

超疏水涂层在金属腐蚀防护的应用和发展

辛瑾琦* 曾沛昱 顾鹏程 刘小清

南京航空航天大学 材料科学与技术学院 江苏南京 210016

摘要: 超疏水涂层因其卓越金属防腐性能,已成为近年来材料科学与工程领域的研究热点。通过构建表面微纳米结构和修饰低表面能材料,超疏水涂层能够显著降低水分及其他腐蚀介质与金属表面的接触面积,同时具备自清洁和耐污特性。研究表明,该技术在铝、铁、镍等金属材料的防腐中表现出优异的性能,主要通过减少腐蚀介质渗透、抑制腐蚀反应及延缓腐蚀产物积累实现长期保护。当前,超疏水涂层已通过溶胶-凝胶法、模板引导、电化学沉积与刻蚀等技术成功应用于实验室制备,但其耐久性、机械强度及大面积工业化制备尚存在挑战。未来研究将侧重于材料成分的优化、制备技术的创新以及多功能涂层的开发,以提升耐用性、自清洁性等综合性能,从而推动超疏水涂层在金属腐蚀防护领域的广泛工业化应用。

关键词: 金属腐蚀; 腐蚀防护; 超疏水

引言

金属材料因其卓越的力学性能、加工性能和广泛的应用范围,在现代工业中占据核心地位,广泛应用于建筑、交通运输、航空航天以及电子信息等关键领域。然而,金属腐蚀作为一种普遍存在的自然现象,严重制约了金属材料的服役寿命与结构安全,造成巨大的资源浪费和经济损失。因此,发展高效、持久的金属腐蚀防护技术,对于保障工业生产安全、提高资源利用效率具有重要的科学意义和工程价值。

当前,金属腐蚀防护技术已经发展出多种手段,以应对不同环境条件下的腐蚀问题,包含构建物理防护涂层、电化学防护、金属表面改性和添加腐蚀抑制剂等^[1]。尽管前述方法在不同程度上实现了金属防腐,但它们在实际应用中仍存在一些局限,如涂层的长期稳定性不足、电化学方法适用环境受限等。而近年来,随着仿生学和材料科学的发展,超疏水涂层作为一种新兴的防腐技术受到了广泛关注。超疏水涂层通过在金属表面构建微纳米结构和低表面能化学修饰,实现了接触角大于 150° 的“荷叶效应”,能够显著降低水分子在金属表面的附着和扩散,从而提供优异的防腐性能。这一领域的发展为金属材料在复杂环境中的耐久性提供了全新的解决方案,同时也为防腐技术开辟了新的研究方向。通过在金

属表面构建具有微纳米结构的疏水涂层,不仅能有效隔绝水分、盐分等腐蚀介质,还具有自清洁、耐污等多功能特性。相比传统防护技术,超疏水涂层展现出了更高效、持久的防腐能力,为解决复杂环境下的金属腐蚀问题提供了全新的研究思路和技术途径。

一、超疏水涂层的实现与应用

(一) 超疏水涂层的实现

超疏水涂层的实现主要依赖于两个关键要素:表面微纳米结构的构建和低表面能材料的修饰。通过结合这些元素,可以有效降低表面能并增强表面粗糙度,从而形成具有超疏水性能的材料表面。

构造微纳结构(如荷叶效应)是实现超疏水涂层的重要手段。通过设计和制造多层次的微纳米级粗糙结构,这些结构能够捕获空气,形成“气垫效应”,防止水滴完全浸润表面。微观上,表面粗糙度显著放大疏水分子层的效果,使水滴接触角增大($>150^\circ$),滚动角减小($<10^\circ$)。Cassie-Baxter模型是解释这一现象的主要理论框架,描述了水滴与空气在粗糙表面的复合接触状态^[2],如图1所示。

例如,Wu等通过激光纹理模板和纳米颗粒叠加生成微纳米复合结构,实现了超疏水表面,预测了气垫效果,接触角达到 160.3° ,滚动角低至 0.9° ^[3]。Choi等使用UV纳米压印技术结合微纳米结构设计超疏水表面,验证了粗糙度和接触角的理论关系,其中气垫效应是实现低

