

温控加热下低表面能铝氧化膜的制备及其耐腐蚀初步研究

郑 萌^{1,2,3}, 朱庆军³, 孙 欣³, 刘方浩⁴, 段继周³

(1. 中国科学院 海洋大科学研究中心, 山东 青岛 266071; 2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋腐蚀与防护开放工作室, 山东 青岛 266237; 3. 中国科学院海洋研究所 海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室, 山东 青岛 266071; 4. 山东北方创信防水科技集团股份有限公司, 山东 滨州 256600)

摘要: 在氧化铝表面添加有机镀层可以降低其表面能, 然而有机镀层具有附着力低、不稳定及污染环境等缺陷。PAOF(多孔氧化铝薄膜)在仿生学上具有类似自然界低表面能生物的表面微结构, 为达到进一步提高其表面接触角目的, 本研究采用加热冷却等对其进行处理。通过 SEM 观察, 制得的低表面能材料具有约 176 nm 孔径的规则光滑多孔结构。表面元素分析表明加热处理后和处理前的表面具有一致的化学组成。推断是加热冷却过程使阳极氧化生成的铝氢氧化物和水合物复合结构发生失水, 从而露出基底部规则的多孔结构。根据计算, 当多孔表面的孔径约为 176 nm 时, 孔中的水滴表面张力和孔隙大气压力将和水滴重力形成力学平衡。电化学实验结果表明, 低表面能多孔氧化铝比普通氧化铝具有更低的腐蚀电流。

关键词: 多孔氧化铝薄膜(PAOF); 低表面能; 微结构; 耐腐蚀

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2021)06-0044-05

DOI: 10.11759/hyqx20200619003

阳极氧化是一种最为通用的铝的表面处理方法, 它被应用于包括材料增强、膜分离、催化科学、腐蚀防护等多种领域^[1-2]。基于不同的阳极氧化处理方法, 氧化铝膜会表现出不同的微结构。国内外学者在这个领域开展大量研究, 相关的氧化铝薄膜可以分为以下几个大类: 自然形成膜、热致氧化铝膜、水热氧化铝膜、栏板状氧化铝膜和多孔型氧化铝膜(PAOF)^[3]。

通过在磷酸、草酸、铬酸等酸溶液中对金属铝进行恒电流密度的阳极氧化处理, 可以获得 PAOF。换用不同的酸溶液以及改变阳极氧化的实验条件, 氧化铝膜会表现出不同的外观和微结构, 例如在草酸溶液中制备的多孔膜较为致密然而孔径较小, 在磷酸溶液中制备的则孔径较大^[4-5]。总的来说, PAOF 的表面结构是由一个个细长的六棱柱小单元构成的中空蜂窝状结构, 由于每个含有空气的小单元都表现出毛细管现象, 这样就使降低整个表面的表面能成为一种可能。在很多研究中, 具有低表面能的金属表面被称为低表面能表面, 这种表面具有较强的腐蚀防护特性^[6-9]。

研究首先对金属铝试样进行磷酸溶液中的阳极氧化处理, 然后通过一种有效的加热及冷却处理降低材料的表面能。通过表面形貌观察、表面成分分析、腐蚀实验等手段, 对表面的低表面能以及腐蚀防护性能的提升机理进行探讨。本文建立了一种模型

来解释表面形貌特征与低表面能的关系。

1 材料与方法

1.1 PAOF 的制备

实验用的试样是高纯度铝片(厚度 350 μm), 将其切割成 15 mm×15 mm 尺寸大小的试片。在阳极氧化处理之前, 试片会经过乙醇的清洗和二次蒸馏水的超声清洗, 然后在 13.6 mol·L⁻¹ CH₃COOH/2.56 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液中进行 300 s 的电化学抛光, 抛光的条件是 28 V 恒电压, 温度是 283 K。之后将试片浸入 0.41 mol·L⁻¹ 的 H₃PO₄ 溶液中, 通电进行阳极氧化处理, 实验采用恒电流密度 100 A/m², 阳极氧化的时间为 7.2×10³ s, 温度为室温, 最后将阳极氧化后的试片在二次蒸馏水里面进行超声清洗。

