

Mg-Mn-Ce 镁合金表面超疏水复合膜层的制备及耐腐蚀性能

康志新^{1,2}, 赖晓明^{1,2}, 王 芬^{1,2}, 龙 雁^{1,2}, 李元元^{1,2}

(1. 华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广州 510640;

2. 华南理工大学 国家金属材料近净成形工程技术研究中心, 广州 510640)

摘 要:采用微弧氧化技术和有机镀膜技术相结合的复合处理方法实现 Mg-Mn-Ce 镁合金表面改性, 获得超疏水复合膜层, 研究微弧氧化膜的表面特征、有机镀膜电化学反应过程、复合膜层的润湿特性和耐腐蚀性能。结果表明: 镁合金经微弧氧化处理后由于微弧氧化膜表面呈微纳多孔结构, 表现为超亲水特性, 其蒸馏水的静态接触角接近 0°; 在微弧氧化膜上经有机镀膜后, 其形成的有机薄膜的静态接触角高达 173.3°, 表现出优良的超疏水特性。镁合金经微弧氧化处理后具有良好的耐腐蚀性能, 经有机镀膜超疏水复合处理后, 耐腐蚀性能得到进一步提高。复合膜层在 3.5% NaCl 溶液中, 与基体相比动电位极化腐蚀电流密度减小了 3 个数量级、而电化学阻抗提高了 3 个数量级, 耐腐蚀性能明显改善。微弧氧化与有机镀膜相结合的复合处理使镁合金表面在实现超亲水-超疏水功能转换的同时显著提高镁合金的耐腐蚀性能。

关键词: Mg-Mn-Ce 镁合金; 微弧氧化; 有机镀膜; 超疏水; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174.4; O647.5

文献标志码: A

Preparation of super-hydrophobic duplex-treated film on surface of Mg-Mn-Ce magnesium alloy and its corrosion resistance

KANG Zhi-xin^{1,2}, LAI Xiao-ming^{1,2}, WANG Fen^{1,2}, LONG Yan^{1,2}, LI Yuan-yuan^{1,2}

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. National Engineering Research Center of Near-Net-Shape Forming for Metallic Materials,
South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The super-hydrophobic duplex-treated film on the surface of Mg-Mn-Ce magnesium alloy was achieved by duplex treatment combined with techniques of micro-arc oxidation (MAO) and developed polymer plating, and its surface was modified. The surface characteristics of MAO film, electrochemical reaction process of polymer plating, wettability and corrosion behavior of duplex-treated film were investigated. The results show that the film treated by MAO on magnesium alloy surface becomes super-hydrophilic due to its micro and nano porous structure, and its static contact angle (CA) of distilled water is nearly 0°. After polymer plating on surface of MAO film with polymeric film, the character of super-hydrophobic is realized and behaves well with CA of 173.3°. The good property of corrosion resistance is obtained by MAO treatment, and the corrosion resistance is further improved after super-hydrophobic duplex treatment through polymer plating on the surface of MAO film. Compared to the corrosion resistance of bare magnesium alloy, the corrosion current density from potentiodynamic polarization measurement decreases by three orders of magnitude, and the electrochemical impedance from electrochemical impedance spectroscopy (EIS) increases by three orders of magnitude in 3.5% NaCl aqueous solution of duplex-treated film. Therefore, the duplex treatments by MAO and polymer plating on surface of the magnesium alloy are considered to realize functional transfer from super-hydrophilic to super-hydrophobic and improve its corrosion resistance greatly.

Key words: Mg-Mn-Ce magnesium alloy; micro-arc oxidation; polymer plating; super-hydrophobicity; corrosion resistance

润湿性是材料表面的重要特征,通过改变材料表面的润湿性能(如亲水性和疏水性),使其表面具有超疏水、超亲水、超亲油、超疏油、各向异性润湿和可控性润湿等特殊润湿特性,拓展材料的使用范围,特别是在自清洁、微流体、智能输运、油水分离和减阻涂层等领域有着重要的应用价值,对工农业生产及人们日常生活起着重要的作用^[1-5]。目前,制备超疏水材料方面已经取得了显著的进展^[6-7],但在镁合金表面制备超疏水膜层的研究报道并不多见。如果能够在镁合金表面实现亲疏水转换制备具有超疏水及防护性能的膜层,其作用一方面可以对镁合金表面起到防污、防水、自清洁、减小水阻力、减小摩擦等功能,可应用于轻质化的镁合金精密产品中,并对3C产品中的数码相机、手机、笔记本电脑等起着防污与防水的作用,具有重要的实际应用价值;另一方面则可防止镁合金由于氧、水和电子转移引起的电化学反应,抑制镁合金工件在潮湿的空气、含硫气氛和海洋大气中遭受严重的化学腐蚀,拓宽其应用领域。