作者简介: 辛瑾琦(1999-),女,汉族,甘肃定西,硕士研究生,研究方向:表面改性。

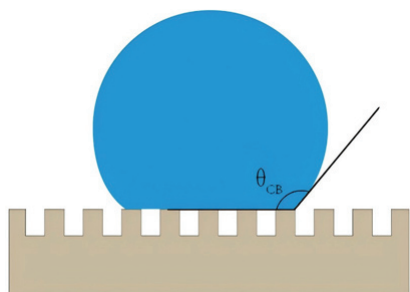


图1 Cassie-Baxter模型示意图

接触角滞后的关键^[4]。

此外，通过化学修饰也可以实现超疏水现象。常用的疏水材料包括全氟化合物和硅烷类材料，它们通过降低表面自由能来增强材料的耐久性和自清洁性能。例如，Li等人使用氟烷基硅烷和改性 SiO_2 颗粒，通过调整颗粒质量比形成多尺度结构，增强了液滴滚动性，并在酸碱和高温环境中保持涂层稳定，开发出一种耐用的超疏水/超疏油涂层^[5]。Martin等人利用PDMS和氟硅烷制备的超疏水涂层，展示了机械耐久性和透明特性，其中氟硅烷通过共价键结合到基底表面，进一步降低表面能，使水滴接触角增加到 150° 以上，增强表面自清洁能力^[6]。

超疏水涂层的实现涉及表面微纳米结构的构建和低表面能材料的修饰，这些技术为金属材料的防腐提供了新的思路。基于此，我们将探讨超疏水涂层在金属腐蚀防护中的应用，进一步揭示其在实际应用中的潜力和挑战。

(二) 超疏水涂层在金属腐蚀防护上的应用

超疏水涂层作为一种创新性的防腐技术，通过表面微纳米结构的构造与低表面能材料的作用，为金属基底的防护提供了强有力的屏障。金属表面覆盖超疏水涂层后，可以通过减少腐蚀介质的接触面积、防止腐蚀产物的积累和抑制电化学腐蚀反应来控制金属的腐蚀行为。本节将对超疏水涂层在常用的在铝、铁、镍等金属材料的腐蚀防护领域的应用展开介绍。

金属铝及其合金其广泛用于各个行业，常暴露在恶劣的环境条件下，其腐蚀问题非常突出。超疏水涂层通过减少金属表面与腐蚀剂的接触，显著提升铝的耐腐蚀性能。此类涂层具备高水接触角和低滑动角，有效防止水及其他腐蚀性物质附着。Boyer等研究者采用溶胶-凝胶法，在杂化有机无机基质中引入氧化锌(ZnO)颗粒，构建出超疏水表面。 ZnO 颗粒经无机缩聚形成微/纳米结构，溶胶-凝胶基质则由三仲丁醇铝(ASB)和三甲氧基硅烷(GPTMS)通过醇盐路线制备。此外，表面经十八

烷基膦酸(ODP)功能化改性，进一步增强疏水性能。该涂层在铝合金基底上形成均匀平滑的保护层，表现出优异的耐久性，即使在侵蚀环境下，疏水性也仅轻微下降^[7]。此研究突显了微/纳米结构与材料疏水特性协同作用的重要性，为铝合金长期防腐提供了新策略。

铁基材料在自然环境或特定腐蚀性环境中容易发生腐蚀，导致材料性能下降，甚至结构失效，造成巨大的经济损失和安全风险。Wang等人通过蜡烛烟灰涂层作为模板，在铁片表面成功构造了微纳米结构。通过火焰燃烧产生的烟灰沉积形成初始粗糙表面，再经过氯化铜乙醇溶液的处理和十八酸改性，最终获得了粗糙的三层结构铜层。该表面展现出显著的超疏水性能，水接触角达到 156.9° ，滑动角仅为 4.6° 。这一简单而有效的方法显示了模板引导技术在超疏水表面构造中的潜力，同时证明了其在铁基材料防腐领域的广阔前景，研究人员还开发了一种经济、环保的工艺，通过锌电沉积和硬脂酸乙醇溶液修饰，在碳钢基底上成功制造了超疏水表面^[8]。这种方法不仅操作简便，而且涂层的水接触角高达 155.7° ，展现出优异的疏水性能。与传统防腐涂层相比，此方法进一步降低了制备成本，也为碳钢基底的工业化防护应用提供了高效选择。

