

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2016.04.002

# 润湿性对铝合金涂层耐蚀及防污性能的影响

吴若梅<sup>1</sup>, 巢光华<sup>1</sup>, 孙兆飞<sup>1</sup>, 章耀平<sup>2</sup>

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007;

2. 广东欧亚包装有限公司, 广东 中山 528437)

**摘 要:** 以机械打磨法和硫酸阳极氧化法对铝合金表面进行粗糙化处理, 形成具有不同粗糙度的表面, 并涂覆硬脂酸涂层材料, 获得不同表面润湿性的样品, 以研究表面润湿性的变化对试样耐蚀性能及防污性能的影响。结果表明: 铝合金表面粗糙度增大时, 其表面接触角也随之增大, 相应其润湿性降低, 这有利于提高铝合金的耐弱酸、弱碱及盐溶液腐蚀性能和耐粉尘污染性能; 当接触角大于  $150^\circ$  时, 其表面润湿性达到最低, 实现超疏水性能, 铝合金具有较好的耐腐蚀性能, 但失重法测试表明, 在强酸或强碱环境中, 铝合金的耐腐蚀性能不佳; 当接触角大于  $150^\circ$  时, 铝合金表面的防污性能得到较大提高。

**关键词:** 铝合金; 超疏水性能; 润湿性; 防污性能; 耐蚀性能

中图分类号: TB331

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2016)04-0008-05

## Effect of Wettability on Corrosion Resistance and Vulnerability of Aluminum Alloy Coating

WU Ruomei<sup>1</sup>, CHAO Guanghua<sup>1</sup>, SUN Zhaoifei<sup>1</sup>, ZHANG Yaoping<sup>2</sup>

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Euro Asia Packaging (Guangdong) Co., Ltd, Zhongshan Guangdong 528437, China)

**Abstract :** Aluminum alloy was treated into different surface roughness by anodize oxidation method and sanding method, covered with stearic acid coating materials on the aluminum alloy substrates, the samples with different surface wettability were formed. The effect of wettability change on corrosion resistance and vulnerability was studied. The results showed that when surface roughness was increscent, surface contact angle was also increscent and the wettability was depressed, which could improve the corrosion resistance of aluminum alloy in weak acid, weak alkaline, salt solutions and vulnerability. When the contact angle was greater than  $150^\circ$ , the surface wettability reached the lowest figure, resulting in surface superhydrophobicity, the corrosion resistance of aluminum alloys was better, but weight-loss test method showed the corrosion resistance of aluminum alloy was poor in strong acid or strong alkaline. Vulnerability has been greatly improved when the contact angle was greater than  $150^\circ$ .

**Key words:** aluminum alloy; superhydrophobicity; wettability; vulnerability; corrosion resistance

收稿日期: 2016-04-20

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2015JJ6034)

作者简介: 吴若梅(1968-), 女, 湖南涟源人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事金属材料的腐蚀与防护研究,

E-mail: cailiaodian2004@126.com

## 0 引言

润湿性是指固体界面由固-气界面转变为固-液界面的现象。通常采用接触角的大小来表征材料表面的润湿性能。相关研究表明,材料表面的润湿性受到两个方面因素的影响,即表面化学成分和表面微观结构。金属通过常用的表面处理方法所获得的表面润湿性较高,其在酸、碱、盐等腐蚀性溶液环境中的长期保护性能不佳,而且不具有自清洁性,金属表面容易被污染。而超疏水表面因其孔隙内空气垫的存在,从而使表面呈现出极低的润湿性,并且具有自洁性、防污性、疏水性、抗冷凝性、生物相容性、摩擦系数低等特点<sup>[1-6]</sup>。如将超疏水表面用于金属材料上,同样可起到自清洁、抑制金属表面腐蚀和氧化以及降低摩擦因数的效果<sup>[7]</sup>。如将超疏水表面应用于金属包装,则能使金属包装具有防尘、防腐、抑菌等功能。

