

光响应型钛基纳米薄膜的制备 及防腐性能研究

李文靓^{1,2}, 彭 穗^{1,2}, 辛亚男^{1,2}, 唐 敏^{1,2}

(1. 攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000; 2. 成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司, 四川 成都 610300)

摘 要: 基于企业生产研究背景与优势, 提出利用廉价且易得的钛源(例如: TiOSO_4) 材料为原料, 采用反应简单、操作便捷的 sol-gel 法在基材表面制备一层或多层纳米级钛基薄膜, 研究镀膜后基材在紫外光光照和暗态条件下的耐腐蚀能力, 意图通过镀膜大幅度提高基材的耐腐蚀能力。通过选择钛源、沉淀剂、水溶胶的钛浓度、络合剂比例和反应温度优化水溶胶制备工艺; 同时研究不同浓度水溶胶的粘温特性及采用水溶胶浓缩为干凝胶的方法对水溶胶中颗粒粒径和形貌进行观测, 溶胶粒径均小于 50 nm。后期采用匀速提拉法在基板表面进行不同层数薄膜的制备, 采用相应热处理得到纳米钛基薄膜, 并研究纳米薄膜的形貌。最后将基片制作成电极浸渍在 3.5% 氯化钠溶液中测试其防腐性能, 制备纳米薄膜表面颗粒粒径均小于 50 nm, 五层膜厚度在 1 μm 左右。防腐性能测试结果表明在基材表面制备防腐薄膜提高了基材腐蚀电位、降低其腐蚀电流, 在暗态条件下, 相较基板的防护效率最高可达 99.73%; 在紫外光照下, 相较基板的防护效率最高可达 99.14%。同时通过暗态和紫外光照下的基板的开路电位分析, 在紫外光照射下相对于暗态下的开路电位出现不同程度负移的情况, 展现出薄膜具有光响应性。

关键词: 纳米钛基薄膜; sol-gel 法; 硫酸氧钛; 钛基水溶胶; 防腐性能; 光响应性

中图分类号: TF823, TG174

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)06-0120-13

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.06.017

开放科学(资源服务) 标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation and anti-corrosion properties of photoresponsive titanium based nano-films

Li Wenjing^{1,2}, Peng Sui^{1,2}, Xin Yanan^{1,2}, Tang Min^{1,2}

(1. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Chengdu Advanced Metal Materials Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Chengdu 610300, Sichuan, China)

Abstract: Based on the research background and advantages of enterprise production, cheap and easily available titanium sources (such as TiOSO_4) were used as raw materials to prepare one or more nano-titanium-based films on the substrate surface by sol-gel method with simple reaction and convenient operation. The corrosion resistance of substrate after coating was studied under ultraviolet light and dark state conditions, with the intention of greatly improving the corrosion resistance of the substrate through the coating. The preparation process of hydrosol was optimized by selecting titanium source, precipitant, titanium concentration of hydrosol, proportion of complexing agent and reaction temperature. At the same time, the viscosity and temperature characteristics of hydrosol at different concentrations were studied, and the size and morphology of the particles were observed by the sol-gel method. The particle

size of the sol was less than 50 nm. In the later stage, the films with different layers were prepared on the substrate surface by uniform pulling method, the nano titanium based films were obtained by corresponding heat treatment, and the morphology of the nano films was studied. Finally, the substrate was made into an electrode and immersed in a 3.5% sodium chloride solution to test its anti-corrosion performance. The particle size on the surface of the nano-film was less than 50 nm, and the thickness of the five layers of film was 1 μm . The results show that the corrosion resistance of the substrate can be improved by anti-corrosive film on the substrate surface. The protection efficiency is up to 99.73% and 99.14% respectively in dark state and under ultraviolet light, compared with that of the substrate. Meanwhile, through the analysis of the open circuit potential of the substrate under dark state and ultraviolet light, the negative shift of the open circuit potential of the substrate under ultraviolet light is different from that of the dark state, which shows the light response of the film.

Key words: nano-titanium-based film, sol-gel, titanium-based hydrosol, anti-corrosive, TiOSO_4 , light response

0 引言

金属腐蚀问题遍及国民经济的各个领域,从日常生活到工农业生产,从尖端科学技术到国防工业的发展,凡是使用金属材料的地方,都存在不同程度的腐蚀问题。据报道,在我国每年由于腐蚀造成的损失约八千亿元,占 GDP 的 3% 左右。全世界每年因腐蚀而报废的金属材料约占当年金属生产总量的 10%,我国每年因受腐蚀而报废的钢铁达一千多万吨,严重地阻碍了社会的发展^[1]。因此金属材料的防腐研究对金属材料的有效利用和减少原材料的损失等方面都有着非常重要的意义。随着近年来的研究,金属材料的防腐能力逐步增强,例如不锈钢等产品的问世,然而不锈钢的不锈只是相对的^[2],不锈钢表面存在非金属化合物,当环境中存在 Cl^- 时,由于“闭塞电池”的作用,使该区域的腐蚀加速,发展为坑点和缝隙腐蚀的形态,坑外的 Cl^- 向坑内迁移,而坑内的金属离子向坑外迁移,形成电化学腐蚀^[3];铁碳合金是用途最广的材料,但是其耐腐蚀能力不足,在大气和水中会很快生锈;高硅铸铁由于其表面有一层氧化硅保护膜所以有良好的耐腐蚀性能,但是其在氢氟酸及浓碱液中仍旧会发生腐蚀;铝合金虽然对有机溶剂和有机酸的耐腐蚀性较好,但是在还原性强酸或强碱中均不耐腐蚀^[4]等等。

金属 Ti 是一种银灰光泽的过渡金属,具有熔点高 (1 675 $^{\circ}\text{C}$)、硬度大、可塑性强、密度小 (4.51 g/cm^3) 等优点。由于钛表面所生成的几个到几十个纳米的氧化膜极其完整致密,具有遭局部破坏后瞬间自修复的能力,因此金属钛及其合金皆具有非常好的抗腐蚀能力,钛基薄膜同样也具有相关特性。研究表

明 TiO_2 薄膜对金属具有阴极保护作用,即 TiO_2 薄膜作为光生阳极,在光照下为被保护金属提供足够的电子,使其电位从腐蚀区下降到稳定区,从而实现对金属的电化学保护。作为金属防腐涂层(钝化层,涂料,自牺牲涂层), TiO_2 薄膜具有成膜致密、使用寿命长等优点,具有能阻隔金属与腐蚀介质的接触腐蚀和对金属进行阴极保护的双重防腐作用^[5-6]。

现已报道的 TiO_2 薄膜制备方法有沉淀法、溶胶-凝胶法^[7-8]、水热法等几种,以上方法虽已取得了一定的进展,但大多停留在实验室研究阶段,且制备工序复杂、试验条件严苛、原材料昂贵、至今未见钛基薄膜制备产业化的相关报道^[9-10]。同时,大部分 TiO_2 薄膜主要用于光催化领域^[11-12],在防腐领域还缺乏大量研究,且不同工艺制备的 TiO_2 薄膜防腐性能不同,单纯的 TiO_2 薄膜的防腐性能仍具可提升空间。因此制备一种原材料价格便宜、制备工序相对简易、防腐性能更佳的具有响应型的纳米级钛基薄膜用于金属材料表面进行防腐保护是有必要的。

笔者提出采用纳米级钛基薄膜对金属进行光生阴极防腐保护,此技术不需要牺牲阳极,也不需要消耗电能来对金属进行保护,从理论上说,此种材料可以作为一种永久性的防腐涂层。但是钛系薄膜制备的关键及难点在于制备工艺是否具有足够的可控性、原材料成本是否合适、是否适合大批量生产且足够环保、薄膜的防腐能力是否具有可提升空间,这将是钛基薄膜研发及应用的核心。本试验后期若能实施,将形成具有光响应型的纳米级防腐钛基薄膜的可控合成工艺技术,为将钛系廉价材料用于钢铁行业防腐问题打下一定的基础。

1 纳米钛基溶胶的制备技术

1.1 钛源及沉淀剂的选择

基于本公司钒钛资源丰富,钛源广泛,硫酸氧钛(TiOSO_4)易于获得,且价格便宜,后期工业化难度较小,因此笔者选择硫酸氧钛为钛源进行试验。合适的沉淀剂需具备能获得溶解度小的沉淀、易于挥发或易分解、本身的溶解度要尽可能大,以减小沉淀对它的吸收且具有良好的选择性。常采用的沉淀剂有氢氧化物沉淀法、草酸盐沉淀法、硫化物沉淀法和磷酸盐沉淀法等,其中氢氧化物沉淀法用的最多。因此钛源为硫酸氧钛时所使用的沉淀剂选择氨水,此沉淀剂的优点是 OH^- 丰富,有利于形成偏钛酸沉淀。