1.2 低表面能表面的制备及表征

将试样放在硅颗粒干燥器皿里放置 10 min, 保

收稿日期: 2020-06-19; 修回日期: 2020-07-06

基金项目: 中国科学院基础前沿科学研究计划从 0 到 1 原始创新项目(ZDBS-LY-DQC025); 中国科学院战略先导专项子课题(XDA13040403) [Foundation: The Key Research Program of Frontier Sciences, CAS, No. ZDBS-LY-DQC025; Strategic Leading Science & Technology Programme of the Chinese Academy of Sciences, No. XDA13040403]

作者简介: 郑萌(1982—), 男, 博士研究生, 高级工程师, 主要从事海洋腐蚀与防护研究, E-mail: mzhenq@qdio.ac.cn

持试样表面干燥,然后将 PAOF 试样放在设定好温度的烘箱里面,设定温度分别为 353 K 和 373 K。设定不同的干燥处理时间,设定为 2.16×10^4 s 至 1.728×10^6 s。将试样进行加热和冷却(自然冷却至室温)处理之后,用接触角测量仪对表面接触角(CA)进行测量。滴在表面的液滴体积为 4 μ L。本文中所指的 CA 数值均为在试样表面 3 处得到的接触角数值其平均值。

1.3 表面解析和腐蚀实验

将不同条件下制备的低表面能试样用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)来观察其表面,同时用 X-光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)来分析相应的表面化学组成。进行腐蚀实验时,将试样浸泡在 3.5%的 NaCl 溶液中,连续浸泡 7.776×10^5 s 使用 AgCl 电极进行静止电位测试。

2 结果与分析

2.1 阳极氧化和加热冷却处理对低表面能的作用

在 $0.41 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_3PO_4 溶液中经过阳极氧化处理制备的 PAOF 是一种亲水膜,它的表面接触角小于 3° 。这主要取决于表面氧化膜的多层复合结构,这层在酸溶液中生成的膜的主要组成是晶体氧化铝,但是也包含少量的氢氧化物,尤其存在于微孔的内部。同时,在微孔的内部以及孔结构的上表面,存在一些吸附的水,可能是导致表面亲水性的重要原因^[10-12]。

图 1 是在磷酸溶液中阳极氧化获得的氧化膜经过 353 K 和 373 K 加热处理,其表面接触角随加热时间的变化。

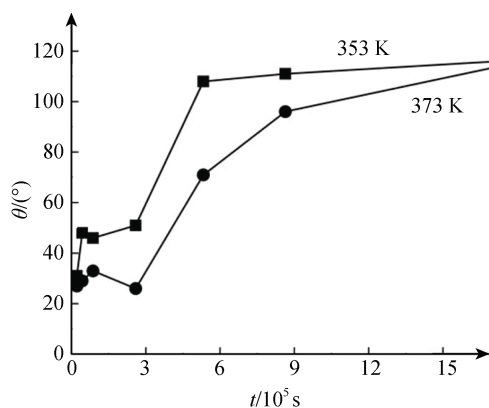
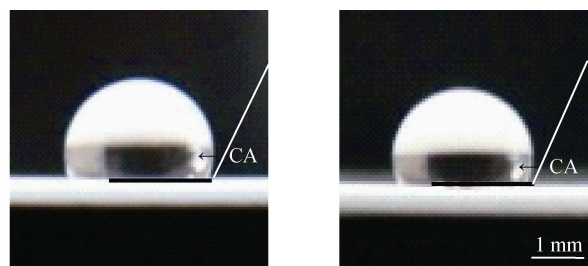


图 1 在磷酸溶液中阳极氧化并进行不同加热处理后的表面接触角

Fig. 1 CA of samples anodized in H_3PO_4 solution after different desiccation durations at 353 K and 373 K

在图上可以清晰地看出,在 353 K 和 373 K 两种加热处理温度下,阳极氧化处理的试样表面接触角 CA 均得到了显著的提高。在 353 K 加热处理下,加热自开始一直到 5.328×10^5 s 的过程中,表面接触角有一个急剧的上升区间。在此之后,CA 开始缓慢地随加热时间逐渐上升,当 CA 达到 116° 时,加热时间为 1.728×10^6 s (如图 2 所示)。另一方面,在 373 K (水的沸点)的加热处理下,试样的 CA 逐渐提升,经过 1.728×10^6 s 后 CA 达到 114° (如图 2 所示)。可见,即使加热温度低至水的沸点以下,经过一定的加热时间,CA 依然可以达到较高的数值。延长时间是控制 PAOF 表面润湿度的主要因素。353 K 下接触角初期提升较快,考虑是在较低温度下水分可以均匀蒸发,脱水作用充分导致。



