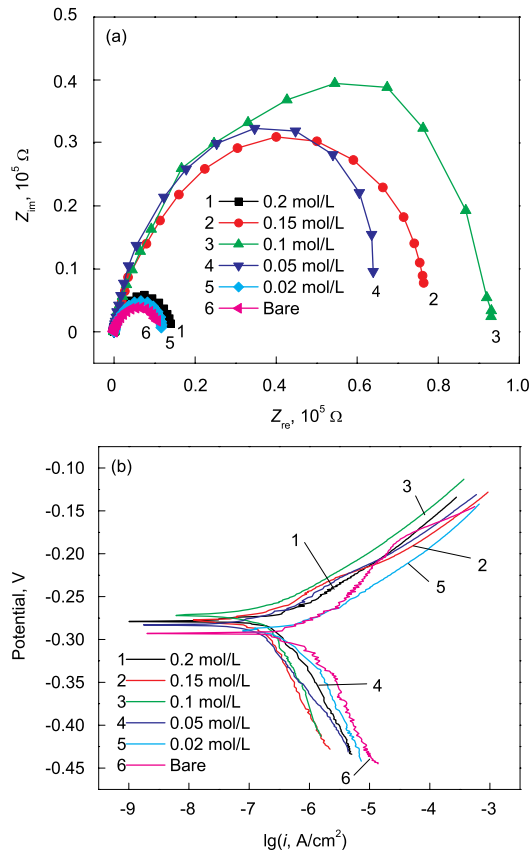


图 3 不同自组装浓度下具有疏水表面的白铜在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 图和极化曲线

Fig.3 Nyquist plots (a) and polarization curves (b) of copper-nickel alloy hydrophobic surface in 3.5%NaCl solution with different assemble concentrations

表 3 不同硬脂酸浓度下具有疏水表面的白铜电极在 3.5%NaCl 溶液中电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters of copper-nickel alloy hydrophobic surface in 3.5%NaCl solution with different assemble concentrations

Assemble concentration mol/L	E_{corr} V	i_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	η %	Contact angle, deg
0	-0.295	1.246	/	83
0.02	-0.290	0.395	68.3	142.7
0.05	-0.286	0.248	80.1	147
0.1	-0.276	0.074	94.0	152.4
0.15	-0.282	0.231	81.5	151.2
0.2	-0.285	0.369	70.4	148.4

2.3 白铜基超疏水表面的润湿性表征及其腐蚀机理分析

利用 JC2000C 表征水滴在不同的白铜表面上稳定存在的形态, 图 5a 为空白表面, 图 5b 为有超疏水表面. 可以看出, 超疏水膜由于其特有的表面粗糙结构^[22], 能够极大地改变水滴在白铜表面的静态接触角, 使其由亲水状态变成超疏水状态.

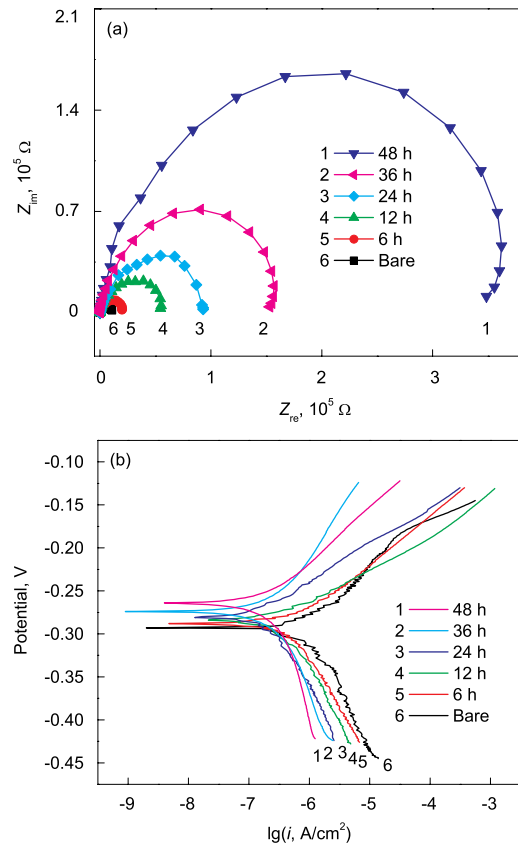


图 4 不同自组装时间下具有疏水表面的白铜在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 图和极化曲线