1.2 试验方法与步骤

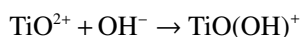
采用反应简单、操作便捷的 sol-gel 法^[13]在基材表面制备一层或多层纳米级钛基薄膜,研究镀膜后钢材在光照和非光照条件下的耐腐蚀能力,意图通过镀膜大幅度提高钢材的耐腐蚀能力。试验用试剂见表 1。

表 1 试验试剂
Table 1 Experimental reagents

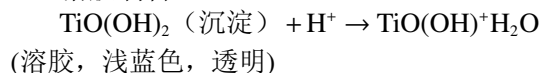
试剂名称	分子式	生产厂家	纯度
硫酸氧钛	$\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	天津市光复精细化工研究所	分析纯
氨水	NH_4OH	成都市科隆化学制品有限公司	分析纯
硝酸	HNO_3	重庆川东化工集团有限公司	分析纯
无水乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	成都金山化学试剂有限公司	分析纯

首先将一定量的市售 TiOSO_4 固体分散于去离子水中配置成浓度为 (0.2 mol/L) 溶液。将市售浓氨水加入去离子水中,配置成一定浓度稀溶液,搅拌 $5 \sim 10 \text{ min}$ 。然后以 $250 \sim 450 \text{ r/min}$ 转速搅拌 TiOSO_4 溶液,将沉淀剂溶液逐滴加入 TiOSO_4 溶液,发生共沉淀反应,并调节 pH 值于 $5 \sim 7$ 时出现白色沉淀。搅拌一定时间待反应彻底,将白色沉淀过滤并分别用无水乙醇、去离子水清洗,直到用质量分数为 5% 的 BaCl_2 检测不到 SO_4^{2-} 为止。再将所得白色沉淀分散于一定量的去离子水中并进行搅拌 15 min 使其分散。络合剂选择稀硝酸,以一定量添加到悬浮液中,并不断搅拌 $30 \sim 60 \text{ min}$,室温下加热至一定温度并保温一定时间,后静置陈化反应 12 h ,最终得到米蓝色透明的钛基水溶胶。

TiOSO_4 水解沉淀过程及水溶胶形成过程涉及的反应方程式:



溶胶制备:



1.3 试验条件优化

为节约资源,在工艺流程确定后需要进行试验条件优化,除了钛源、沉淀剂的选择是试验研究的必要因素外,形成钛基水溶胶的反应温度、络合剂用量皆为需要优化的条件。

1.3.1 反应温度优化

沉淀剂溶液逐滴加入 TiOSO_4 溶液中发生共沉淀反应后,所得白色沉淀需清洗干净,此小节试验选择将所得白色沉淀分散于一定量的去离子水中配置成 Ti 浓度为 0.1 mol/L 的悬浮液,并进行搅拌 15 min ,使沉淀均匀分散。络合剂选择稀硝酸,以一定量添加到悬浮液中,并不断搅拌 $30 \sim 60 \text{ min}$,室温下加热至一定温度,此处试验温度分别为 $60、65、70、75、80、85、90、95、100 \text{ }^\circ\text{C}$,并保温一段时间,白色悬浮液变为米蓝色透明溶液后 0.5 h 停止加热,后静置陈化反应 12 h ,最终得到米蓝色透明的钛基水溶胶。研究发现温度并不会影响实验最终样品的生成,但是会一定程度影响反应时间(图 1)。随着试验温度的上升,所需试验时间逐步减少,从 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应需要 360 min 才出现米蓝色透明水溶胶, $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 则只需要保温 120 min 即可得到米蓝色透明水溶胶,温度上升 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 则可节约 4 h ,后续升温至 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 所需反应时间均在 120 min 左右,从反应时间和保持温度所需耗能角度考虑,以硫酸氧钛为钛源的水溶胶最适宜保温温度为 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

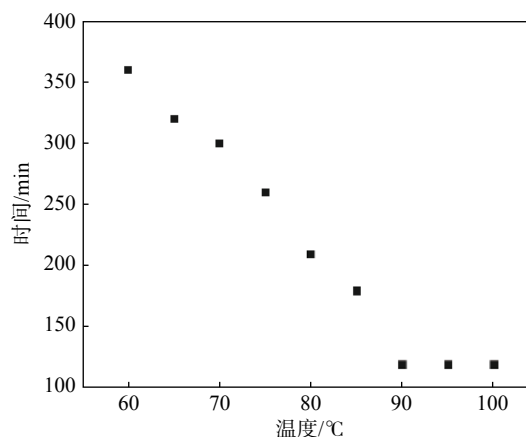


图 1 温度对反应时间的影响
Fig. 1 Effect of temperature on reaction time

1.3.2 络合剂比例优化

本小节主要研究络合剂 HNO_3 用量对试验结果的影响, 此处就 H^+/Ti 摩尔比等于 3、3.5、4、4.5 和 5 研究其对形成钛基水溶胶的影响, 此处选择的 Ti 浓度为 0.1 mol/L 的悬浮液在反应温度为 90 °C 温度保温 120 min。 H^+/Ti 摩尔比直接影响到溶胶是否透明, 从理论上说, H^+/Ti 摩尔比为 4 时沉淀刚好完全能够解胶, 因试验过程中存在物料损耗等原因, 实际操作结果如图 2 所示, H^+/Ti 摩尔比为 4 时存在少量的沉淀, 只有当摩尔比逐渐增大到 5 时, 溶胶中才几乎没有沉淀物残留, $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 此时基本完全反应生成 $\text{TiO}(\text{OH})^+\text{H}_2\text{O}$ 均一稳定的溶胶。因此反应时选择络合剂 HNO_3 的用量主要取决于 H^+/Ti 摩尔比, 摩尔比为 5 时为反应最佳条件。

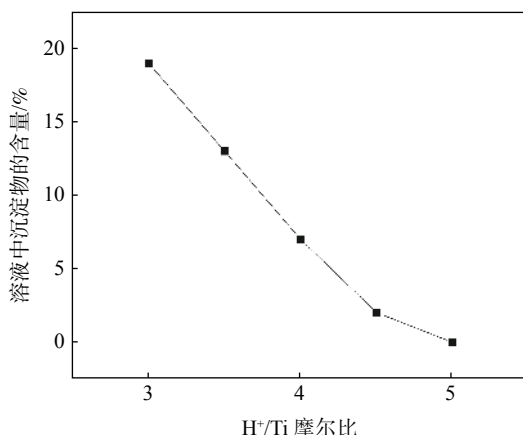


图 2 H^+/Ti 摩尔比的影响
Fig. 2 Effect of H^+/Ti mole ratio

1.4 以硫酸氧钛为原料时不同浓度水溶胶粘温特性

图 3 为以硫酸氧钛为原料的水溶胶粘温特性曲线, 温度变化测试点为 25、35、45 和 55 °C, 研究的水溶胶体系的钛浓度为 0.05、0.1、0.15 和 0.2 mol/L。由图 3 可知随着钛浓度的增加, 相同条件下溶液粘度有较小的提高, 是因为离子数目的增加导致离子之间相互排斥作用增大, 因此粘度有所提高。除此之外, 温度对水溶胶的粘度也有一定程度的影响, 随着温度的升高, 同一钛浓度的水溶胶的粘度会随着降低, 因为随着温度的升高, 分子的内能增加, 分子相互之间作用力约束不足以限制越来越强的分子运动, 分子间间距增大, 分子间吸引力减小, 粘度取决于分子间的内摩擦, 对于液体来说, 其内摩擦由分子间吸引力决定, 当温度升高, 液体分子间间距增大, 使得分子间吸引力减少, 于是内摩擦力减小, 结果就导致了水溶胶粘度值的变小。四种浓度的水溶胶粘度皆接近于水, 有利于制备纳米级厚度的薄膜。

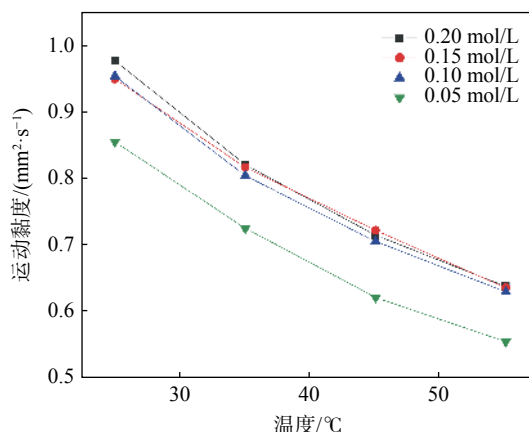


图 3 以硫酸氧钛为钛源的水溶胶粘温特性
Fig. 3 Viscosity-temperature characteristics of the hydro-sol using titanium oxysulfate as titanium source