(a) 353 K, 1.728×10^6 s, CA = 116° (b) 373 K, 1.728×10^6 s, CA = 114°

图 2 在不同加热条件下处理的阳极氧化试样的表面水滴剖面
Fig. 2 Water droplet images on samples anodized in H_3PO_4 solution followed by different desiccation conditions

2.2 低表面能的机理

从图 3 可以看出,经过磷酸中阳极氧化处理和加热处理的试样表面,具有一种规则的微孔结构。相反,对于没有经过加热处理的试样,它的表面的最上层有一些白色的区域,据推测应该是氢氧化物和水合物的复合物。经过表面成分分析,加热处理前后的表面组成没有太大的差异。因而,在无需考虑表面成分组成的情况下,可以建立一个表面模型(图 4),用来解释多孔膜和水滴之间的界面情况。

在图 4 中,多孔氧化膜的微孔孔径约为 176 nm (由图 3 测得)。这些微孔被一个个平均厚度为 71 nm 的“墙壁”隔开。由下至上的表面张力是微孔中无数个水弧的毛细管表面张力之和。这个向上的合力被称为 T 。除此之外,每个微孔中的空气压力 P 也能贡献向上的力。这个空气压力和水弧的体积 ΔV 相关。和微孔的半径相比,多孔膜的膜厚有 20 μm 左右,因此 ΔV 对向上合力的影响几乎可以忽略不计。重力 G ,合力 T 的表达式如下。

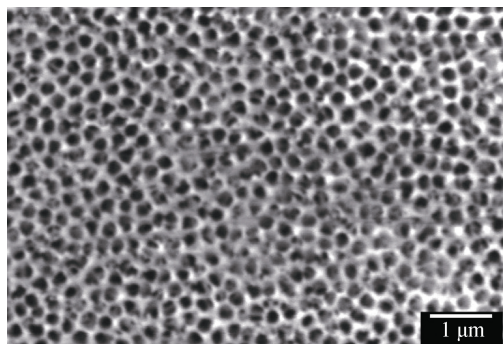


图3 在磷酸溶液中阳极氧化并经过 8.64×10^5 s 加热处理的试样表面 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of sample surface after anodizing in H_3PO_4 solution and desiccating for 8.64×10^5 s

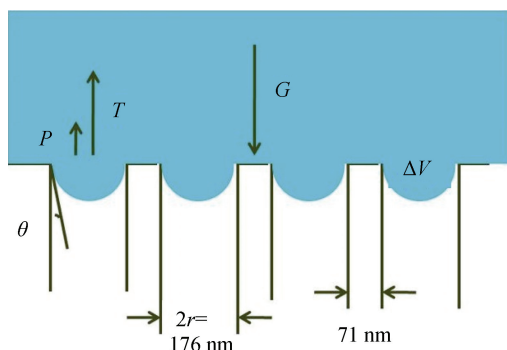


图4 水滴(上表面)和试样表面的界面示意图

Fig. 4 Interface schematic diagram scenario between the porous layer (lower part) and water droplet (upper part).

$$G = mg = \rho Vg, \quad (1)$$

$$T = n \times 2\pi r \gamma \cos\theta, \quad (2)$$

式中, m 是水滴的重量, g 是重力加速度, n 是液滴下微孔的数目, r 是微孔的直径, γ 是表面张力系数, V 是液滴的体积, θ 是特征角。

在一个大范围内水弧是非常容易形成的, 因此主要是 T 对抗重力 G , 维持平衡。需要注意的是, 表面张力和水弧的半径成正比, 因而微孔的半径可能是表面接触角 CA 的最重要影响因素。根据水滴的体积和图 2 中 CA 的值, 以及公式(1)和(2), 得到重力 G 为 3.92×10^{-5} N, 表面张力 T 为 $1.53 \cos\theta$ 。根据合力为零,

得到 $\cos\theta$ 的数值为 2.57×10^{-5} , 由此推断 θ 的值接近 90° 。这种情况下微孔中全部充满了空气, 因此水滴可以在金属的表面稳定地存在, 不会灌到微孔的底部。