Fig.4 Nyquist plots (a) and polarization curves (b) of copper-nickel alloy hydrophobic surface in 3.5%NaCl solution with different assemble times

表 4 不同自组装时间下具有疏水表面的白铜电极在 3.5%NaCl 溶液中电化学参数

Table 4 Electrochemical parameters of copper-nickel alloy hydrophobic surface in 3.5%NaCl solution with different assemble times

Assemble time, h	E_{corr} V	i_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	η %	Contact angle, deg
0	-0.295	1.246	/	83
6	-0.289	0.855	31.4	147.4
12	-0.278	0.183	85.3	150.8
24	-0.276	0.074	94.0	152.4
36	-0.265	0.069	94.5	151.6
48	-0.259	0.067	94.6	151.1

根据 Cassies 方程^[23]

$$\cos \theta_r = -1 + \phi_s (\cos \theta_c + 1) \quad (1)$$

式中, θ_r 为粗糙表面的表现接触角, ϕ_s 表示水滴下面水滴与固体的接触界面占复合界面的面积分数, θ_c 为光滑表面的本征接触角. 将 $\theta_r=152.8^\circ$ 和 $\theta_c=83^\circ$ 代入, 得 $\phi_s=0.099$. 这就意味着水滴静置于这种超疏水表面上时,

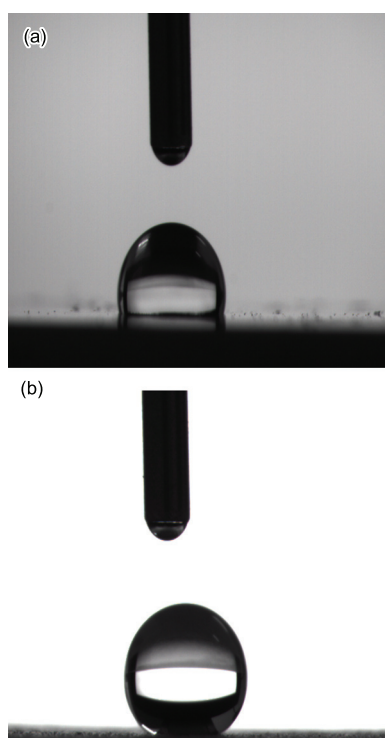


图 5 水滴在不同表面上稳定的存在形态

Fig.5 Shapes of water drops placed on bare surface (a) and super-hydrophobic surface (b)

只有不到 10% 的面积是水滴与固体接触, 而超过 90% 的面积是水滴与空气接触, 使得与金属基体直接接触的腐蚀介质大大减少. 即使有 10% 的面积是腐蚀性介质与表面接触, 由于膜层本身的物理屏蔽作用, 也能阻碍 3.5%NaCl 溶液中的 Cl^- 迁移到金属基体表面^[24]. 另外, 由于腐蚀性介质与粗糙的表面接触时存在毛细作用, 当表面接触角大于 150° 时, 曲面压差呈负值, 腐蚀介质不但不会通过微突起之间的空隙渗入到材料表面, 还有被排出的趋势^[25], 就进一步减小了腐蚀发生的可能性.