1.5 不同浓度纳米钛基水溶胶的粒径分析

水溶胶的粒径测试方法较多, 此处笔者选择将不同浓度的水溶胶放入真空干燥箱内进行蒸发干燥试验, 将水溶胶变为干凝胶, 再通过研磨法将干凝胶研碎, 后期通过扫描电子显微镜进行观测干凝胶颗粒粒径大小。此处观测水溶胶的粒径大小是为确保后期热处理后的薄膜表面纳米颗粒的大小符合试验初期设计。

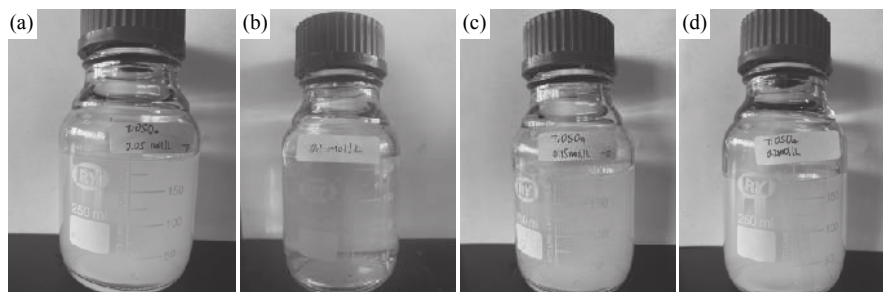
各取 10 mL 不同浓度的以硫酸氧钛为原料的水溶胶 (图 4) 置于真空干燥箱 100 °C 干燥 32 h 后水溶胶变为米白色干凝胶, 用研钵将其研成较细的粉末, 后续通过 SEM 观察干凝胶颗粒的形貌, 所有干凝胶颗粒的形貌为球形颗粒 (图 5), 观察发现钛浓度的不同并不影响凝胶颗粒的粒径, 四个浓度的干凝胶颗粒大小形貌皆相近。四个样品均出现了不同程度的团聚, 原因分析为研磨时间和力度不够, 或因为纳米颗粒具有很高的表面积, 粒径越小表面原子的比例迅速增加, 并处于高度活化状态, 导致表面原子配位数不足和高表面能, 从而使这些原子极易与其他原子相结合而稳定下来, 出现了颗粒的团聚。如图 5 所示, 同一批样品中较大的颗粒粒径为 35 nm, 较小的颗粒粒径为 5 nm, 大部分凝胶颗粒的粒径均在 10 nm 左右。

2 纳米钛基薄膜的制备及形貌表征

纳米钛基薄膜主要是附着在基板上对其进行相关研究的, 此节所选取的基板为铝合金 5083, 虽然铝合金在干燥大气条件下, 钝化膜不容易被破坏, 但是长期暴露在户外大气环境下会发生局部点蚀, 在海洋大气中 Cl^- 对钝化膜具有较强破坏作用, 在海水

中其钝态更加不稳定,在工业环境中,铝合金 20 年的平均腐蚀速率为 $1\ \mu\text{m/a}$,而不同腐蚀条件下,点蚀

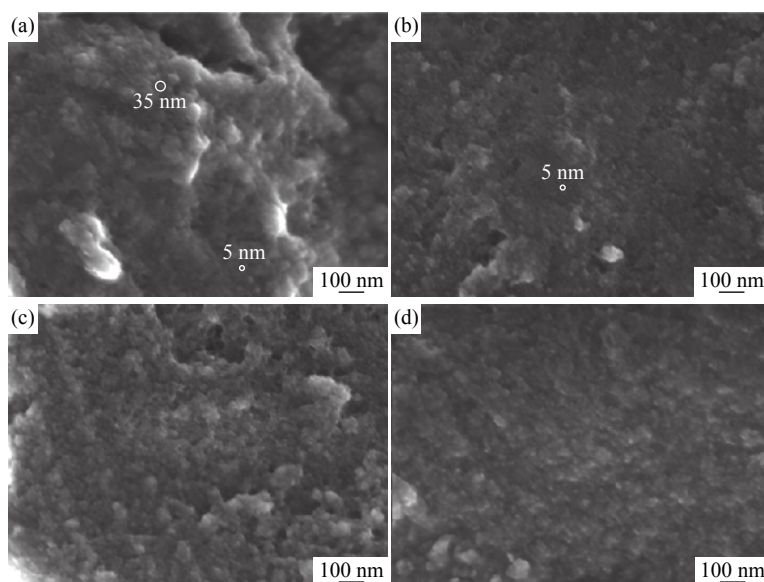
程度则严重很多^[14-15]。因此此处选择铝合金 5083 当基板并进行研究。



(a) 0.05 mol/L; (b) 0.1 mol/L; (c) 0.15 mol/L; (d) 0.2 mol/L

图 4 以硫酸氧钛为原料的水溶胶

Fig. 4 Hydrosol using TiOSO_4 as raw material



(a) 0.05 mol/L; (b) 0.1 mol/L; (c) 0.15 mol/L; (d) 0.2 mol/L

图 5 以硫酸氧钛为原料的干凝胶 SEM 形貌

Fig. 5 SEM images of dry-gel using TiOSO_4 as raw material

2.1 以硫酸氧钛为原料的薄膜制备

基片需分别用 600 目 ($25\ \mu\text{m}$) 和 1 000 目 ($15\ \mu\text{m}$) 水砂纸打磨后置于丙酮、无水乙醇和去离子水分别超声 15 min,干燥箱 $100\ ^\circ\text{C}$ 干燥 10 min。镀膜手段则为浸渍提拉法,每次将基片在水溶胶中浸渍 2 min,提拉机以 $2\ \text{cm/min}$ 提拉,此处镀膜研究主要镀 1~5 层膜,每镀一层膜均需在 $100\ ^\circ\text{C}$ 下烘干 5 min 再进行下一次镀膜。

热处理 $300\sim 600\ ^\circ\text{C}$ 煅烧出薄膜的晶型主要为锐钛矿型, $600\sim 800\ ^\circ\text{C}$ 煅烧出薄膜的晶型主要为金红石型,因此选择 $500\ ^\circ\text{C}$ 为煅烧温度, 120 min 加热到 $500\ ^\circ\text{C}$,保温 180 min 最后自然降温至室温取出,

热处理后纳米级的钛基薄膜就在基材表面生成。

2.2 钛基薄膜的形貌表征

主要采用场发射扫描电镜 (SEM)^[16] 和能谱仪 (EDS)^[17] 的检测手段对钛基薄膜的表观形貌、元素分布及侧面五层薄膜的厚度来进行分析。

不同钛浓度水溶胶制备薄膜的 SEM 形貌(12345 分别对应 1~5 层)分别见图 6、7、8 和图 9,由图可见,纳米薄膜由致密的纳米颗粒堆积而成,无缝隙,纳米颗粒的粒径均在 $20\ \text{nm}$ 左右,可见通过热处理手段,前驱体高温分解得到的颗粒表面原子具有很高的活性,容易使颗粒表面的原子扩散到相邻表面并与其对应的原子键合,形成稳定的化学键,因此造

成球形颗粒直径开始增大。钛浓度较低及层数较少的薄膜颗粒均沿着基片磨痕生长, 随着钛浓度的增加及层数增加, 基片表面的磨痕逐渐变浅, 0.1 mol/L 钛浓度水溶胶制备的五层薄膜和 0.2 mol/L 钛浓度水溶胶制备 1~5 薄膜均出现了大块状的团聚, 但是小颗粒的形貌和粒径并未发生变化, 只是表层颗粒分布的均匀程度较其他钛浓度及不同层数制备出的薄膜颗粒分布的均匀程度相对较差。由此可见, 浓度

变化和层数变化不会引起纳米颗粒形貌和粒径的变化, 但是会影响纳米颗粒均匀分布, 薄膜的均一性会受到影响。高浓度水溶胶制备的薄膜均一性不够, 层数越多越容易发生团聚, 分析原因有以下几点, 一纳米颗粒具有较高的化学活性, 表现出强烈的表面效应, 很容易发生聚集而达到稳定状态; 二是粒子间的吸附作用大于排斥作用; 三是湿凝胶的脱水干燥加上高温煅烧引起粉体的团聚。

