# 无氟铜基超疏水表面的制备及其耐腐蚀性能研究

### 李雪伍<sup>1</sup>,段世龙<sup>1</sup>,石 甜<sup>1</sup>,梁靖松<sup>1</sup>,施 卫<sup>2</sup>

(1. 西安科技大学机械工程学院,陕西西安 710054;2. 江苏沙源检测校准技术有限公司,江苏苏州 215600)

[摘 要] 腐蚀失效是制约铜基金属材料应用和发展的瓶颈。超疏水表面作为一种耐腐蚀性功能改良新技术,为 解决铜金属腐蚀问题提供了有效途径。通过电火花线切割加工-硬脂酸表面修饰制备了超疏水铜表面,采用扫描 电镜观察了其表面微观形貌,借助视频光学接触角仪测量其润湿性能,进一步通过电化学工作站对其腐蚀行为进 行测试。结果表明:铜表面微米条形-纳米钟乳岩状分级复合结构被成功制备,并且该复合结构表面表现出优异的 超疏水特性。此外,与基材相比,所制备的表面的耐腐蚀性提升了99.35%,并对该超疏水表面的防腐机理进行了 系统研究分析,发现微纳复合结构的形成可有效捕获空气在试样表面形成固-气-液界面,其空气层的存在进一步 阻碍了基底与电解质之间的电子传递和物质转移速度,从而抑制了基体电化学腐蚀速率,使得超疏水铜试样耐腐 蚀性能显著提高。该方法简单高效用途广泛,制备过程环境友好,可适用大规模生产。

[关键词] 铜金属;超疏水表面;电火花线切割;耐腐蚀

[中图分类号] TG146.1 [文献标识码] A doi: 10.16577/j.issn.1001-1560.2023.0130 [文章编号] 1001-1560(2023)06-0022-05

# Study on Preparation and Corrosion Resistance of Fluorine Free Copper Based Superhydrophobic Surface

LI Xue-wu<sup>1</sup>, DUAN Shi-long<sup>1</sup>, SHI Tian<sup>1</sup>, LIANG Jing-song<sup>1</sup>, SHI Wei<sup>2</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Xi' an University of Science and Technology, Xi' an 710054, China;

2. Jiangsu Shayuan Testing and Calibration Technology Co., Ltd., Suzhou 215600, China)

**Abstract**: Corrosion failure is the bottleneck for restricting the application and development of copper-based metal materials. As a new technology of improving corrosion resistance, superhydrophobic surface provides an effective way to solve the problem of copper corrosion. In this work, the superhydrophobic copper surface was prepared by wire electrical discharge machining (WEDM) and surface modification with stearic acid. Subsequently, scanning electron microscope was used to observe the surface micro morphology, video optical contact angle meter was used to measure the wettability, and the corrosion behavior was further tested through the electrochemical workstation. Results showed that the micron strip nano stalactite graded composite structure on the copper surface had been successfully prepared, and the surface of the composite structure exihibited excellent superhydrophobic properties. In addition, compared with the substrate, the corrosion resistance of the prepared surface was found that the formation of micro nano composite structure could effectively capture air to form a solid gas liquid interface on the surface of the sample, and the existence of the air layer further impeded the electron transfer and material transfer rate between the substrate and the electrolyte. Thereby, the electrochemical corrosion rate of the substrate was inhibited, and the corrosion resistance of the superhydrophobic copper sample was significantly improved. Overall, the method was simple, efficient and widely used, and the preparation process was environmentally friendly, which could be applied to large-scale production.