一般认为,材料表面的润湿性能由表面的化学组成和微观几何结构共同决定^[8-9],国内外在疏水材料表面构造粗糙结构和粗糙表面修饰低表面自由能的物质两个方面都进行了大量的研究,认为制备超疏水表面可以通过3种方法来实现:第一,在疏水材料(接触角大于90°)表面构造微细粗糙结构;第二,降低微细粗糙材料的表面自由能;第三,构造微细粗糙结构和降低表面自由能相结合。如要获得接触角接近180°的超疏水表面,就必须同时考虑使材料表面具有适当粗糙度的微细结构和较低的表面自由能。为此,本文作者借助微弧氧化技术在镁合金表面构造微细粗糙结构,然后通过有机镀膜方法在微弧氧化膜表面形成低表面自由能的有机薄膜,研究所制备复合膜层的润湿性能以及耐腐蚀性能,以期实现镁合金表面的超疏水功能改性。

1 实验

1.1 实验材料

实验所用材料为Mg-Mn-Ce镁合金板材,试样尺寸为50 mm×30 mm×1.5 mm,化学成分(质量分数)为Mn 1.5%,Ce 0.3%,Al 0.01%,Fe 0.01%,Si 0.02%,La 0.003%,余量为Mg。微弧氧化采用Na₂SiO₃、Na₂CO₃为主的混合电解液体系,由主盐、pH调节剂、抑弧剂、表面活性剂、络合剂、表面平整剂等组成,以蒸馏水配制。有机镀膜溶液由1 mmol/L含氟官能团

的三嗪硫醇有机化合物钠盐(分子式为C₃N₃S₂HNa—N(CH₂CH=CH₂)C₂H₄(CF₂)₇CF₃,简称ATP)及支持电解质由浓度为0.15 mol/L的NaOH组成。试剂均为分析纯。

1.2 超疏水复合膜层的制备

第一步,微弧氧化工艺采用交流步增恒压、两电极同时成膜模式,频率为50 Hz,电压为120~180 V,每隔1 min步增10 V电压至180 V时,保持5 min,反应过程不断搅拌和冷却使电解液温度控制在30~50 °C,微弧氧化处理时间为11 min;微弧氧化结束后用自来水、蒸馏水、无水乙醇依次清洗。第二步,利用电化学工作站(IM6ex,德国Zahner)以三电极方式采用恒电流法进行有机镀膜,工作电极为微弧氧化后的镁合金试样(无需再处理),对电极为两个不锈钢片(SUS304),参比电极为饱和甘汞电极(SCE),电流密度为0.1 mA/cm²,有机镀膜时间为20 min,有机镀膜温度为25 °C;有机镀膜后将镁合金试样放入干燥箱中干燥(80 °C、1 h),则在微弧氧化膜上生成了有机薄膜,即获得复合膜层。

1.3 性能测试与表征

采用扫描电子显微镜(S-3000N,日本Hitachi)、激光共聚焦扫描显微镜(VK-9700,日本Keyence)、X-ray衍射仪(D8 ADVANCE,德国Bruker)分别对微弧氧化膜的微观形貌、三维形貌特征、相组成和复合处理前后表面粗糙度进行分析;采用双功能涂层测厚仪(DUALSCOPE MP0R,德国Fisher)测定微弧氧化膜的厚度;利用接触角测量仪(OCA35,德国Dataphysics)对镁合金表面复合处理前后的静态液滴蒸馏水接触角进行测定;通过3.5% NaCl水溶液动电位极化、电化学阻抗谱(EIS)及5% NaCl中性盐雾实验(GB/T 10125—1997)对试样的耐腐蚀性能进行评价。其中,X射线衍射测试采用X射线薄膜衍射法;动电位极化曲线和EIS测试采用三电极体系在IM6ex电化学工作站上进行,参比电极为SCE,辅助电极为铂电极(Pt),测试电极为用聚酰亚胺封装的待测试样,暴露面积为1 cm²。极化曲线的测量采用动电位扫描,扫描速率为1 mV/s;EIS测试频率范围为0.1~3×10⁴ Hz,交流信号振幅为5 mV;中性盐雾实验评价采用腐蚀质量增加法,计算公式为