3 结论

通过化学刻蚀法和自组装技术, 构建了白铜的超疏水表面. 通过比较不同条件下制备的超疏水表面的电化学测试结果可知, 构造合适的表面粗糙结构是制备具有优良耐蚀性能的超疏水膜的关键. 在 20% 的刻蚀液中刻蚀 45 min, 再经过 0.1 mol/L 的硬脂酸溶液中自组装 24 h 后, 可构建具有优良缓蚀性能白铜基超疏水膜, 该表面的静态接触角可达 152.8° , 且超疏水膜能够极大地提高

白铜在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性能, 缓蚀效率达到了 96.1%.

参考文献

- [1] Chen H, Yin R H, Wan Z Y. *Corros Sci*, 2008; 50: 3527
- [2] Wan Z, Zhang L, Yin R H. *Acta Metall Sin*, 2008; 2: 203 (万宗跃, 张利, 印仁和. 金属学报, 2008; 2: 203)
- [3] Xu Q J, Zhu L J, Qi H. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 1360 (徐群杰, 朱律均, 齐航. 金属学报, 2008; 44: 1360)
- [4] Xu Q J, Zhu L J, Cao W M. *Acta Phys-Chim Sin*, 2008; 24: 1724 (徐群杰, 朱律均, 曹为民. 物理化学学报, 2008; 24: 1724)
- [5] Guo L, Yuan W, Li J. *Appl Surf Sci*, 2008; 254: 2158
- [6] Chen L J, Chen M, Zhou H D. *Appl Surf Sci*, 2008; 255: 3459
- [7] Wang P, Qiu R, Zhang D. *Electrochim Acta*, 2010; 56: 517
- [8] Ishizaki T, Hieda J, Saito N. *Electrochim Acta*, 2010; 55: 7094
- [9] He T, Wang Y, Zhang Y. *Corros Sci*, 2009; 51: 1757
- [10] Qian B T, Shen Z Q. *Langmuir*, 2005; 21: 9007
- [11] Liu T, Yin Y S, Chen S G. *Electrochim Acta*, 2007; 52: 3709
- [12] Sarkar D K, Farzaneh M, Paynter R W. *Appl Surf Sci*, 2010; 256: 3698
- [13] Tsougeni K, Vourdas N, Tserepi A. *Langmuir*, 2009; 25: 11748
- [14] Li S M, Zhou S Z, Liu J H. *Acta Phys-Chim Sin*, 2009; 25: 2581 (李松梅, 周思卓, 刘建华. 物理化学学报, 2009; 25: 2581)
- [15] Zhang Q, Zhu Y R, Huang Z Y. *Chem J Chin Univ*, 2009; 30: 2210 (张芹, 朱元荣, 黄志勇. 高等学校化学学报, 2009; 30: 2210)
- [16] Yang H, Pi P, Cai Z. *Appl Surf Sci*, 2010; 256: 4095
- [17] Wu X, Zheng L, Wu D. *Langmuir*, 2005; 21: 2665
- [18] Kato C, Castle J E, Ateya B C, Pickering H W. *J Electrochem Soc*, 1980; 127: 1897
- [19] Li Y F, Yu Z J, Yu Y F. *J Chem Ind Eng (China)*, 2008; 22: 6 (李艳峰, 于志家, 于跃飞. 高等化学工程学报, 2008; 22: 6)
- [20] Gu C D, Ren H, Tu J P. *Langmuir*, 2009; 25: 12299
- [21] Liao Q Q, Yue Z W, Zhu Z W. *Acta Phys-Chim Sin*, 2009; 25: 1655 (廖强强, 岳忠文, 朱忠伟. 物理化学学报, 2009; 25: 1655)
- [22] Fu X Y, He X H. *Appl Surf Sci*, 2008; 255: 1776
- [23] Cassie A B, Baxter S. *Faraday Soc*, 1944; 40: 546
- [24] Liu T, Liu T, Chen S G. *Chin J Inorg Chem*, 2008; 24: 1859 (刘通, 刘涛, 陈守刚. 无机化学学报, 2008; 24: 1859)
- [25] Liu T, Chen S G, Cheng S. *Electrochim Acta*, 2007; 52: 8003