Key words: copper metal; superhydrophobic surface; WEDM; corrosion resistance

## 0 前 言

铜及其合金具有优良的导电性、延展性、耐磨性等 优点<sup>[1]</sup>,被广泛应用于轻工业、机械制造业、国防、军工 等重要领域。铜的化学性质较为稳定,但当铜及其合 金应用于较为恶劣环境时易发生腐蚀<sup>[2,3]</sup>。腐蚀行为 不仅会影响工业设备的使用寿命,严重时会对人民生 命财产造成极大安全隐患。因此,铜基材料腐蚀防护

- [收稿日期] 2022-12-26
- [基金项目] 国家自然科学基金(52275211);陕西省创新能力支撑计划(2021KJXX-38);中国博士后科学基金面上项目 (2021M693883)资助
- [通信作者] 李雪伍(1988-),教授,博导,主要从事机械表界面行为研究,电话:13886071604,E-mail:lixuewu55@126.com

23

十分必要。超疏水薄膜表面具备优异耐腐蚀性能,利 用超疏水薄膜将腐蚀介质与基体材料隔绝分离是一种 有效的防护措施<sup>[4]</sup>,同时超疏水材料还具备自清洁<sup>[5]</sup>、 抗污染<sup>[6]</sup>等功能特性。

目前,构筑超疏水材料表面需满足表面微纳米粗 糙结构和低的表面能2个基本条件。因此,制备超疏 水表面主要遵循两个思路,一是在低表面能材料上构 建粗糙结构,二是使粗糙结构低表面能化。近年来科 研人员开发了多种多样的超疏水表面制备方法,例如 化学刻蚀法<sup>[7]</sup>、喷涂法<sup>[8]</sup>、阳极氧化法<sup>[9]</sup>等。Zhang 等[10] 通过化学刻蚀法在不锈钢基材上制备了超疏水表 面,其超疏水表面表现出优异的稳定性和自清洁性能, 且表面水接触角高达 159°, 滚动角低至 2°。Wang 等[11]采用两步喷涂法制备铝基材超疏水表面,通过在 基材上喷涂烃类树脂胶粘剂,然后将二氯二甲基硅烷 改性的疏水二氧化硅纳米颗粒喷涂于胶底漆上,其表 面水接触角达到 153.5°, 滚动角仅有 1.8°, 且在砂纸磨 损、手指擦拭和刮刀测试中,均表现出良好的耐磨性。 Gao 等<sup>[12]</sup>在 NaOH 和 H,O,混合溶液中通过阳极氧化 在 Ti-6Al-4V 基板上制备了低粗糙度结构的超疏水表 面,且制备出的钛合金表面不仅具有低的粗糙度和良 好的超疏水性,同时还具有长效稳定性和耐磨性。上 述方法均成功制备了超疏水表面或表面涂层,但制备 工艺较为复杂,对环境污染严重,且制备效率低,同时 需要较为昂贵的设备支持,限制了金属基超疏水表面 的工程推广与应用<sup>[13]</sup>。

本工作为环境友好型超疏水表面制备开发了一种 便捷方法:首先通过电火花线切割技术在纯铜试样表 面构筑出有序微米条形-纳米钟乳石状分级复合结构; 然后,经硬脂酸对线切割试样表面修饰处理,从而赋予其 较低的表面能,进一步实现优异超疏水性能表面制备;最 后,利用电化学工作站对超疏水试样的耐腐蚀性能进行 测试,并对其防腐蚀机理进行了细致分析与研究。

# 1 实 验

## 1.1 实验材料与过程

实验使用基材为纯铜(纯度>99.5%),硬脂酸(含量>96%),其它试剂均为市售分析纯。

为方便试样制备、结构表征及性能测试,首先将纯铜块切成尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm的试样,分别采用 400,800,1 000,1 500,2 000 号砂纸逐级将试样表面 打磨 至光滑。然后,采用中走丝电火花线切割机 (DK7750)在试样表面加工出有序条状结构。其中,高

强钼丝(φ80 μm)作为阴极,待加工试样作为阳极,线 切割电参数脉冲间隔为 70 μm,功率管数为 6 个,脉冲 宽度为 30 μm。试样经线切割加工后依次置于丙酮、无 水乙醇及去离子水中分别超声清洗 5 min,去除试样表 面磨屑和污物,然后经高纯氮气吹干备用。最后,将试 样置入 30 g/L 的硬脂酸乙醇改性溶液中,室温下改性 处理 4 h,取出后置于 100 °C 恒温干燥箱中干燥处理 10 min,即得到超疏水试样。