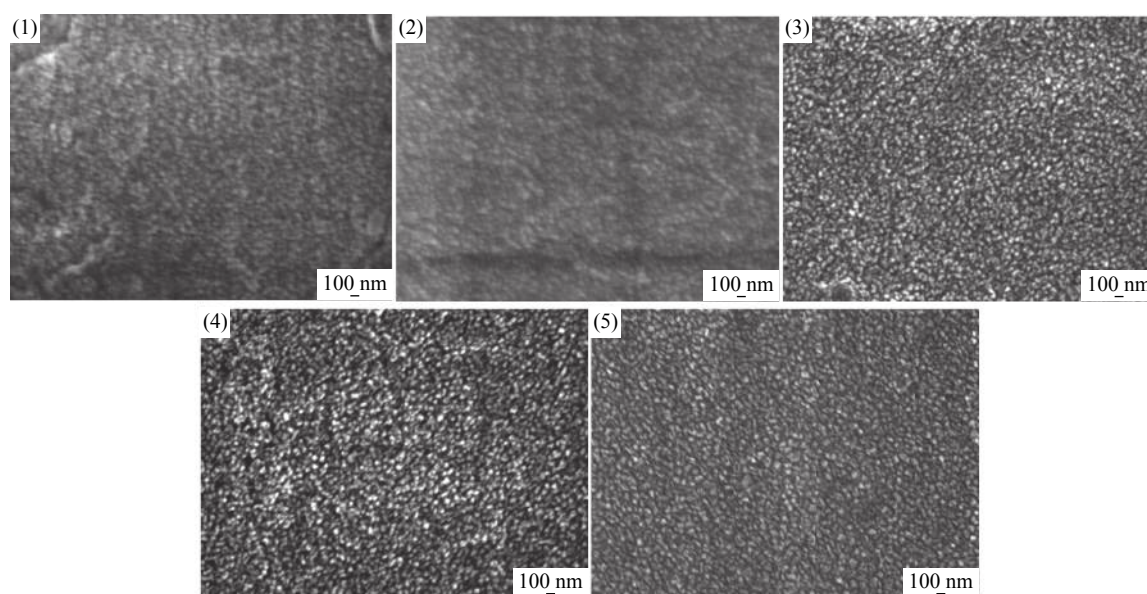


图 6 Ti 浓度 0.05 mol/L 的以 TiOSO_4 为原料的水溶胶制备薄膜的 SEM 形貌(1~5 层)

Fig. 6 SEM images of films prepared by TiOSO_4 hydrosol with 0.05 mol/L Ti (layers 1~5)

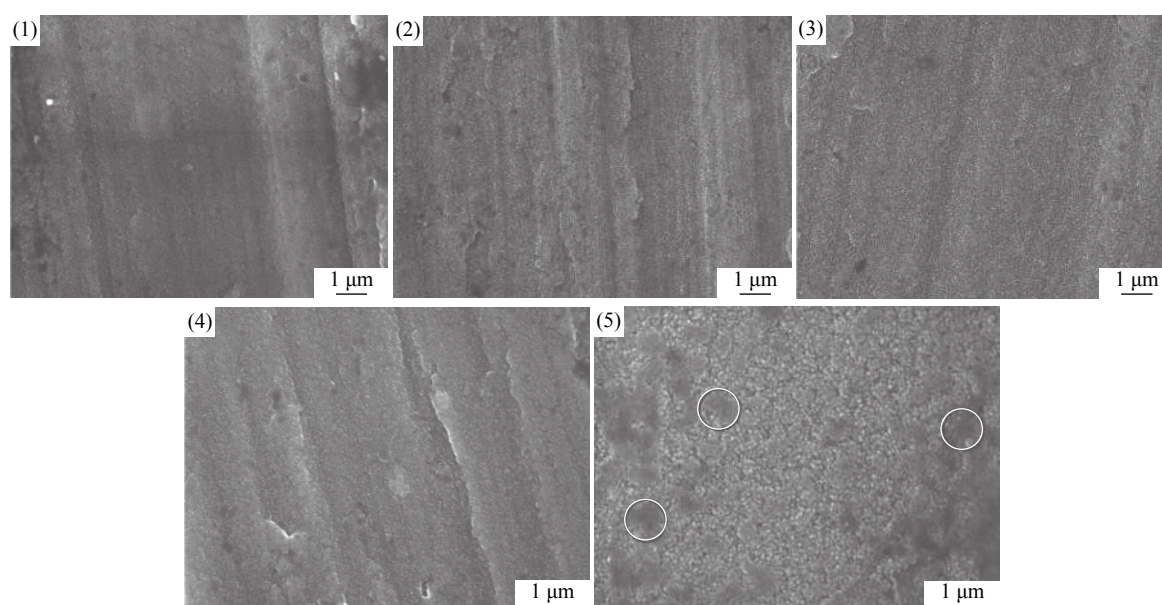


图 7 Ti 浓度 0.1 mol/L 的以 TiOSO_4 为原料的水溶胶制备薄膜的 SEM 形貌(1~5 层)

Fig. 7 SEM images of films prepared by TiOSO_4 hydrosol with 0.1 mol/L Ti (layers 1~5)

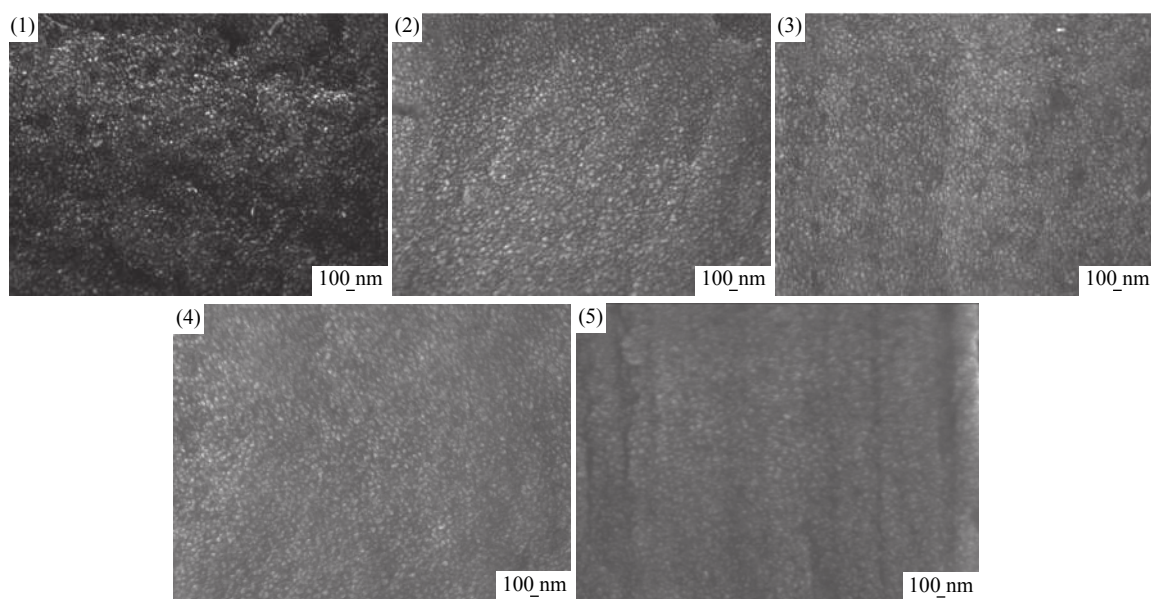


图 8 Ti 浓度 0.15 mol/L 的以 TiOSO_4 为原料的水溶胶制备薄膜的 SEM 形貌(1~5 层)

Fig. 8 SEM images of films prepared by TiOSO_4 hydrosol with 0.15 mol/L Ti (layers 1~5)

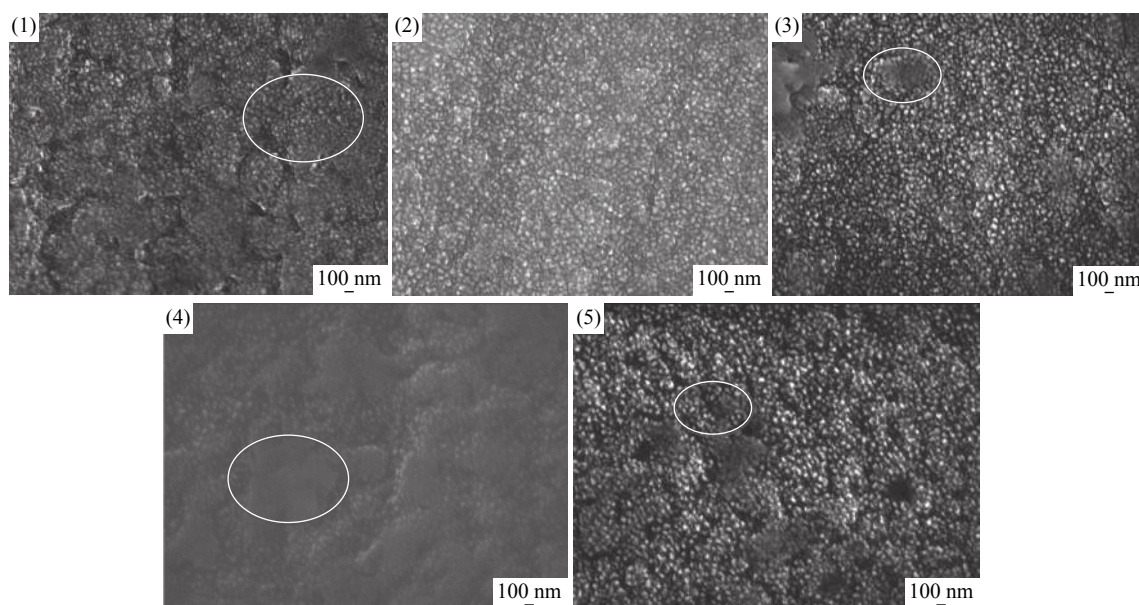


图 9 Ti 浓度 0.2 mol/L 的以 TiOSO_4 为原料的水溶胶制备薄膜的 SEM 形貌(1~5 层)