研究发现,在微流体管道内壁涂敷粗糙的超疏水涂层,可降低微流体通过管道时的阻力,改善包装的微量罐装工艺,可精确定量,还可极大减少损耗;如获得稳定长效的超疏水表面,还有望解决涂膜有害物质迁移难题,突破原有金属材料的局限性<sup>[8]</sup>。超疏水涂层所具有的优异疏水性能,也使防水包装和防潮包装的基材选择领域更为广泛。相关研究还发现,固体表面的微观几何结构和表面化学成分是表面获得低浸润性的两个基本因素<sup>[9]</sup>。金属超疏水表面制备方法的本质是在微/纳米多层次结构的金属表面通过化学修饰低表面自由能物质从而实现超疏水功能<sup>[10-14]</sup>。研究表明,金属表面在经过化学、电化学、机械处理等方法获得孔隙表面后,经低表面自由能物质的修饰即可制备出超疏水表面,表现出较为优越的自清洁性能<sup>[15]</sup>。目前,铝合金超疏水表面的研究还缺乏系统性,还需要简化超疏水表面的构建工艺以及降低其成本,而且难以设计出同时具备耐久的微观结构以及低表面能物质的超疏水表面。

本文采用构建微/纳米基体涂覆有机涂层的工艺方法,制备出具有不同润湿性的铝合金表面,研究基体粗糙度的大小对其润湿性的影响,并探讨不同润湿性表面在酸、碱、盐溶液中的耐蚀性能以及防污染性能的变化规律。

## 1 实验

### 1.1 材料及仪器

#### 1) 试样

铝合金(牌号 1070A)、Si(质量分数为 0.038%)、

Fe(质量分数为 0.132%)、Al(质量分数为 99.75%),均由广东欧亚包装有限公司生产。

#### 2) 电解液

硫酸(质量分数为 35%)、草酸、氯化钠,均为分析纯,由湖南汇虹试剂有限公司生产。

#### 3) 化学处理液

盐酸、氢氧化钠,均为分析纯,由湖南汇虹试剂有限公司生产。

#### 4) 涂层材料

硬脂酸(十八酸),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产。

#### 5) 仪器

接触角测量仪,Data Physics OCA 20 型,上海中晨公司生产;

电化学测试系统,IM6ex 型,由德国 Zahner 公司生产;

真空干燥箱,DZF-6050 型,上海博迅实业有限公司医疗设备厂生产;

生物显微镜,OLTMPUSBX51 型,日本奥林巴斯生产。

### 1.2 铝合金试样的制备

分别使用 380, 600, 1 200 目砂纸,将清洗干净的光滑铝合金片均匀打磨,然后进行阳极氧化处理(以铝合金片为阳极,石墨为阴极,并且控制电流密度为 1.5 A/dm<sup>2</sup>,电解液由质量浓度为 150 g/L 的硫酸、15 g/L 的 NaCl、15 g/L 的草酸溶液混合配置而成,反应时间为 20 min),制备成样品。将样品浸泡于无水乙醇中,并用去离子水清洗,且烘干。其后,将样品浸泡于质量分数为 1% 的硬脂酸乙醇溶液中,30 min 后取出,放置于室温大气环境下干燥 24 h,让其自然风干。最后,分别制备出接触角为 116.1°,128.7°,136.7°,146.5°,153.7° 的不同润湿性的铝合金样品。

### 1.3 样品表面性能测试

#### 1) 接触角测试

使用接触角测量仪,在室温条件下测量样品的接触角。

#### 2) 极化曲线分析

使用电化学测试系统,测试样品的极化曲线。该电化学测试系统为三电极测试体系,其中饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为对电极,待测样品为工作电极。测试时扫描速率为 2 mV/s。

#### 3) 交流阻抗谱分析

采用电化学测试系统,测试样品的交流阻抗谱。电化学阻抗谱采用 Zsimpwin 软件拟合分析。测试时,扫描频率为 10-2-105 Hz,同时施加 10 mV 的正弦电

位扰动。

#### 4) 耐蚀性能测试

采用失重法, 测试样品的耐蚀性能。将试样分别浸泡在盐酸溶液 (pH 值为 4) 和氢氧化钠溶液 (pH 值为 11) 中, 每隔 2 d 将样品取出, 用去离子水清洗后烘干, 再用分析天平分别测出其质量, 求出平均值, 进而求出试样质量变化百分比。

#### 5) 防污性能测试

将喷枪与空压机连接, 再打开空压机; 往喷枪中加入一定量的污染物颗粒 (粒径为 10~50  $\mu\text{m}$ ), 将其均匀地喷洒在样品表面; 采用孔径为 0.5~3.0 mm 的花洒清洗试样约 3 min 后, 置于烘箱中干燥; 然后, 用显微镜观察样品表面的残留颗粒, 并比较样品表面的颗粒残留量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 润湿性对铝合金涂层耐蚀性能的影响

图 1 所示为样品在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线, 试样的自腐蚀电位和腐蚀电流密度如表 1 所示。