#### 1.2 实验表征

借助扫描电子显微镜(Sigma 300, 蔡司)观察试样 表面微观组织形貌,利用激光共聚焦显微镜(CX7 LZR, CLSM)观察线切割试样表面三维形貌,采用视频光学接 触角测量仪(OSA200, Dataphysics)对试样表面润湿性能 进行测量,通过电化学工作站(CHI660D, 辰华仪器)测 试试样动电位极化曲线,从而表征其耐腐蚀性能。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 表面微观形貌分析

线切割过程中,高强钼丝与金属分别接脉冲电源 两极,并将工作液填充于放电间隙中,通过"等边三角 形"(图 1a)加工路径规划,获得制备试样,其表面微观 形貌如图 1b,1c 所示。由图可知,切割出的条状结构 宽约 300 μm、高约 250 μm、沟槽间隙约 300 μm。进一 步由图 1d 所示微观形貌放大图可以看出,长约 100~ 1 000 nm 的钟乳石状结构生长在条状微凸表面。钟乳 石状结构是由电火花加工过程中一些气化或熔化的金 属未能及时排出,冷却后再次凝固所致。这种微纳复 合结构的形成对纯铜试样表面超疏水性能起到至关重 要的作用。

#### 2.2 表面润湿性测试

图 2 显示了铜试样经硬脂酸修饰处理前后的水接 触角及改性机理。由图可以看出:(1)未经改性处理的 试样表面水接触角仅为 26.5°,水滴在试样表面呈铺展状 态,表现出明显的亲水特性;(2)经硬脂酸改性处理后, 试样表面水接触角增至 105.4°,硬脂酸改性使得试样表 面疏水特性明显增强。这是因为硬脂酸是由极性亲水羧 基和非极性疏水烷烃长链构成,其化学活性较强,当端部 羧基与纯铜试样表面羟基发生反应时形成共价键,将硬 脂酸分子牢牢接枝在铜基材表面形成改性膜,进而使得 试样表面疏水性显著提高,其原理如图 2c 所示。

为进一步优化改性时间,对试样在硬脂酸改性溶 液中处理不同时间后置于 100 °C 条件下干燥处理 2 h 的表面进行润湿性测量,结果如图 3 所示。







图 2 铜试样经硬脂酸修饰处理前后的 水接触角及硬脂酸改性机理图

Fig. 2 Water contact angle of copper sample before and after stearic acid modification and mechanism diagram of stearic acid modification

根据实验结果可知:(1)随着改性处理时间的延长,试样表面水接触角逐渐增大。当改性时间增至4h时,接触角达到最大值105.4°,表明硬脂酸分子成功接

枝至基材表面形成改性膜;(2)然而,继续延长修饰处 理时间,接触角明显降低,这是由于改性处理时间过 长,硬脂酸水解产物偏聚所致;(3)当修饰处理时间为 6h时,试样表面出现明显白色絮状沉积物,这对试样 表面疏水性产生不利影响。



图 3 抛光试样表面经硬脂酸修饰不同时间时接触角的演化曲线 Fig. 3 The contact angle evolution curve of the polished sample surface for different stearic acid modification times

在获得最优改性处理时间后,进一步对电火花线切 割并经硬脂酸修饰前后的试样表面润湿性进行测量,结 果如图4所示。实验结果表明:(1)未经修饰处理的试 样表面水接触角为143.3°,相比抛光处理试样,其疏水性 能显著提高,但将试样倾斜翻转至 90°后,水滴在试样 表面仍表现不出任何动态效果,如图 4a,4b 所示;(2) 硬脂酸修饰处理后,试样表面水接触角增至 159.5°,滚 动角低至 6.2°,如图 4c,4d 所示,表现出明显的超疏水 特性。这是由于经电火花线切割制备得到的试样表面 微纳米分级结构与硬脂酸改性膜的协同作用,改变了 高黏滞固-液接触界面特征,表现出固-气-液三相复合 接触 Cassie 界面特性,表面复合结构得以捕获更多空 气相产生"气垫"效应将水滴托起,对水的黏滞阻力接 近消失,从而表现出优异的超疏水特性。