Fig. 9 SEM images of films prepared by TiOSO_4 hydrosol with 0.2 mol/L Ti (layers 1~5)

2.3 以硫酸氧钛为原料的薄膜元素分析

此处的薄膜元素分析主要测试不同钛浓度以硫酸氧钛为原料的水溶胶所镀的五层膜的区域面扫描进行元素分析。所有的薄膜表面均含有 Al、O、Ti、Mg、C 五个元素, Al、Mg 和 C 三个元素主要来源于基板的镁铝合金, 部分基板表面含有 Mn 元素, 基板均能检测 Ti 元素和 O 元素, 由质量分数比例估算, 除了表面钛基薄膜提供一定的 O 元素, 还有的

氧元素来自于基板, 从元素分析 (图 10) 看, 此次镀膜是成功的。

2.4 以硫酸氧钛为原料的五层薄膜厚度分析

以硫酸氧钛为原料的五层薄膜厚度的测试主要采用扫描电镜观察基片侧面镀膜部分的宽度。如图 11 所示, 其为五层薄膜的侧视图, 可以清楚地观察到薄膜的存在, 且五层膜的厚度均在 $1\ \mu\text{m}$ 左右, 达到试验预期值, 因为膜太厚会带来较大的内应力,

使涂层在使用过程中由于外力或温度的变化极易发生开裂, 因此此薄膜厚度也有利于后期对基片进行

保护而不受影响, 且保持基片原有的性能。

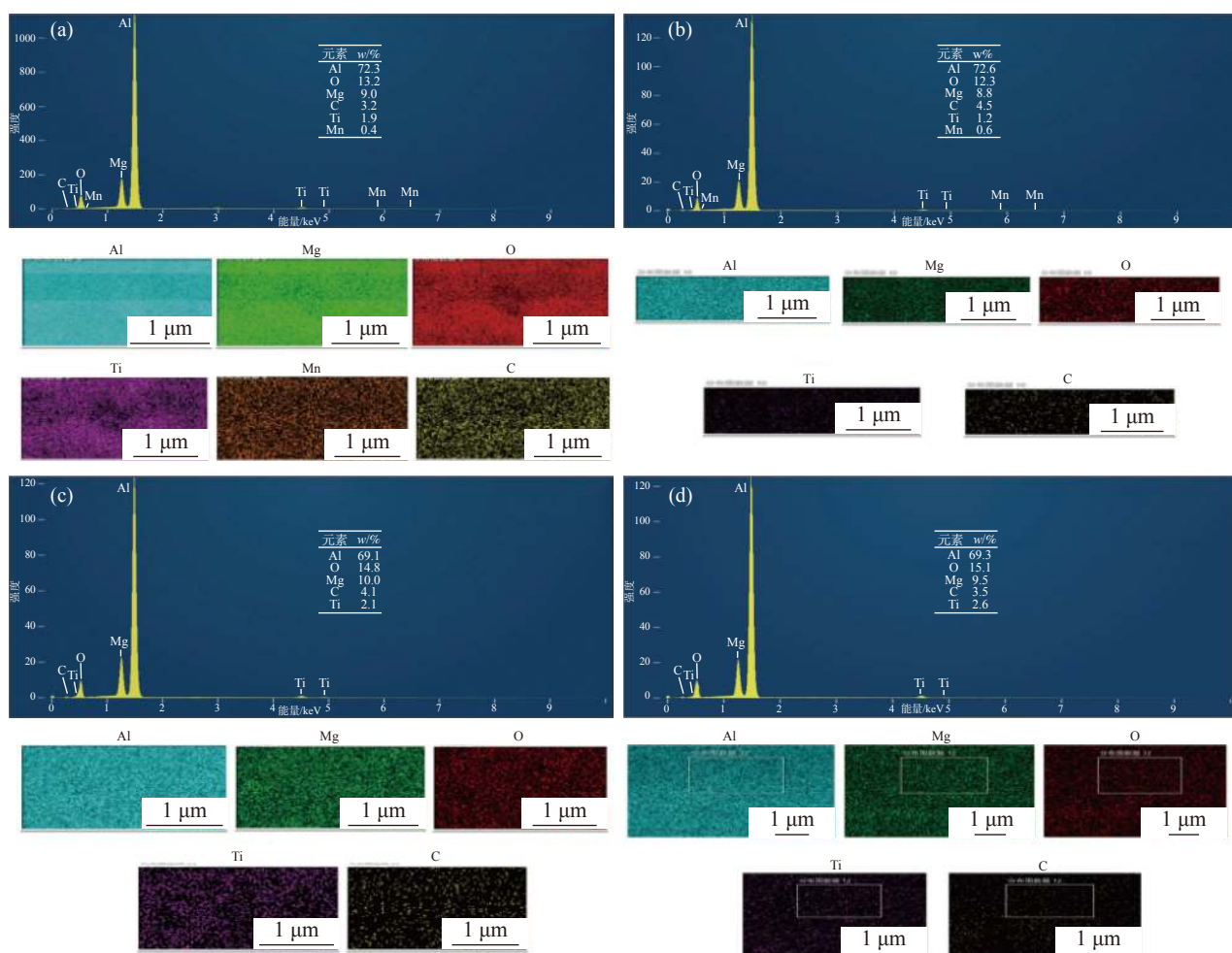


图 10 不同 Ti 浓度时以 TiOSO_4 为原料的水溶胶制备五层薄膜的 EDS 谱

Fig. 10 EDS spectra of five-layer thin films prepared with TiOSO_4 hydrosol at different Ti concentrations

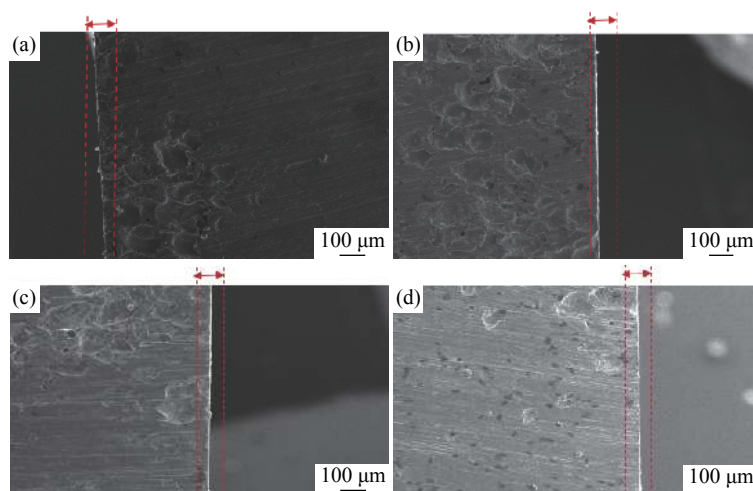


图 11 不同 Ti 浓度时以 TiOSO_4 为原料的水溶胶制备五层薄膜侧视图

Fig. 11 Side view images of five-layer thin films prepared with TiOSO_4 hydrosol at different Ti concentrations

3 光响应型纳米薄膜的防腐性能研究

主要研究前期制备的钛基纳米薄膜的防腐性能,主要手段是将基片除测试外的所有截面用环氧树脂镶住,引出一段紫铜片作为导线制备成工作电极,用电化学工作站进行电化学腐蚀研究^[18]。