$$V = \frac{m_1 - m_0}{St} \quad (1)$$

式中: V 是腐蚀质量增加率(mg/(m²·h)); m_1 为盐雾实验后试样质量(mg); m_0 为试样原始质量(mg); S 为测

试面积(m^2); t 为盐雾测试时间(h)。最后对比研究复合处理前后润湿性能及耐蚀性能的变化。

2 结果与讨论

2.1 微弧氧化膜层表面特征

首先在 Mg-Mn-Ce 镁合金表面进行微弧氧化,为了更好地分析微弧氧化膜微观结构对其表面润湿性能、耐腐蚀性能的影响以及进一步理解后续有机镀膜复合处理过程,对微弧氧化膜的微观形貌特征和成分结构进行了分析。图1所示为镁合金表面微弧氧化膜层的微观形貌特征。由图1(a)可见,微弧氧化处理后,镁合金表面被一层蜂窝状微弧氧化膜所覆盖,其平均厚度为 $11.6\text{ }\mu\text{m}$,微弧氧化膜存在大量的微米级和纳米级的微孔(不穿透的盲孔),微孔直径多数在 $10\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 。由图1(b)激光共聚焦扫描显微镜三维微观形貌特征可知,在微观尺度上粗糙不平,与基体镁合金相比(R_a 为 $0.151\text{ }\mu\text{m}$),微弧氧化膜表面粗糙度明显增大(R_a 为 $0.448\text{ }\mu\text{m}$),局部有明显的微裂纹存在。微弧氧化膜的这种微纳多孔微观结构与其形成机制有关^[10-13],由于微弧等离子放电总是发生在膜层最薄弱的位置,微区已有膜层发生放电击穿,导致局部电流

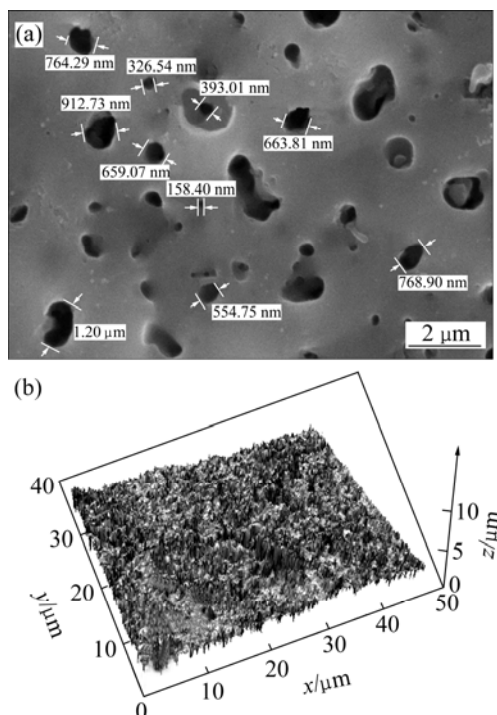


图1 镁合金表面微弧氧化膜层的微观形貌

Fig.1 Morphologies of MAO film obtained on Mg-Mn-Ce magnesium alloy: (a) SEM image; (b) 3D image of laser confocal scanning microscope

密度高度集中,氧化物在此优先快速生长,而且电压逐步增处理阶段形成的氧化物相互重叠,由此造成微观尺度的局部不均匀及粗糙不平;而微弧等离子放电对膜层的不断击穿,熔融物冷凝时未来得及将放电通道完全愈合造成大量微孔的产生,实际上是残留的放电通道;表面微裂纹产生的原因来源于3个方面:1)微弧等离子放电微区瞬间高温作用产生的热应力导致微裂纹的产生;2) $\text{Mg}\rightarrow\text{MgO}$ 转化过程中因体积收缩在膜层或体界面产生的张力导致微裂纹的产生;3) SEM观察前抽真空脱水过程中也可能造成一些微裂纹的产生。

图2所示为 Mg-Mn-Ce 镁合金表面微弧氧化膜的 XRD 谱。由图2可知,XRD谱中只存在 MgO 和 Mg 相的衍射峰,而且 MgO 具有最强的衍射峰,说明微弧氧化膜主要由高温烧结相 MgO 和 Mg 相组成。由于测试采用 X 射线薄膜衍射法^[14]即 X 射线以低掠射角(1°),延长 X 射线在薄膜中的行程,同时将常规的聚焦光路改为平行光光路,以提高来自薄膜的衍射强度,此时 X 射线的有效穿透深度较浅,可以有效地避免衬底基体镁合金相衍射峰的干扰,可以认为仅获得薄膜的表面衍射信息即氧化膜的衍射峰。所以,对于微弧氧化膜衍射谱中 Mg 相的出现,除了少量来源于基体镁合金外,主要是由于微弧氧化过程中部分熔化的镁合金基体相被冷凝的熔融物包覆在一起成为氧化膜的一部分。综上所述可知,微弧氧化膜具有微纳多孔粗糙结构,主要由高温烧结相 MgO 和 Mg 相组成。