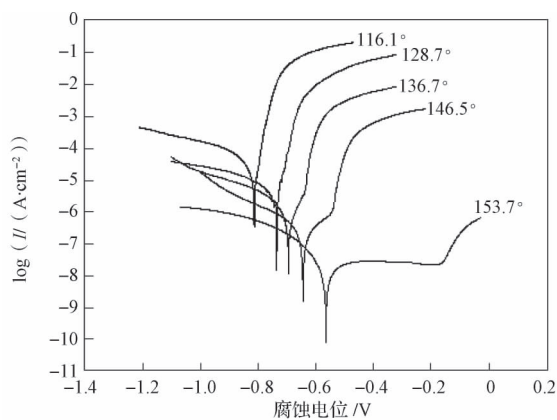


图 1 不同接触角试样在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 1 Tafel curves of different contact angle samples in 3.5% NaCl solution

表 1 不同接触角试样在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀参数

Table 1 Corrosion parameters of different surface wettability samples in 3.5% NaCl solution

试样接触角	自腐蚀电位 / V	腐蚀电流密度 / ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
116.1°	-0.82	$7.65 \times 10^{-5}$
128.7°	-0.73	$6.85 \times 10^{-6}$
136.7°	-0.68	$7.13 \times 10^{-7}$
146.5°	-0.65	$8.22 \times 10^{-8}$
153.7°	-0.58	$6.93 \times 10^{-9}$

由图 1 和表 1 可知, 随着试样表面接触角的增大, 铝合金试样在 NaCl 溶液中的自腐蚀电位明显增大, 腐蚀电流密度明显降低, 说明铝合金表面接触角的增大能够有效抑制铝合金的腐蚀。随着过电势的增加, 接触角为 153.7° 试样的电流密度变化曲线出现了一个明显的平台, 而其他试样的电流密度则呈现出急剧上升的趋势, 其腐蚀电流密度降低较大, 与表面接触角为 116.1° 的铝合金试样相比, 其自腐蚀电位正移了 0.24 V, 腐蚀电流密度降低了 4 个数量级。由于试样中存在超疏水膜层, 超疏水膜层对溶液介质有着较强的排斥作用, 从而抑制了  $\text{Cl}^-$  在界面之间的传递, 有效地阻止了溶液中的  $\text{Cl}^-$  渗入膜层与铝基体接触, 从而抑制了铝合金试样的腐蚀反应, 其反应式如下:



该化学反应提高了铝合金试样在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。由此可以得知, 铝合金超疏水表面对阳极溶解有较强的抑制作用, 其耐腐蚀性能得以极大提高。

图 2 为不同表面粗糙度铝合金试样在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱图。

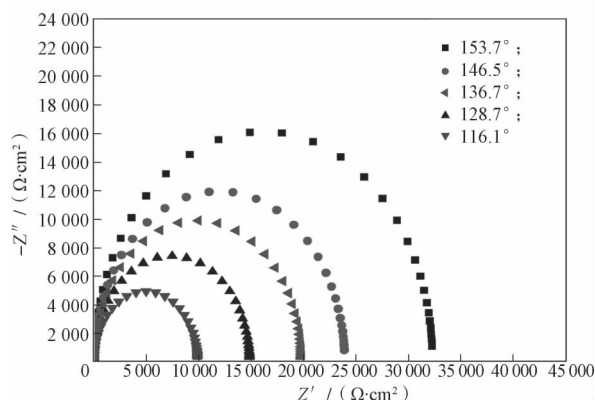


图 2 不同接触角试样在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱

Fig. 2 Electrochemical impedance spectra of different contact angle samples in 3.5% NaCl solution

由图 2 可看出, 随着铝合金表面接触角的增大, 曲线半圆半径也随着增大。而曲线半圆半径代表试样表面在腐蚀介质中的阻抗, 即抗腐蚀能力, 因此随着试样表面接触角的增大, 铝合金试样在 NaCl 溶液中的电荷转移阻抗逐渐增大, 这有利于提高铝合金的耐蚀性能。

不同接触角试样在 pH 值为 4 的 HCl 溶液及 pH 值为 11 的 NaOH 溶液中的失重率分别如图 3 和 4 所示。

由图 3 和图 4 可以得知, 在相同时间条件下, 铝合金表面接触角越大, 其质量变化越小, 其中, 接触

角为  $153.7^\circ$  的铝合金试样质量变化最小。实验结果表明, 铝合金表面接触角的增大有利于提高铝合金耐弱酸弱碱的腐蚀性能。这是由于超疏水膜层对溶液介质有着较强的排斥作用, 从而抑制了  $H^+$  和  $OH^-$  在界面之间的传递, 有效地阻止了溶液中的腐蚀离子渗入膜层与铝基体接触, 从而抑制了铝合金试样的腐蚀反应。