3.1 试验方法和步骤

首先将基片除工作面以外的五面用环氧树脂进行封装,用 60 mm×5 mm×0.5 mm 的紫铜片为导线,其作为工作电极进行测试,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极,此处预备的腐蚀液为质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液,装置如图 12 所示。首先需要测试每个样品在暗态和紫外光下的开路曲线(OCP-t),然后将电位范围设置为开路电位±200 mV 为测试电压范围,扫描速度为 0.5 mV/s,测试随着电压变化电流的数值。测试基片电极在暗态下的防腐性能前,需将样品置于避光盒中 12 h 以上,排除自然光照的影响,测试时则将三个电极一起置于光源箱中并调为暗态模式,稳态极化曲线是极化电位与电流的半对数之间的关系,再通过数据处理为 Tafel 曲线($\lg(i)-E$),将 Tafel 直线向 Y 轴方向外延,可求得腐蚀电位 E_{corr} ,而由 $\lg i$ 坐标上与交点对应的值 $\lg i_{\text{corr}}$ 可以算出该体的自然腐蚀电流密度 i_{corr} ,再与未作防护的基片电极的腐蚀电位和腐蚀电流进行对比^[19-20]。测试光响应性时主要测试其对紫外光的响应性,则在打开紫外光源的瞬间即开始测试稳态极化曲线,测试过程光源保持常开状态。

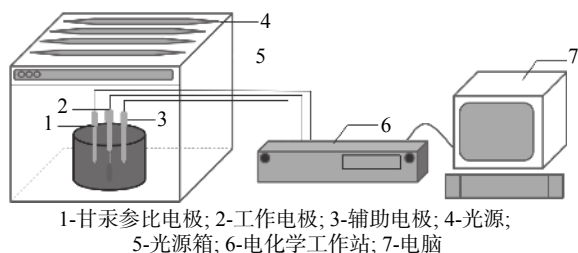


图 12 防腐性能检测示意

Fig. 12 Schematic diagram of corrosion resistance test

3.2 暗态条件下纳米防腐薄膜的极化曲线

首先测试每个样品在暗态下的 OCP-t 曲线,当 (dV/dt) 值小于 $0.001 \mu\text{V}$ 时则停止测试,表示电压达到稳定值,所得的 OCP 值的±200 mV 为后期测试的电压范围。将钛浓度为 0.05、0.1、0.15、0.2 mol/L 的以硫酸氧钛为原料所制备的水溶胶处理后的样品分别编号为 A、B、C、D,层数 1~5 层则对应编号

1~5。

首先需测试未做防护的基板的极化曲线,得出腐蚀电流密度为 $1.6944 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,腐蚀电位为 -0.2564 V 。防护提高率(防护效率)计算公式如下:

$$\text{防护效率(PE)} = (1 - i_{\text{corr}} / i_{\text{corr}}^0) \times 100\%$$

其中 i_{corr} 和 i_{corr}^0 分别表示涂覆后和未涂覆样品的腐蚀电流密度。

图 13(a)为黑暗条件下 0.05 mol/L 钛浓度水溶胶所制备薄膜的基片极化曲线,镀膜 1~5 层的腐蚀电流密度分别为 2.0064×10^{-7} 、 1.416×10^{-8} 、 1.1385×10^{-7} 、 6.3580×10^{-8} 、 $1.5926 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$,腐蚀电位分别为 -0.1892 、 -0.1872 、 -0.2307 、 -0.20193 、 -0.21753 V 。不同层数的防护效率计算可知分别为 88.16%、99.16%、93.28%、96.25%、90.60%。由此可见此浓度水溶胶涂覆的防护效率均大于 88%,效果较好,二层膜防护率的效果最佳,五层膜的效果不如镀三层膜的效果好,两层薄膜表面粗糙度高,薄膜的粗糙度越高疏水性越好,疏水性好的薄膜可以将水等腐蚀性物质阻隔在基板的缝隙外,具有较强的防腐性能。而五层膜则因为镀膜厚度越厚表面越平整,所以效果不如二层膜的防护效果。

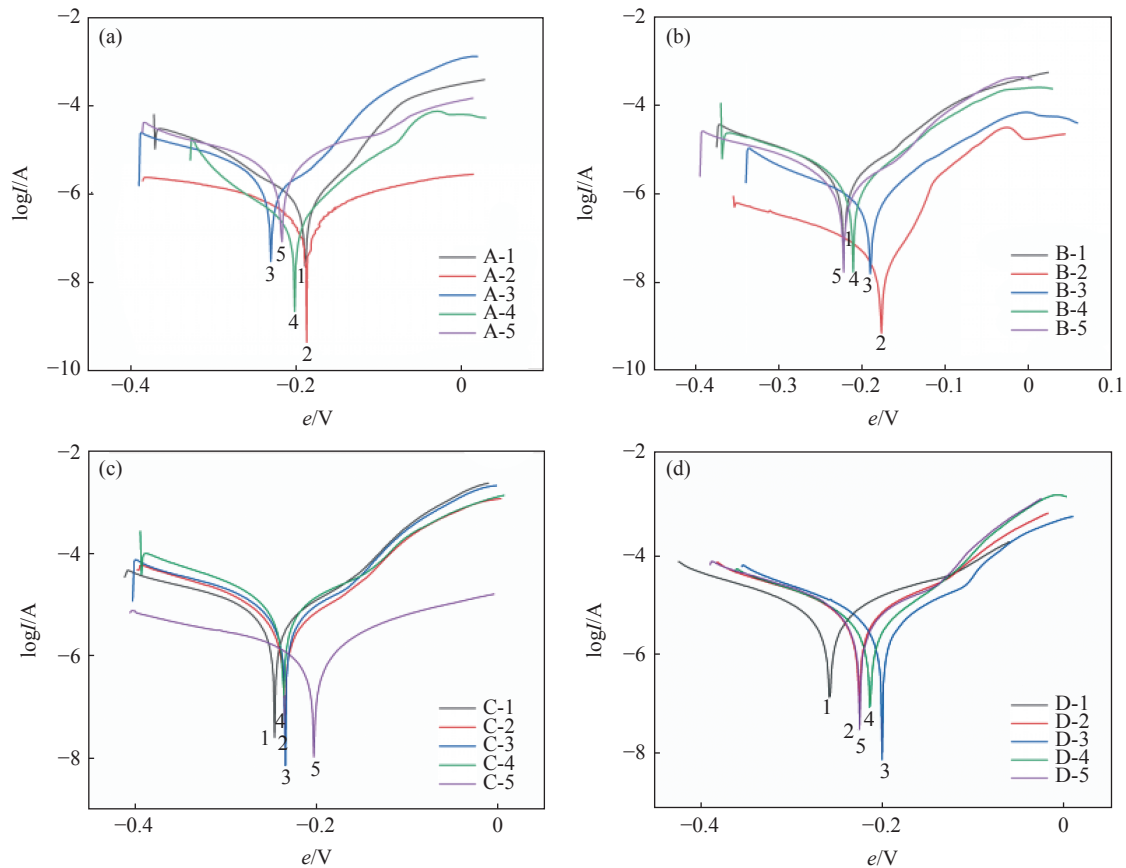
图 13(b)为 0.1 mol/L 钛浓度水溶胶制备薄膜覆盖的基板在暗态下测试的 Tafel 曲线,镀膜 1~5 层的腐蚀电流密度分别为 1.9607×10^{-7} 、 4.542×10^{-9} 、 5.3854×10^{-8} 、 1.1463×10^{-7} 、 $8.2228 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$,腐蚀电位分别为 -0.2207 、 -0.1756 、 -0.1893 、 -0.2095 、 -0.2210 V 。此浓度水溶胶制多层膜的防护效率为 88.43%、99.73%、96.82%、93.23%、95.15%,由此可见防护效果皆好。

图 13(c)为 0.15 mol/L 钛浓度水溶胶制备薄膜覆盖的基板在暗态下测试的 Tafel 曲线,镀膜 1~5 层的腐蚀电流密度分别为 4.2630×10^{-7} 、 2.8452×10^{-7} 、 3.0670×10^{-7} 、 4.1335×10^{-7} 、 $8.2247 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$,腐蚀电位为 -0.2457 、 -0.2342 、 -0.2335 、 -0.2352 、 -0.2024 V 。此浓度水溶胶制多层膜的防护效率为 74.84%、83.21%、81.90%、75.60%、95.14%,防护效率最高可达 95%,但部分效果不佳,所以建议此浓度水溶胶制膜最好五层。

图 13(d)为 0.2 mol/L 钛浓度水溶胶制备薄膜覆盖的基板在暗态下测试的 Tafel 曲线,镀膜 1~5 层的腐蚀电流密度分别为 3.5877×10^{-7} 、 3.7344×10^{-7} 、 1.993×10^{-7} 、 2.6935×10^{-7} 、 $1.73028 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$,腐蚀电位为 -0.2894 、 -0.2532 、 -0.2258 、 -0.2404 、

-0.252 6 V。此浓度水溶胶制多层膜的防护效率为 78.83%、77.96%、88.24%、84.10%、89.79%,此部分防护效率处于 77%~89%,防护效率相对前期其他