#### 2.3 耐腐蚀性测试

图 5 为抛光铜试样及超疏水铜试样的动电位极化 曲线。



Fig. 5 Potentiodynamic polarization curve of copper and superhydrophobic copper samples

图 5 中的极化曲线经 Tafel 外推法拟合后的电化 学参数见表 1,由表中数据可知,相比于抛光铜试样,超 疏水铜试样电位正向移动 0.74 V,电流密度降低了 2 个数量级,表明经处理后的超疏水铜试样的耐腐蚀性 能显著提高。此外,铜及超疏水铜试样腐蚀抑制率计 算公式如下:

$$\omega = (J_{\rm p} - J_{\rm s})/J_{\rm p} \times 100\% \tag{1}$$

式中, $J_p$ 表示抛光铜试样的腐蚀电流密度, $J_s$ 表示超疏水铜试样的腐蚀电流密度, $\omega$ 表示试样腐蚀抑制率。 计算结果表明:相比于抛光铜试样,经过线切割-硬脂 酸改性处理后的试样腐蚀抑制率提高了(95.68 – 0.62)/95.68×100%=99.35%。

表1 铜及超疏水铜试样的腐蚀电位和腐蚀电流密度

 
 Table 1
 Corrosion potential and corrosion current density of copper and superhydrophobic copper samples

试样	腐蚀电位/V	腐蚀电流密度/(μA·cm <sup>-2</sup> )
铜	-1.27	95.68
超疏水铜	-0.53	0.62

如上所述,超疏水铜试样耐腐蚀性显著提高,其优 异的耐腐蚀性能主要取决于表面构筑出的分层微纳复 合结构,其耐腐蚀机理如图 6 所示。润湿性测试结果 表明抛光铜试样表面具有明显的亲水性,这使腐蚀液 中的电解质可以直接与基体表面接触形成固-液接触 界面。在此条件下,活性阴离子直接侵蚀基板,产生腐 蚀坑。然而,对于线切割试样,其表面形成了粗糙微纳 复合结构,有助于捕获空气从而形成固-气-液界面。 由于空气相的引入,空气隔离层阻碍了基底与电解质 之间的电子传递和物质转移速度,抑制了基体电化学 腐蚀所需电子和物质交换转移过程。因此,超疏水铜 试样的耐腐蚀性能显著提高。



图 6 液滴与线切割试样表面之间的界面接触状态 Fig. 6 Interface contact state between droplet and wire-cut specimen surface

## 3 结 论

本工作主要针对纯铜超疏水表面制备新方法进行 了探索,并对其耐腐蚀性能进行了研究,得到以下结论:

(1)铜试样经电火花线切割后再于硬脂酸乙醇溶 液中改性4h并置于100℃条件下干燥处理2h获得 的抗润湿效果最佳;

(2)电火花线切割加工试样表面形成有序微米条 状-纳米钟乳石状分级结构,此结构能捕获大量空气, 在铜表面形成"气垫"效应,经测量其表面水接触角高 达159.5°,滚动角为6.2°,试样表现出优异的超疏水性 能,这为超疏水涂层制备提供了新思路;

(3)相比于纯铜试样,超疏水铜试样腐蚀电流密度显著降低,腐蚀电位正向大幅移动,腐蚀抑制率提高了 99.35%,表现出良好的耐腐蚀性。这种机械加工与化学修饰结合的方法简单、高效、环保,为制备超疏水防腐材料提供了新思路,后期可借助不同改性剂或应用于其他金属材料进行更深入的研究。

- [参考文献]
- [1] 孙澄川,卢 静,解 路,等.冷喷涂制备铜基合金涂层 研究进展[J].材料保护,2022,55(7):165-176.
  SUN C C, LU J,XIE L, et al. Progress in the preparation of copper-based alloy coatings by cold spraying [J]. Materials Protection, 2022, 55(7):165-176.
- [2] DING K K, FAN L, YU M J, et al. Sea water corrosion behaviour of T2 and 12832 copper alloy materials in different sea areas [J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2019, 54(6): 476-484.
- [3] 邓先钦,徐群杰,云 虹,等.具有超疏水表面的铜及铜 合金耐蚀行为研究进展[J].腐蚀与防护,2012,33(1): 51-54.