2.3 耐腐蚀讨论

表 1 是不同的试样经过不同的浸泡时间所测得的静止电位(电化学抛光试样: $CA = 65^\circ$; 阳极氧化试样: $CA = 29^\circ$; 低表面能表面试样: 加热时间 4.32×10^5 s, $CA = 86^\circ$)。可以看出, 由于形成了不导电的 PAOF 层, 静止电位一直是正移的。在经过加热处理后, 静止电位移动的更多, 可以证明基于加热冷却处理的低表面能表面具有提升耐腐蚀性倾向。

图 5(a)显示的是阳极电流 I_a 和阴极电流 I_c 以及极化曲线。纵轴为 3 种试样的腐蚀电流 I_{corr} , 横轴为腐蚀电位 E_{corr} 。图 5(b)展示的是表面的结构, 其中(1)是指电化学抛光后的试样, (2) 是阳极氧化试样, (3) 是低表面能试样。从表 1 的结果中, 静止电位的顺序从低到高依次为: 电化学抛光试样 < 阳极氧化试样 < 低表面能性试样。对于电化学抛光试样, 在铝的表面只有一层空气中形成的天然氧化膜, 所以溶液很容易进入氧化膜的缺陷部位, 造成腐蚀电流 i_1 。对于阳极氧化试样, 由于表面呈现低表面能性特征, 溶液可以进入表面的微孔里。下面的栏板状氧化铝膜某些部位具有一定缺陷, 进入微孔的溶液可以通过这些缺陷穿透栏板状氧化铝膜进入底层, 产生电流 i_2 , 但是位置有限因而电流较试样(1)有所减少。对于低表面能性试样, 微孔中的绝缘空气谷可以隔绝绝大多数面积上的电流, 因而可以降低腐蚀反应的速率。同时低表面能膜是在 PAOF 上自然生成, 和基板融为一体, 在腐蚀介质中具有较强的耐久性和稳定性。

3 结论

通过阳极氧化和加热处理, 在铝的表面制备了一种低表面能的膜。实验发现, 加热的温度对表面接触角 CA 影响不大。经过 SEM 和 XPS 的观察, 低表面能膜显示出规则的多孔结构, 在加热之前和之后

表 1 不同加热条件下试样, 在体积浓度为 3.5% NaCl 溶液中静止电位值

Tab. 1 Variation of rest potential (V vs Ag/AgCl) values of different samples with immersion time in a mass concentration of 3.5% NaCl solution

| 时间/(10^3 s) | 309.6 | 396 | 453.6 | 532.8 | 626.4 | 692.1 | 777.6 |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 电化学抛光试样 | -1.238 | -1.304 | -1.35 | -1.327 | -1.341 | -1.229 | -1.298 |
| 阳极氧化试样 | -0.733 | -0.497 | -0.51 | -0.471 | -0.521 | -0.545 | -0.545 |
| 低表面能性试样 | -0.364 | -0.38 | -0.323 | -0.302 | -0.312 | -0.287 | -0.27 |

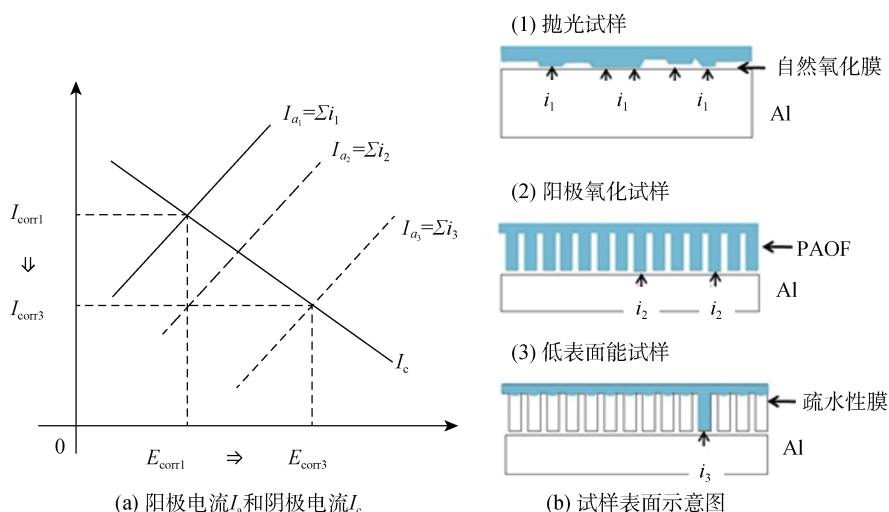


图 5 电化学及表面分析图

Fig. 5 Electrochemical and surface analysis diagrams

表面化学组成没有明显变化。根据界面结构模型，微孔中的水弧是 CA 提升的最主要因素。在 NaCl 溶液中的剩余电位高低顺序为：低表面能性试样>阳极氧化试样>电化学抛光试样，这说明阳极氧化提升耐腐蚀性能，而低表面能性加热处理可以进一步提升耐腐蚀性能。溶液和试样的界面模型表明，微孔中空气谷的存在是耐腐蚀性能提升的决定因素。