浓度所制样品相对减少,可能因为浓度过高不利于薄膜的制备和后期对基板的防护。



钛浓度: (a) 0.05 mol/L; (b) 0.1 mol/L; (c) 0.15 mol/L; (d) 0.2 mol/L

图 13 不同钛浓度水溶胶制备薄膜覆盖的基板在暗态下测试的 Tafel 曲线

Fig. 13 Tafel curves of thin film-covered substrates prepared with TiOSO_4 hydrosol at different Ti concentrations in dark state

综上情况分析,以硫酸氧钛为原料,Ti 浓度为 0.05 mol/L 和 0.1 mol/L 时,薄膜覆盖的基板其中两层薄膜所覆盖的基板腐蚀电流密度最小,推测原因两层薄膜表面粗糙度高,薄膜的粗糙度越高疏水性越好,疏水性好的薄膜可以将水等腐蚀性物质阻隔在基板的缝隙外,具有较强的防腐性能。而 Ti 浓度为 0.15 mol/L 和 0.2 mol/L 时,薄膜覆盖的基板中五层膜所覆盖的基板腐蚀电流密度最小,主要原因是因为物理原因,防腐涂层越厚防腐效果越好。但是 0.2 mol/L 钛浓度水溶胶制备的薄膜防护效果一般,不建议使用此浓度的水溶胶进行制膜。

3.3 紫外光条件下纳米防腐薄膜的极化曲线

主要测试紫外光下薄膜的极化曲线,测试方式与上小节一致,则在打开紫外光源的瞬间即开始测试 Tafel 曲线,测试过程光源保持常开状态,测试后

用软件计算体系的腐蚀电位和腐蚀电流密度^[21]。

图 14(a)为紫外光条件下 0.05 mol/L 钛浓度水溶胶制备膜的基片极化曲线,镀膜 1~5 层的腐蚀电流密度分别为 9.5679×10^{-8} 、 3.726×10^{-8} 、 1.0361×10^{-7} 、 1.2468×10^{-7} 、 $7.4734 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$,腐蚀电位分别为 -0.263 8、-0.157 2、-0.238 8、-0.178 4、-0.151 5 V。防护效率分别为 92.26%、96.99%、91.62%、89.91% 和 93.95%,此试验条件所制备的薄膜防护效果极佳,防护效率范围为 89.91%~96.99%,此处显示两层膜的防护效果最佳与在黑暗条件下情况一致。腐蚀电流密度和腐蚀电位出现了一定的波动,原则上讲薄膜越厚,负载上的颗粒越多,在紫外光照下能为基板提供的电子数越多,后期也会因薄膜的厚度增大,光电子由薄膜向基底迁移的路程增长,电子-空穴对的复合几率增大,使得到达基底的光生电子数减少,会

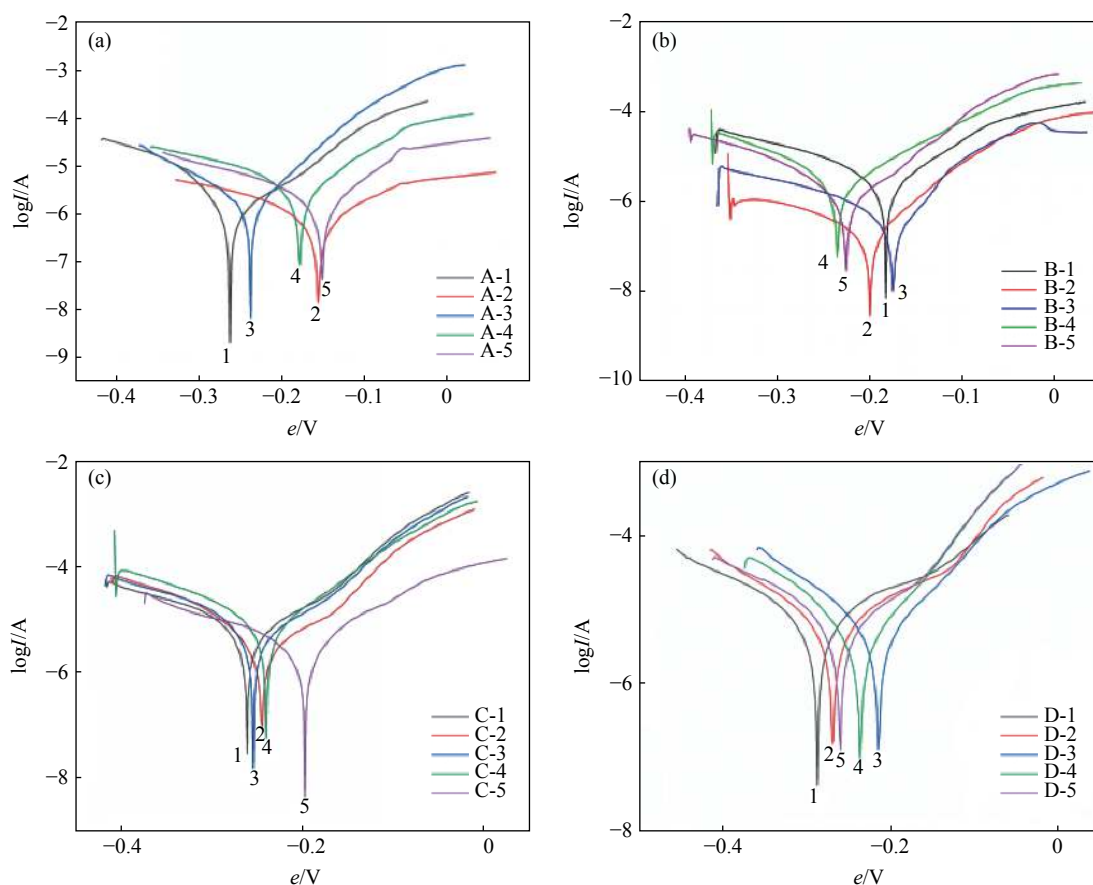
造成腐蚀电位上升,造成数据波动。

图14(b)为紫外光条件下0.1 mol/L钛浓度水溶胶制备膜的基板极化曲线,镀膜1~5层的腐蚀电流密度分别为 1.9077×10^{-7} 、 1.0617×10^{-8} 、 1.5248×10^{-8} 、 1.5777×10^{-7} 、 5.4028×10^{-8} A/cm²,腐蚀电位分别为-0.183 4、-0.200 1、-0.175 8、-0.236 4、-0.225 7 V。防护效率分别为84.56%、99.14%、98.77%、87.24%和95.63%,此条件下的防护效率极好,特别是镀膜两层的时候,防护效率高达99.14%,防护效率的波动主要受表面颗粒数量及薄膜厚度的双重影响。

图14(c)为紫外光条件下0.15 mol/L钛浓度水溶胶制备膜的基板极化曲线,镀膜1~5层的腐蚀电流密度分别为 2.856×10^{-7} 、 2.475×10^{-7} 、 2.506×10^{-7} 、

3.9638×10^{-7} 、 5.5058×10^{-8} A/cm²,腐蚀电位分别为-0.262、-0.245、-0.254 7、-0.240 3、-0.198 0 V。防护效率分别为76.90%、79.99%、79.72%、67.93%、95.55%,最佳状态出现在镀膜五层的情况。

图14(d)为紫外光条件下0.2 mol/L钛浓度水溶胶制备膜的基板极化曲线,镀膜1~5层的腐蚀电流密度分别为 2.118×10^{-7} 、 3.1241×10^{-7} 、 1.8332×10^{-7} 、 3.053×10^{-7} 、 2.6960×10^{-7} A/cm²,腐蚀电位分别为-0.287 8、-0.269 5、-0.214 9、-0.237 1、-0.260 8 V。防护效率分别为82.86%、74.72%、85.17%、75.30%、78.19%,此条件下制备的防腐薄膜效果不佳,最高防护效率仅85.17%,推测因水溶胶浓度较高造成,因此此浓度水溶胶不适合用于做防护涂层。



钛浓度: (a) 0.05 mol/L; (b) 0.1 mol/L; (c) 0.15 mol/L; (d) 0.2 mol/L

图14 不同钛浓度水溶胶制备薄膜覆盖的基板在紫外光下测试的 Tafel 曲线

Fig. 14 Tafel curves of thin film-covered substrates prepared with TiOSO_4 hydrosol at different Ti concentrations under UV light

3.4 以硫酸氧钛为原料的薄膜光响应性分析

表2为不同钛浓度水溶胶制备的薄膜在暗态和紫外光照下开路电位数。由表2可以看出,以硫酸氧钛为原料的薄膜在紫外光照射下相对于暗态下

的开路电位出现不同程度负移的情况,分析因为薄膜中含钛在光照下能瞬间产生电子和空穴,电子通过外电路到达基底表面,所以使基底 OCP 负移。

表 2 以硫酸氧钛为原料的薄膜覆盖的基片对应暗态和紫外光下开路电位

Table 2 Open circuit potentials of thin film-covered substrates prepared with TiOSO_4 in dark state and under UV light