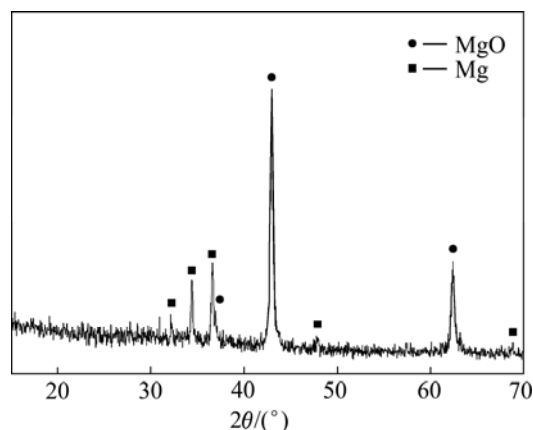


图2 Mg-Mn-Ce 镁合金表面微弧氧化膜的 XRD 谱

Fig.2 XRD pattern of MAO film formed on surface of Mg-Mn-Ce magnesium alloy

2.2 有机镀膜反应过程

由于在电化学反应体系中电位是表征电极表面进行反应难易的重要尺度,因此,对恒电流法有机镀膜反应过程电位变化的测定,可以更好地反映在微弧氧

化膜上有机镀膜过程的反应特征, 从而分析有机薄膜的形成和生长情况。

图 3(a)所示为微弧氧化处理的镁合金在 0.15 mol/L NaOH 水溶液中(不含有 ATP 单体)于 25 °C 的恒电流曲线。从电位与时间的关系可知, 由于微弧氧化膜中的 Mg 相在施加电流的作用下发生了氧化反应失去电子, 生成 Mg^{2+} 产生了大量的电子转移, 同时微弧氧化膜中的 MgO 相在电流的作用下也会与水发生缓慢反应生成 $Mg(OH)_2$, 故无需电位的增加已足以使电流密度恒定在 0.1 mA/cm², 电位急剧下降至接近开路电位, 100 s 时达到最低值 -1.18 V(vs SCE); 随后, 由于 MgO 或 $Mg(OH)_2$ 的快速形成使电子转移明显减少, 导致电位在 100 s~8 min 不断上升以维持恒定的电流密度; 最后至 8 min 时, 电位值稳定在 0.8 V, 说明此时整个反应过程已基本结束。

图 3(b)所示为在含 1 mmol/L ATP 单体和 0.15 mol/L NaOH 的水溶液中的恒电流有机镀膜反应过程, 曲线中出现了两个电位不断增长的台阶, 在 6 min 时出现了一个氧化峰值, 经微弧氧化处理的镁合金在 6 min 以内具有与图 3(a)相同的电化学反应, 说明开始时反应也是以 Mg 相的氧化为主的; 但是, 因为此时含有 ATP 单体, ATP 单体为溶于水的钠盐, 存在多个反应的发生, ATP 单体发生了水解反应电离出 Na^+ 失去电子成为自由基团, 部分自由基团直接与 Mg^{2+} 发生氧化反应; $-CH=CH_2$ 基团存在双键使部分自由基团先发生交联反应产生电化学聚合, 后与 Mg^{2+} 发生氧化反应^[15], 故具有一定绝缘特性的 Mg-ATP 化合物有机薄膜在氧化膜表面生成, 导致其达到最低电位的时间提前到 1 min, 同时最低电位上升到 -1.09 V, 导致在 1~6 min 内电位的快速上升以维持 0.1 mA/cm² 的电流密度。6 min 以后, 电化学反应主要为有机膜的聚合与膜层的增厚, 此时电位继续升高以提供足够大的电化学驱动力, 出现了第二个电位增长台阶; 12 min 时, 由于微弧氧化膜完全被一层具有一定绝缘特性的 Mg-ATP 有机薄膜所覆盖, 使得溶液与试样表面之间的电子转移减慢, 反应减缓, 其电位稳定在 2.33 V 以维持设定的电流密度。因此, 对比分析图 3(a)与(b)中的曲线可知, 微弧氧化膜已经和 ATP 单体发生了电化学反应, 在微弧氧化膜表面生长一层有机薄膜, 得到复合膜层。