参考文献:

[1] WERNICK S, PINNER R, SHEASBY P G. The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys[M]. fifth edition. Teddington, Middlesex, England: Finishing Publications Ltd, 1987: 87-88.

[2] DIGGLE J W, VIJH A K. Porous anodic films on aluminum[M]//Oxide and Oxide films. New York: G C Wood, 1972: 71.

[3] THOMPSON G E. The introduction of PAOF[J]. Thin Solid Films, 1997, 297: 192-201.

[4] SHCHERBAKOV A I, SKVORTSOVA I B, ZOLOTAR EVSKII V I. Microstructure of Alumina[J]. Nanoscale and Nanostructured Materials and Coatings, 2009, 45: 67-73.

[5] ZARASKA L, SULKA G D, SZEREMETA J. The wettability of PAOF and electrochemical properties[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 4377-4385.

[6] SHIRTCLIFFE N J, MCHALE G, NEWTON M I. Nanoscale and nanostructured materials and coatings [J]. Langmuir, 2005, 21: 937-955.

[7] MIYAUCHI Y, DING B, SHIRATORI S. The wettability of AAO and electrochemical properties[J]. Nanotechnology, 2006, 17: 5151-5156.

[8] FU X, HE X H. CO catalytic oxidation on copper-embedded graphene[J]. Applied Surface Science, 2008, 255: 1776-1781.

[9] WANG Y H, WANG W, ZHONG L. Perspective on carbazole-based organic compounds as emitters and hosts in TADF applications[J]. Applied Surface Science, 2010, 10: 1016-1022.

[10] PATERMARAKIS G, MOUSOUTZANIS K, CHANDRINOS J. Preparation of ultra-active alumina of designed porous structure by successive hydrothermal and thermal treatments of porous anodic Al₂O₃ films[J]. Applied Catalysis A General, 1999(180), 345-352.

[11] HUANG Z M, ZHANG Y Z, KOTAKI M, et al. Microstructure of alumina, nanoscale and nanostructured materials and coatings[J]. Composites Science and Technology, 2003(63): 2223-2229.

[12] WOODWARD I, SCHOFIELD W C E, ROUCOULES V J, et al. The surface tension of porous structure and its calculation method[J]. Langmuir, 2003(19): 3432-3439.

Preparation of low surface energy aluminum oxide film under temperature-controlled heating and its corrosion protection

ZHENG Meng^{1, 2, 3}, ZHU Qing-jun³, SUN Xin³, LIU Fang-hao⁴, DUAN Ji-zhou³

(1. Center for Ocean Mega-Science, China Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Open studio for marine corrosion and protection, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China; 3. Key Laboratory of Marine Environment Corrosion and Fouling, Institute of Oceanology, China Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 4. Shandong North Chuangxin Waterproof Science and Technology Group Co., Ltd, Binzhou 256600, China)

Received: Jun. 19, 2020

Key words: porous anodic oxide film; low wettability; microstructure; anti-corrosion

Abstract: The wettability of alumina can be considerably increased by adding organic coatings. However, the organic coating has several disadvantages, such as unstable adhesion and environmental pollution. The surface morphology of PAOF is similar to that of some low wettability surfaces in the natural world. In this research, the wettability of PAOF can be further reduced by heating and cooling. In SEM observation, the surface of low wettability specimens exhibited a regular porous structure with a diameter of 176 nm. Through surface elemental analysis, the surface has a similar chemical composition before and after heat treatment. The heating and cooling process causes anodic oxidation of aluminum hydroxide and loss of water from the hydrate of the composite structure, exposing the basic porous structure. According to the calculation, when the diameter of the porous surface is approximately 176 nm, the water surface tension and pore air pressure in the hole balance the gravity of the water droplet. The electrochemical experiment showed that low wettability alumina has a lower current compared to normal alumina.

(本文编辑: 丛培秀)