DENG X Q, XU Q J, YUN H, et al. Progress in research on corrosion performance of copper and copper alloys with super-hydrophobic surface [J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(1): 51-54.

- [4] 刘爽爽,付 超,胡程程,等. 混酸刻蚀制备 X80 钢超疏 水涂层及其耐蚀性研究[J]. 焊管, 2022, 45(9): 16-21.
  LIU S S, FU C, HU C C, et al. Preparation and corrosion resistance study of superhydrophobic coating on X80 steel by mixed acid etching [J]. Welded Pipe and Tube, 2022, 45 (9): 16-21.
- [5] 袁 冲,张景文,赖德林,等.超疏水石墨烯基材料的制备和自清洁防腐性能研究进展[J].材料保护,2022,55
   (6):127-133.

YUAN C, ZHANG J W, LAI D L, et al. Research progress

of preparation and self-cleaning anticorrosion properties of superhydrophobic graphene-based materials [J]. Materials Protection, 2022, 55(6): 127–133.

- [6] TANG S K, CHANG X T, LI M Y, et al. Fabrication of calcium carbonate coated-stainless steel mesh for efficient oilwater separation via bacterially induced biomineralization technique [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126597.
- [7] 刘戈辉,邢 敏,于 婷,等. TSA协同 HCI 化学刻蚀铝 片构筑低粘附超疏水表面及其稳定性[J].表面技术, 2019,48(12):140-149.
  LIU G H, XING M, YU T, et al. Fabrication of low adhesion superhydrophobic surface on aluminum by TSA cooperates with HCl chemical etching method and its stability [J].
  Surface Technology, 2019, 48(12): 140-149.
- [8] 冯含宇,邱会东,彭 英,等. 超双疏材料制备及其自修复 性能的研究进展[J].材料保护,2022,55(6):141-146.
  FENG H Y, QIU H D, PENG Y, et al. Research progress of preparation and self-healing properties of super-amphiphobic materials [J]. Materials Protection, 2022, 55(6): 141-146.
- [9] 庄明塔,徐睿思,刘灿森,等.阳极氧化法构筑的铝基超 疏水表面及其耐蚀性能[J].金属热处理,2021,46(9): 241-246.

ZHUANG M T, XU R S, LIU C S, et al. Superhydrophobic surface of aluminum alloy prepared by anodic oxidation and its corrosion resistance [J]. Heat Treatment of Metals, 2021, 46(9): 241-246.

- [10] ZHANG Y, ZHANG Z T, YANG J L, et al. Fabrication of superhydrophobic surface on stainless steel by two - step chemical etching [J]. Chemical Physics Letters, 2022, 797: 139567.
- [11] WANG C V, TANG F, LI Q, et al. Spray-coated superhydrophobic surfaces with wear-resistance, drag-reduction and anti - corrosion properties [J]. Colloids and Surfaces A -Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 514: 236-242.
- [12] GAO Y Z, SUN Y W, GUO D M. Facile fabrication of superhydrophobic surfaces with low roughness on Ti - 6Al - 4V substrates via anodization [J]. Applied Surface Science, 2014, 314: 754-759.
- [13] 赵亚梅,霍梦丹,曹婷婷,等.提升超疏水材料力学耐久性的研究进展[J].复合材料学报,2023,40(4):2004-2014.
  ZHAO Y M, HUO M D, CAO T T, et al. Progress in improving the mechanical durability of superhydrophobic materials [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023,40(4):2004-2014.