2.3 复合膜层的表面润湿特性

接触角是表征材料表面润湿性能的重要参数, 通过接触角的测量可以获得材料表面固-液、固-气界面相互作用的相关信息。图 4(a)所示为蒸馏水液滴在基

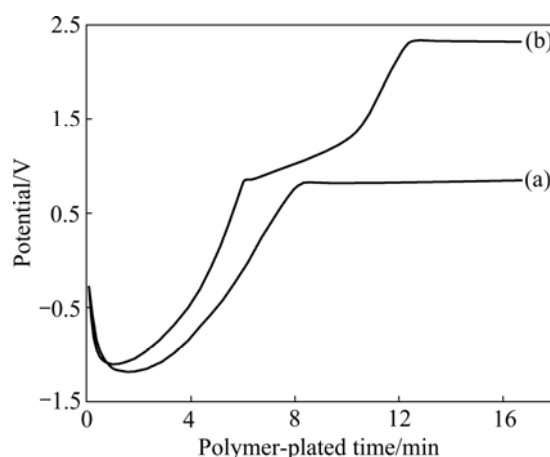


图 3 恒电流法有机镀膜过程中电位与时间的关系

Fig.3 Relationship between potential and polymer-plated time during galvanostatic polymer plating on MAO films in: (a) 0.15 mol/L NaOH aqueous solution; (b) 0.15 mol/L NaOH aqueous solution containing 1 mmol/L ATP

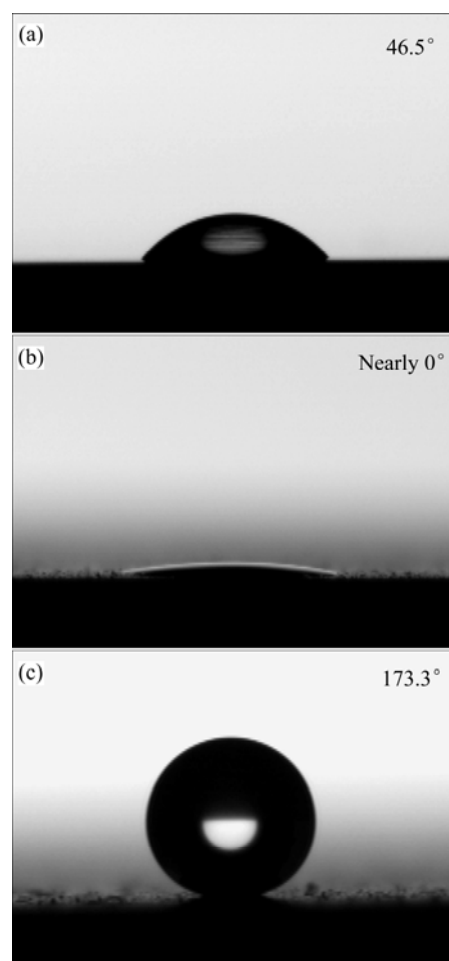


图 4 蒸馏水液滴经不同处理后镁合金表面的静态接触角

Fig.4 Distilled water droplets and contact angle on different surfaces: (a) On bare magnesium alloy surface; (b) On MAO-treated surface; (c) On duplex-treated surface by polymer plating on MAO film

体 Mg-Mn-Ce 镁合金表面上的形貌, 其静态接触角为 46.5° , 表现为亲水特性; 经微弧氧化处理后, 表面构造了微纳粗糙多孔结构, 存在较强的毛细吸附力和范德华力导致蒸馏水液滴在其表面上完全铺展(见图 4(b)), 接触角接近 0° , 表现为完全润湿的超亲水特性; 在微弧氧化膜上有机镀膜复合处理后, 形成了有机薄膜, 蒸馏水滴在其表面的静态接触角变为 173.3° (见图 4(c)), 表现为超疏水特性, 这也进一步证明有机镀膜过程中在微弧氧化膜表面生长了一层有机薄膜。复合膜层的表面粗糙度 R_a 为 $0.429\ \mu\text{m}$, 覆盖了一层有机薄膜后表面粗糙度比微弧氧化膜(R_a 为 $0.448\ \mu\text{m}$)的粗糙度降低, 认为复合处理并没有改变微弧氧化膜的微观结构, 有机镀膜后的复合膜层仍具有微纳粗糙结构。由于含氟取代基团的 ATP 有机材料具有较低的表面自由能^[5], 故微弧氧化处理构造的微纳粗糙结构和有机镀膜降低表面自由能相结合, 实现了微弧氧化膜与复合膜层之间由超亲水到超疏水的功能转换, 获得了超疏水特性良好的复合膜层, 进一步说明结合构造微细粗糙结构和降低表面自由能的方法在镁合金表面构造超疏水材料是可行的。