样品编号	暗态OCP/V	紫外光照态OCP/V
A-1	-0.173	-0.224
A-2	-0.165	-0.187
A-3	-0.18	-0.191
A-4	-0.129	-0.163
A-5	-0.149	-0.187
B-1	-0.168	-0.175
B-2	-0.155	-0.155
B-3	-0.14	-0.166
B-4	-0.17	-0.173
B-5	-0.195	-0.197
C-1	-0.211	-0.218
C-2	-0.197	-0.212
C-3	-0.202	-0.219
C-4	-0.194	-0.209
C-5	-0.176	-0.205
D-1	-0.26	-0.273
D-2	-0.219	-0.227
D-3	-0.163	-0.197
D-4	-0.178	-0.205
D-5	-0.216	-0.235

4 结论

1)以廉价钛源(TiOSO_4)制备均一稳定的钛基

水溶胶,并通过选择钛源、沉淀剂、水溶胶的钛浓度、络合剂比例和反应温度来优化水溶胶制备工艺。同时研究了不同浓度的水溶胶的粘温特性,符合常规特性,且粘度适合制备纳微米级薄膜。最后通过用将水溶胶干燥为干凝胶的方法对水溶胶中颗粒粒径和形貌进行观测,溶胶粒径均 $<50\text{ nm}$ 。形成了溶胶-凝胶法制备钛基薄膜前驱体制备工艺。

2)以前期制备出的钛基溶胶为基础,通过匀速提拉法在基板表面进行不同层数(1~5)薄膜的制备,后期通过相应热处理制备纳米钛基薄膜,并研究纳米薄膜的形貌。最后将基片制作成电极浸渍在3.5%氯化钠溶液中测试其防腐性能,得出了纳米钛基溶胶到纳米钛基薄膜制备工艺技术路线,及不同参数对钛基薄膜粒径的影响规律及相关机理报告。制备纳米薄膜表面颗粒粒径均在 50 nm 左右,五层膜厚度 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右。

3)研究表明在基板表面镀膜均在一定程度上提高了不同基材的腐蚀电位和降低其腐蚀电流。在暗态条件下,以硫酸氧钛为原料所制备的薄膜相较基板的防护效率最高可达99.73%;在紫外光照下,以硫酸氧钛为原料所制备的薄膜相较基板的防护效率最高可达99.14%;从整体防腐效率来看,防护效率受薄膜的层数和水溶胶的浓度有一定影响,但是不仅局限于单一因素影响。

4)通过暗态和紫外光照下基板的开路电位分析,在紫外光照射下相对于暗态下的开路电位出现不同程度负移的情况,出现此现象的原因主要是薄膜中含钛在光照下能瞬间产生电子和空穴,电子通过外电路到达基底表面,所以使基底OCP负移,也即出现了光响应性。

参考文献

[1] Tao Qi, Li Fenfang, Xing Jianmin. Research progress of metal corrosion and its protective measures[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2007, (2): 48-51.
(陶琦, 李芬芳, 邢健敏. 金属腐蚀及其防护措施的研究进展[J]. 湖南有色金属, 2007, (2): 48-51.)

[2] Wang Cheng. Study on electrochemical treatment and corrosion resistance mechanism of stainless steel surface[D]. Xiamen: Xiamen University, 2018.
(王成. 不锈钢表面电化学处理及耐腐蚀机理研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2018.)

[3] Peng Shusen, Zhao Wenjie, Zeng Zhixiang, et al. Preparation and corrosion resistance of 304 Stainless steel surface silicone film[C]//Proceedings of the 9 th National Surface Engineering Conference and the 4 th National Youth Surface Engineering Forum. Ningbo: Chinese Society of Mechanical Engineering, 2012.
(彭叔森, 赵文杰, 曾志翔, 等. 304不锈钢表面有机硅耐蚀薄膜的制备及其防腐性能[C]//第九届全国表面工程大会暨第四届全国青年表面工程论坛论文集. 宁波: 中国机械工程学会, 2012.)

- [4] Liu Xiyan, Jiang Jianming, Chen Zhengtao, *et al.* Research progress in anti-corrosive protection for aluminum alloy[J]. *Modern Paint & Coating*, 2007, 10(12): 11–14.
(刘希燕, 蒋健明, 陈正涛, 等. 铝合金防腐保护研究进展[J]. *现代涂料与涂装*, 2007, 10(12): 11–14.)
- [5] Zhu Y, Zhang L, Gao C, *et al.* The synthesis of nanosized TiO_2 powder using a sol-gel method with TiCl_4 as a precursor[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35(16): 4049–4054.
- [6] Wu Zhenhong. Study and application of TiO_2 film anticorrosion mechanism on stainless steel[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-tech University, 2014.
(吴震弘. TiO_2 薄膜在不锈钢上防腐机理的研究及应用[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014.)
- [7] Koelsch M, Cassaignon, Guillemoles J F. Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO_2 synthesized by the sol-gel method[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 403: 312–319.
- [8] Yu J, Zhao X, Zhao Q. Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO_2 thin films prepared by sol-gel method[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 379(1-2): 7–14.
- [9] Tian Shouwei, Wang Zuohui, Liu Yangsi, *et al.* Preparation of photocatalytic self-cleaning ceramics supported by nano- TiO_2 thin films[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2006, 27(3): 26–30.
(田守卫, 王作辉, 刘阳思, 等. 负载纳米 TiO_2 薄膜的光催化自清洁陶瓷的制备[J]. *钢铁钒钛*, 2006, 27(3): 26–30.)
- [10] Zhang Wenbin, Zhou Yan. Progress in photocatalysis of nano- TiO_2 [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2005, 26(4): 26–33.
(张文彬, 周燕. 纳米 TiO_2 光催化研究进展[J]. *钢铁钒钛*, 2005, 26(4): 26–33.)
- [11] Wu Jianchun. Application of rutile nano-titanium dioxide in coatings[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2021, 42(1): 7.
(吴健春. 金红石纳米二氧化钛在涂料中的应用[J]. *钢铁钒钛*, 2021, 42(1): 7.)
- [12] Wu Jianchun, Lu Ruifang. Effect of rutile nano- TiO_2 on UV resistance of paint[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2015, 36(3): 4.
(吴健春, 路瑞芳. 金红石纳米 TiO_2 对油漆抗紫外性能的影响[J]. *钢铁钒钛*, 2015, 36(3): 4.)
- [13] Bautista-Ruiz J, Aperador W, Delgado A, *et al.* Synthesis and characterization of anticorrosive coatings of SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 obtained from sol-gel suspensions[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2014, 9(8): 4144–4157.
- [14] Kim S J, Ko J Y. Electrochemical properties of Al and Al alloys relevant to corrosion protection in seawater environments[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2006, 23(5): 847–853.
- [15] Zheng Fuyang, Ding Hongbo, Ma Tingchun, *et al.* Study of lithium anticorrosive film on aluminum alloy[J]. *Electroplating & Finishing*, 2000, (4): 4–6.
- [16] Abreu N M. Low and high temperature aqueous alteration of the matrices of CR chondrites: Nano-SEM, EPMA, and TEM study [C]//43rd Annual Lunar and Planetary Science Conference, 2012.
- [17] Salge T, Terborg R, Ball A D, *et al.* Advanced SEM/EDS analysis using an annular silicon drift detector (SDD): Applications in nano, life, earth and planetary sciences below micrometer scale[C]//Proceedings of the 18th International Microscopy Conference, 2014.
- [18] Ma Yufang. Analysis of electrochemical corrosion and electrochemical analysis problems[J]. *Science and Technology Toget Rich Guide*, 2014, (29): 155.
(马玉芳. 浅析电化学腐蚀和电化学分析问题[J]. *科技致富向导*, 2014, (29): 155.)
- [19] Cao Jingyi, Zhang Feng. Electrochemical rapid evaluation method for corrosion resistance of coatings[J]. *Modern Paint and Finishing*, 2009, 12(12): 51–52.
(曹京宜, 张锋. 涂层防腐蚀性能电化学快速评价方法[J]. *现代涂料与涂装*, 2009, 12(12): 51–52.)
- [20] Chen Y, Chen X, Liu T, *et al.* Effect of potential on electrochemical corrosion behavior of 316 L stainless steel in borate buffer solution[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion & Protection*, 2015, 35(2): 137–143.
- [21] Zhou Qionghua. Electrochemical study on corrosion resistance of coated metals[J]. *Journal of Electric Power Science and Technology*, 2001, 16(1): 16–80.
(周琼花. 涂装金属防蚀性能的电化学研究[J]. *电力科学与技术学报*, 2001, 16(1): 16–80.)