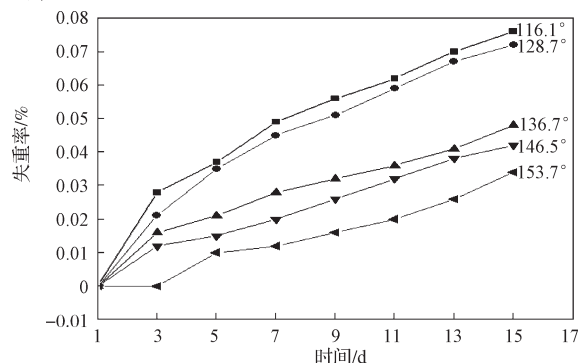


图3 不同接触角试样在 pH=4 的 HCl 溶液中的失重率  
Fig. 3 Weight loss rate of different contact angle samples in pH=4 HCl solution

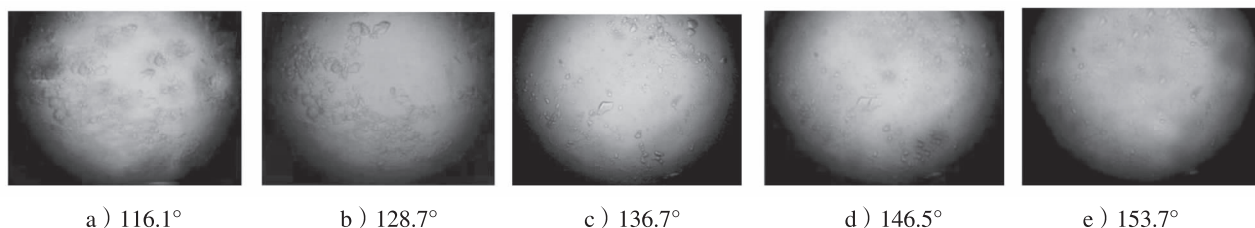


图5 微观显微镜下不同接触角试样表面的残留颗粒  
Fig. 5 The OM of the contamination particles on different contact angle samples

相关研究<sup>[5-6]</sup>表明, 同一个固体界面, 其接触角越大, 固体表面的黏附力就越低, 这是因为接触角越大, 固体表面与水滴接触面积越小, 因而黏附力就越小, 因此水滴在其表面的滚动速度就越快, 从而带动污染物一同脱离固体表面, 固体表面的颗粒残留量就减少。而超疏水铝合金表面孔隙中的空气垫作用使水滴无法浸润铝合金表面, 当水滴在铝合金表面滚动速度很快时, 就会带动污染物一同脱离表面。

### 3 结论

在铝合金基底上制备超疏水表面可以极大提高铝合金表面的防污及耐蚀性能, 可更有效地实现金属包装材料的生态环保功能。

1) 铝合金表面粗糙度增大时, 其表面接触角也随之增大, 相应其润湿性降低。当试样表面经阳极氧化处理后, 所获粗糙表面经低表面自由能的硬脂

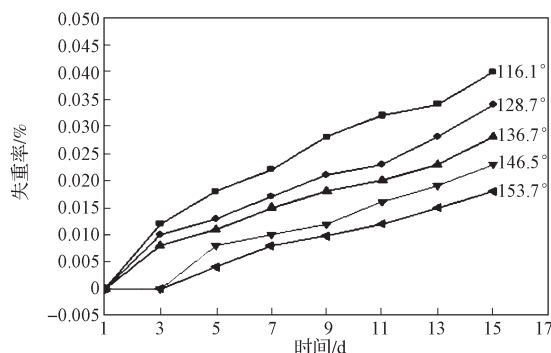


图4 不同接触角试样在 pH=11 的 NaOH 溶液中的失重率  
Fig. 4 Weight loss rate of different contact angle samples in pH=11 NaOH solution

### 2.2 润湿性对铝合金表面涂层防污性能的影响

图5所示为微观显微镜下不同接触角试样表面的残留颗粒。由图5可以看出, 接触角越大, 试样表面的残留颗粒越少, 当接触角为  $153.7^\circ$  时, 试样表面的残留颗粒量远小于其他接触角试样表面的残留颗粒量。