2.4 复合膜层的耐腐蚀性能

通过动电位极化、EIS 和中性盐雾腐蚀测试等电化学手段可以有效地评价材料在腐蚀性介质中的腐蚀倾向、腐蚀速率及腐蚀本质^[16-18]。图 5 所示为在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线, 通过回归后电流密度—电位(J/φ)曲线的 Tafel 斜率分析腐蚀电流密度 J_{corr} 、腐蚀电位 φ_{corr} 、Tafel 常数(β_a 和 β_c), 腐蚀阻抗 R_p 由式(2)^[10]计算得到。

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 J_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad (2)$$

表 1 所列复合处理前后 Mg-Mn-Ce 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化电化学参数。由表 1 可知, 与基体镁合金的腐蚀电流密度 J_{corr} 为 $4.09 \times 10^{-5}\ \text{A}/\text{cm}^2$ 相比, 微弧氧化处理后 J_{corr} 减小了 2 个数量级, 其值为 $4.13 \times 10^{-7}\ \text{A}/\text{cm}^2$, 而有机镀膜复合处理后 J_{corr}

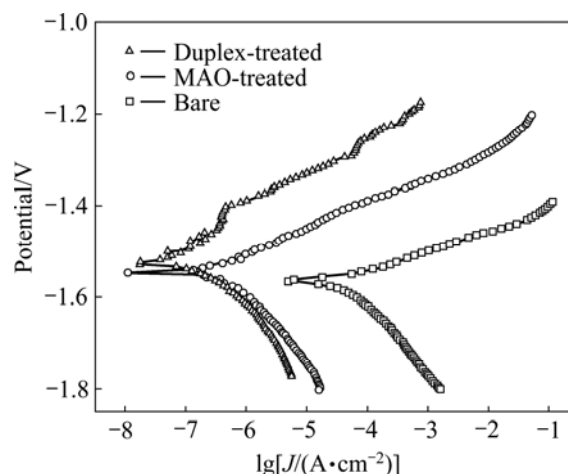


图 5 经不同处理后的 Mg-Mn-Ce 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of different treated films on Mg-Mn-Ce magnesium alloy in 3.5% NaCl solution

减小了 3 个数量级, 其值为 $6.42 \times 10^{-8}\ \text{A}/\text{cm}^2$; 与基体相比, 腐蚀阻抗 R_p 均提高了 2~3 个数量级; 极化腐蚀实验后, 基体表面出现明显的点蚀, 表面被腐蚀产物所覆盖, 而微弧氧化膜和复合膜所保护的镁合金表面状况良好, 未见腐蚀产物, 表明经微弧氧化处理后, 镁合金的腐蚀倾向减小, 耐蚀性有较大的改善, 特别是复合处理后由于复合膜层具有超疏水特性, 进一步防止镁合金由于 Cl^- 、氧、水和电子转移引起的电化学反应, 缓解镁合金的腐蚀倾向, 耐腐蚀性能得到进一步提高。

为了进一步说明复合膜层的耐腐蚀性能, 进行 EIS 和中性盐雾测试。图 6 所示为 3.5% NaCl 溶液中 EIS 电化学阻抗 Bode 图, 在 $0.1 \sim 3 \times 10^4\ \text{Hz}$ 扫描过程中经不同处理的镁合金表面表现出不同的阻抗行为, 低频扫描区域尤为明显, 基体镁合金、微弧氧化膜、复合膜的电化学阻抗模值(Z)分别在 $5.78 \sim 2.31 \times 10^2\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $80.40 \sim 1.07 \times 10^5\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $75.21 \sim 1.99 \times 10^5\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 之间变化, 基体在 10 kHz 附近时出现明显的感抗行

表 1 复合处理前后 Mg-Mn-Ce 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化电化学参数

Table 1 Potentiodynamic polarization parameters of Mg-Mn-Ce alloy before and after duplex-treated in 3.5% NaCl solution

Sample	$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	β_a/V	β_c/V	R_p/Ω
Bare	-1.562	4.09×10^{-5}	0.042	0.149	3.48×10^2
MAO film	-1.534	4.13×10^{-7}	0.059	0.140	4.37×10^4
Duplex-treated film	-1.511	6.42×10^{-8}	0.067	0.111	2.83×10^5