镍基合金广泛用于石油工业、航空航天涡轮机和地热工业等，镍基合金以其耐腐蚀性而闻名，但在恶劣的条件下它们仍然会受到腐蚀，从而导致严重损坏。Wu等人提出了一种利用线状电化学蚀刻法制造超疏水镍表面的新方法。在中性电解质氯化钠溶液中，通过线状阴极扫描阳极镍板的方式实现了微/纳米结构的构建，并通过化学改性进一步提升了疏水性能，接触角高达 153° ，滚动角为 10° 。此外，超疏水镍表面还表现出自清洁、防污、防腐蚀和耐磨性能。这项技术为提升镍基材的防护性能提供了理论支持和技术拓展，为其在严苛环境中的应用奠定了基础。

综上所述，超疏水涂层作为一种极具潜力的金属防腐技术，已在铝合金、铁基材料和镍基合金等多种金属基底上展现出优异的防护性能。通过溶胶-凝胶法、模板引导技术、电化学沉积以及电化学蚀刻等多种方法，研究者们成功构建了具有微纳米结构的超疏水表面，并结合低表面能材料的改性，显著提高了金属材料的耐腐蚀性。这些研究不仅揭示了微观结构与材料疏水性之间的协同作用机制，也为不同金属材料的防腐提供了多样化的技术途径。然而，超疏水涂层的实际应用仍面临

一些挑战,如涂层的耐久性、机械强度以及大面积制备的经济性等问题^[9]。因此,未来的研究需要进一步探索更高效、更经济、更环保的制备方法,并着重提升超疏水涂层的综合性能,以满足工业化应用的需求。

(三) 超疏水涂层在金属腐蚀防护的发展前景

尽管超疏水涂层在金属腐蚀防护领域已取得显著进展,并展现出巨大的应用潜力,但其发展依然面临着诸多挑战,仍需在材料成分、制备技术和性能优化等方面持续深入研究。

超疏水涂层的性能与其材料组成密切相关,未来的研究将侧重于纳米颗粒的复合与功能化和复合结构的协同设计。纳米颗粒的引入是构建微纳米粗糙结构的关键,一方面,可以通过多组分纳米颗粒的复合来丰富涂层的结构层次和化学键合,如Zhou等人的研究,将SiO₂和ZnO纳米颗粒结合,显著提高了涂层的超疏水性和机械稳定性。另一方面,可以通过对纳米颗粒进行表面功能化改性,如采用氟硅烷、硬脂酸等低表面能物质进行修饰,进一步降低涂层的表面能,增强其疏水性能。单一的超疏水涂层往往难以兼顾耐腐蚀性、机械强度和耐久性等多重性能。因此,设计具有多层或梯度结构的复合涂层成为一种趋势。例如,Xu等人制备的Ni-P/CeO₂超疏水复合涂层,通过Ni-P基体提供机械支撑,CeO₂纳米颗粒赋予疏水性,实现了防腐与减摩的协同^[10]。未来的研究可以探索更多种类的复合结构,如核壳结构、多孔结构等,以满足不同应用场景的需求。

高效、低成本、环保的制备技术是超疏水涂层走向工业应用的关键。目前,沉积法和喷涂法是两种主要的制备方法,未来的发展方向包括沉积法的精确控制与多样化和喷涂技术的便捷化与规模化等。电沉积、化学气相沉积(CVD)等方法具有可控性强、成膜均匀等优点。Sun等人采用电沉积法制备了具有柱状结构的铜微结构,结合ZrO₂纳米颗粒和PTFE,实现了超疏水表面的构筑和优异的耐腐蚀性,而Abdolmaleki等人则通过CVD、阳极氧化和化学蚀刻的组合策略,制备了具有分级微纳米结构的超疏水铝表面。未来的研究可以进一步优化沉积参数,探索新型沉积体系,实现对涂层结构和成分的精确调控。喷涂法具有操作简单、适用性广等优点,是实现大面积超疏水涂层制备的有效途径。Jiang等人采用一步喷涂技术,将改性SiO₂颗粒和环氧树脂复合,制备了耐磨、耐腐蚀的超疏水涂层^[11]。未来的研究可以开发更高效的喷涂设备和工艺,优化喷涂参数,实现超疏水涂层