酸覆膜后, 接触角大于  $150^\circ$  时, 其表面润湿性达到最低, 实现超疏水性能。

2) 极化曲线和电化学阻抗谱的测试结果表明: 铝合金表面接触角增大, 其表面润湿性得以降低, 这有利于提高铝合金的耐腐蚀性能; 当表面接触角大于  $150^\circ$  时, 铝合金具有较好的耐腐蚀性能。但失重法测试表明, 在强酸或强碱环境中, 铝合金的耐腐蚀性能不佳。

3) 铝合金表面润湿性能的降低可以提高试样的防污性能, 当表面接触角大于  $150^\circ$  时, 铝合金表面的防污性能得到极大提高。

### 参考文献:

- [1] YAMAUCHI J, ADSORPTION G, SAITO H, et al. Proceedings of the Surface Characterization of Interfacial Reactions II[M]. HaWal: Keauhou-Kona, 1998: 121.
- [2] ZHANG X, JIN M, LIU Z, et al. Preparation and



- Photocatalytic Wettability Conversion of  $\text{TiO}_2$ -Based Superhydrophobic Surfaces[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2006, 22(23): 9477–9479.
- [3] COTTIN-BIZONNE C, BARRAT J L, BOCQUET L, et al. Low-Friction Flows of Liquid at Nanopatterned Interfaces[J]. *Nature Mater*, 2003, 2(4): 237–240.
- [4] QUÉRÉ D. Non-Sticking Drops[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2005, 68(11): 2495–2532.
- [5] BURTON Z, BHUSHAN B. Surface Characterization and Adhesion and Friction Properties of Hydrophobic Leaf Surfaces and Nanopatterned Polymers for Superhydrophobic Surfaces[J]. *Ultramicroscopy*, 2006, 106(8/9): 709–719.
- [6] DAVIS A, YEDNG Y H, STEELE A, et al. Superhydrophobic Nanocomposite Surface Topography and Applied Materials Ice Adhesion[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(12): 9272–9279.
- [7] FANYH, LI C Z, CHEN Z J, et al. Study on Fabrication of the Superhydrophobic Sol-Gel Films Based on Copper Wafer and Its Anti-Corrosive Properties[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(17): 6531–6536.
- [8] 叶敏立, 向红, 李大伟, 等. 金属罐外涂膜中苯和甲苯向内涂膜迁移的影响因素研究[J]. *包装工程*, 2015, 36(23): 43–47, 57.  
YE Minli, XIANG Hong, LI Dawei, et al. Influencing Factors of Migration of Benzene and Toluene from External Coatings to Internal Coatings of Metal Cans[J]. *Packaging Engineering*, 2015, 36(23): 43–47, 57.
- [9] ABBOTT N L, WHITESIDES G M. Manipulation of the Wettability of Surfaces on the 0.1- to 1- Micrometer Scale Through Micromachining and Molecular Self-Assembly[J]. *Science*, 1992, 257: 1380–1382.
- [10] ZHANG Y, GE D, YANG S. Spray-Coating of Superhydrophobic Aluminum Alloys with Enhanced Mechanical Robustness[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 423(6): 101–107.
- [11] SHEN Y Z, TAO H J, CHEN S L, et al. Water Repellency of Hierarchical Superhydrophobic Ti6Al4V Surfaces Improved by Secondary Nanostructures[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 321: 469–474.
- [12] LU Y, SONY J, LIU X, et al. Loading Capacity of a Self-Assembled Superhydrophobic Boat Array Fabricated via Electrochemical Method[J]. *Micro & Nano Letters*, 2012, 7(8): 786–789.
- [13] LI L, HUANG T, LEI J, et al. Robust Biomimetic Structural Superhydrophobic Surface on Aluminum Alloy [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(3): 1449–1457.
- [14] 黄建业, 王峰会, 侯绍行, 等. 超声刻蚀法构建分级结构的超疏水表面[J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35(9): 1968–1974.  
HUANG Jianye, WANG Fenghui, HOU Shaohang, et al. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces with Hierarchical Structures by an Ultrasonic Etch Method[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2014, 35(9): 1968–1974.
- [15] KHORSAND S, RAEISSI K, ASHRAFIZADEH F. Corrosion Resistance and Long-Term Durability of Superhydrophobic Nickel Film Prepared by Electrodeposition Process[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305(12): 498–505.

(责任编辑: 徐海燕)