为, 对应于点蚀的出现, 说明此时基体表面已经发生了腐蚀; 而微弧氧化膜和复合膜的阻抗模值(Z)与扫描频率之间在整个 EIS 测试过程中呈斜率近似为 -1 的关系曲线, 说明均表现为类似纯电容行为, 腐蚀介质未能渗透微弧氧化膜和复合膜进入基体与膜层界面, 从而有效地避免了腐蚀的发生, 高频区的阻抗模值(Z)仍然比基体提高了 $1\sim 2$ 个数量级; 在 0.1 Hz 时, 微弧氧化膜和复合膜的阻抗模值(Z)比基体明显提高了3个数量级, 其关系为 $Z_{\text{duplex}} > Z_{\text{MAO}} > Z_{\text{bare}}$ 。微弧氧化膜的阻抗行为是由表面不同微观结构和化学组成所决定的, 高频区与低频区分别反映微弧氧化膜外层、内层的阻抗行为, 而整个微弧氧化膜的阻抗行为又主要取决于低频区^[11], 所以, 在 0.1 Hz 时, 内层致密的氧化膜使得镁合金具有高的阻抗模值($1.07 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。经有机镀膜复合处理后, ATP 有机薄膜作为超疏水复合膜层的另一个阻挡层, 使得复合处理后的镁合金比微弧氧化处理后的镁合金具有更高的阻抗模值($1.99 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$), 说明 EIS 结果与极化曲线结果相一致。

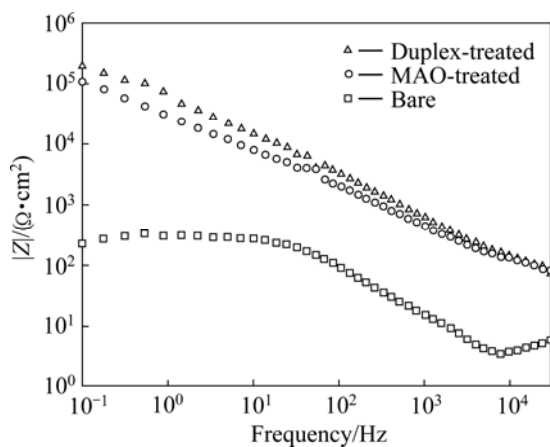


图6 经不同处理后的 Mg-Mn-Ce 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的 Bode 图

Fig.6 Bode plots of different treated Mg-Mn-Ce alloys in 3.5% NaCl solution

经 96 h 中性盐雾实验后, 基体完全被一层疏松的腐蚀产物所覆盖, 并有明显的腐蚀坑。图 7 表明其腐蚀质量增加速率达到 $7.39\text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 而微弧氧化处理和复合处理的镁合金表面由于长时间在含 Cl^- 的气氛中, 膜层中 Mg 相的优先氧化导致灰白色的膜层变成暗灰色, 但微弧氧化膜层颜色明显比复合膜层灰暗, 在膜层的边缘也均只观察到少量的腐蚀产物, 其腐蚀质量增加速率分别为 $5.09\text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $3.94\text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 显示 Mg-Mn-Ce 镁合金复合处理后所制备的超疏水复

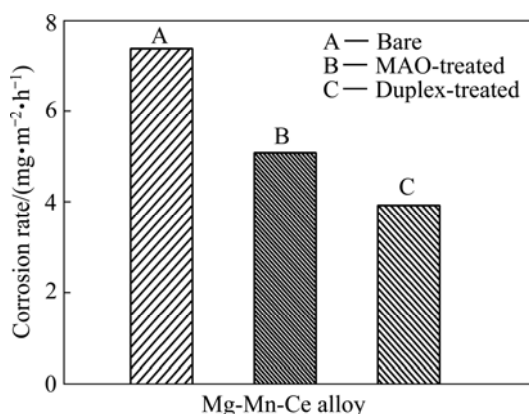


图7 经不同处理后的 Mg-Mn-Ce 镁合金在中性盐雾实验中的平均腐蚀质量增加速率

Fig.7 Average corrosion mass increase rate of different treated Mg-Mn-Ce magnesium alloys after neutral salt spray test for 96 h

合膜层具有最佳的耐腐蚀性能, 对镁合金起到良好的保护作用。

3 结论

1) Mg-Mn-Ce 镁合金表面微弧氧化膜为微纳多孔粗糙结构, 与基体相比($R_a\ 0.151\ \mu\text{m}$), 微观尺度上粗糙度 R_a 为 $0.448\ \mu\text{m}$, 主要由高温烧结相 MgO 和 Mg 相组成; 由于微纳多孔粗糙结构表面具有较强的毛细吸附力和范德华力, 导致蒸馏水液滴在其表面完全铺展, 其静态接触角接近 0° , 表现为完全润湿的超亲水特性。

2) 在微弧氧化膜表面的有机镀膜过程中, 存在氧化膜中 Mg 相的氧化反应、ATP 单体电离失去电子成为自由基的水解反应、部分自由基直接与 Mg^{2+} 发生的氧化反应和 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 双键基团的交联电化学聚合并与 Mg^{2+} 发生的氧化反应, 生成一层具有绝缘特性的有机薄膜, 其接触角高达 173.3° , 表现为超疏水特性。