的快速、大面积制备。

超疏水涂层的最终目标是实现金属材料的长期有效防护。未来的研究将重点关注长期耐用性的增强和自清洁和防污功能的拓展等。超疏水涂层在长期服役过程中,容易受到机械磨损、化学腐蚀等因素的影响,导致其失效。Zhang等人研究了超疏水涂层在盐雾腐蚀环境下的耐久性,发现涂层结构和疏水性会随着腐蚀时间的延长而逐渐退化^[12]。因此,未来的研究需要开发具有更高机械强度、耐腐蚀性和抗老化性能的超疏水涂层,如通过引入自修复组分、增强界面结合力等方式,提高涂层的服役寿命。超疏水表面具有“荷叶效应”,可以有效防止水滴、灰尘等污物的附着,实现自清洁。未来的研究可以进一步拓展超疏水涂层的自清洁和防污功能,如开发具有抗菌、防冰、防油等特性的多功能超疏水涂层,以满足更广泛的应用需求。

超疏水涂层在金属腐蚀防护领域具有广阔的发展前景,通过材料成分的创新与优化、制造技术的革新与发展以及性能的提升与应用的拓展,有望实现超疏水涂层的大规模工业应用,为金属材料提供更加高效、持久的防护。

结论

本文系统综述了超疏水涂层在金属材料防腐领域的应用与发展。研究表明,通过构建表面微纳米结构并修饰低表面能材料,超疏水涂层能显著提高铝、铁、镍等金属材料的耐腐蚀性能。其防腐机制主要在于减少腐蚀介质接触、防止腐蚀产物积累和抑制电化学腐蚀。尽管溶胶-凝胶法、模板引导、电化学沉积与刻蚀等技术已成功制备出性能优异的超疏水涂层,但其耐久性、机械强度和大规模制备仍面临挑战。

展望未来,超疏水涂层的发展方向主要集中在:优化材料成分,通过纳米颗粒复合功能化和复合结构协同设计,提升涂层性能;创新制备技术,实现精确控制、便捷化与规模化生产;提升涂层性能,增强长期耐用性并拓展自清洁、防污等多功能性。随着研究深入和技术进步,超疏水涂层有望在金属防腐领域发挥更大作用,为各行业金属材料的长期服役提供可靠保障。

参考文献

[1]Liu Y, Chen F, Wang B等.聚合物缓蚀剂在金属腐蚀控制中的应用综述[J].2024.

- [2]Hejazi V, Moghadam A D, Rohatgi P等.超越Wenzel和Cassie-Baxter理论:粗糙表面润湿的二阶效应[J].Langmuir, 2014, 30(31): 9423-9429.
- [3]Wu L Y L, Shao Q, Wang X C等.利用激光纹理模板压印技术制备分层结构的溶胶-凝胶超疏水涂层[J].Soft Matter, 2012, 8(23): 6232.
- [4]Choi Y W, Han J E, Lee S等.紫外光压印技术制备超疏水薄膜[J].Macromolecular Research, 2009, 17(10): 821-824.
- [5]Li Q, Guo Z.高氟化SiO₂粒子组装的耐用超疏水和超疏油涂层在硬质和软质材料上的应用[J].Nanoscale, 2019, 11(39): 18338-18346.
- [6]Martin S, Bhushan B等.透明、耐磨、超疏水和超疏油的聚二甲基硅氧烷(PDMS)表面[J].Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 488: 118-126.
- [7]Boyer Q, Duluard S, Tenailleau C等.使用微/纳米结构ZnO粒子和溶胶-凝胶基质制备功能化超疏水涂层[J].Journal of Materials Science, 2017, 52(21): 12677-12688.
- [8]Wang J, Chen H.通过模板辅助化学沉积法制备超疏水表面[J].Materials Express, 2020, 10(8): 1346-1351.
- [9]Peng X, Xu T, Ma W等.构建多功能超疏水涂层的新方法及其在防腐、自清洁、膜蒸馏和水油分离中的应用[J].Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 113782.
- [10]Xu Y, An K, Wang Y等.设计一种稳健的Ni-P/CeO₂超疏水复合涂层以实现协同增强的防腐保护和减摩性能[J].Langmuir, 2024, 40(32): 16771-16782.
- [11]Abdolmaleki M, Allahgholipour G R, Tahzibi H等.具有增强防腐性能的超疏水铝材制备[J].Materials Chemistry and Physics, 2024, 313: 128711.
- [12]Zhang X, Gong A, Zheng Y,等.铝合金盐雾腐蚀环境下超疏水涂层的耐腐蚀性能及腐蚀机理[J].physica status solidi (a), 2022, 219(22): 2200301.