3) 利用微弧氧化构造的微纳粗糙多孔结构氧化膜和氧化膜上有机镀膜形成的低表面自由能有机薄膜, 在镁合金表面制备了耐腐蚀性能良好的复合膜层。与基体镁合金相比, 在 3.5% NaCl 水溶液中复合膜层的动电位极化腐蚀电流密度减小了 3 个数量级, 而电化学阻抗提高了 3 个数量级, 复合膜层对 Mg-Mn-Ce 镁合金发挥了良好的腐蚀防护作用。

REFERENCES

- [1] YOSHIMITSU Z, NAKAJIMA A, WATANABE T, HASHIMOTO K. Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets[J]. *Langmuir*, 2002, 18(15): 5818–5822.
- [2] JISR R M, RMAILE H H, SCHLENOFF J B. Hydrophobic and ultrahydrophobic multilayer thin films from per fluorinated polyelectrolytes[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2005, 44(5): 782–785.
- [3] FURSTNER R, BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 2005, 21(3): 956–961.
- [4] KANG Z X, YE Q, SANG J, LI Y Y. Fabrication of super-hydrophobic surface on copper surface by polymer plating[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209(9): 4543–4547.
- [5] 桑 静, 康志新, 李元元. 具有不同浸润性功能有机表面薄膜的制备[J]. *功能材料*, 2009, 40(2): 262–264.
SANG Jing, KANG Zhi-xin, LI Yuan-yuan. Preparation of polymeric function film with different wettability[J]. *Journal of Functional Materials*, 2009, 40(2): 262–264.
- [6] NAKAJIMA A, HASHIMOTO K, WATANABE T. Recent studies on super-hydrophobic films[J]. *Monatshefte Für Chemie*, 2001, 132(1): 31–41.
- [7] WANG J D, YU Y, CHEN D R. Research progress on the ultra hydrophobic surface topography effect[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(19): 2297–2300.
- [8] SUN T, FENG L, GAO X F, JIANG L. Bioinspired surfaces with special wettability[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2005, 38(8): 644–652.
- [9] LI X M, REINHOUDT D, CREGO-CALAMA M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on recent progress in the preparation of superhydrophobic surface[J]. *Chemical Society Reviews*, 2007, 36(8): 1350–1368.
- [10] DUAN H P, YAN C W, WANG F H. Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(11): 3785–3793.
- [11] ZHANG R F, SHAN D Y, CHEN R S, HAN E H. Effects of electric parameters on properties of anodic coatings formed on magnesium alloys[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 107(2/3): 356–363.
- [12] BARCHICHE C E, ROCCA E, HAZAN J. Corrosion behaviour of Sn-containing oxide layer on AZ91D alloy formed by plasma electrolytic oxidation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202(17): 4145–4152.
- [13] ARRABAL R, MATYKINA E, VIEJO F, SKELDON P, THOMPSON G E. Corrosion resistance of WE43 and AZ91D magnesium alloys with phosphate PEO coatings[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(6): 1744–1752.
- [14] 姜传海, 陈世朴, 徐祖耀. 薄膜材料 X 射线衍射物相分析与内应力测定[J]. *理化检验—物理分册*, 2002, 38(11): 478–481.
JIANG Chuan-hai, CHEN Shi-pu, XU Zu-yao. Phase identification and internal stress determination in thin films by X-ray diffraction[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing*, 2002, 38(11): 478–481.
- [15] MORI K, SASAKI Y, HIRAHARA H, OISHI Y. Accelerating effect of NaNO_2 on the polymer plating of 6-substituted-1,3,5-triazine-2,4-dithiol mono sodium salts[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82(9): 2300–2309.
- [16] 宋影伟, 单大勇, 陈荣石, 韩恩厚. AZ91D 镁合金化学复合镀 Ni-P-ZrO₂ 的工艺与性能[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(4): 625–630.
SONG Ying-wei, SHAN Da-yong, CHEN Rong-shi, HAN En-hou. Processes and properties of electroless Ni-P-ZrO₂ composite coating on AZ91D magnesium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(4): 625–630.
- [17] KANG Z X, MORI K, OISHI Y. Surface modification of magnesium alloys using triazine dithiols[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 195(2/3): 162–167.
- [18] SANG J, KANG Z X, LI Y Y. Corrosion resistance of Mg-Mn-Ce magnesium alloy modified by polymer plating[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(S1): s374–s379.

(编辑 李艳红)