

# 低共熔溶剂在镁合金腐蚀防护中的应用

郭丽婷, 谷长栋, 涂江平

(浙江大学 材料科学与工程学院, 杭州 310027)

**摘 要:** 介绍了低共熔溶剂的性质及特点, 综述了低共熔溶剂的国内外最新研究成果, 特别是氯化胆碱基低共熔溶剂在镁合金腐蚀防护的应用, 分析了镁合金在低共熔溶剂中进行表面处理的可行性。概述了在含氯化胆碱的低共熔溶剂介质中, 通过热场、声场、电场以及 DES 液膜法调控开展镁合金表面化学转化膜的制备、耐蚀机理及反应介质的作用研究, 同时将低共熔溶剂与疏水性仿生膜结合, 设计出镁合金表面自愈超疏水涂层。利用低共熔溶剂制备的转化膜的耐蚀性均明显高于镁合金基体, 其腐蚀电流密度明显下降。最后对镁合金腐蚀防护的研究现状和方向进行了展望, 希望对解决镁合金腐蚀起到一定的指导意义。

**关键词:** 镁合金; 化学转化膜; 低共熔溶剂; 热场调控; 电场调控; 腐蚀防护

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)03-0010-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.03.002

## Application of Deep Eutectic Solvents in Corrosion Protection of Magnesium Alloys

GUO Li-ting, GU Chang-dong, TU Jiang-ping

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**ABSTRACT:** The properties and characteristics of DESs were introduced, the latest research progress about the eutectic solvents were reviewed, especially on the application of deep eutectic solvents (i.e. the choline chloride (ChCl)/urea mixture) in corrosion protection of Mg alloy, and the feasibility of surface treatment for magnesium alloys by deep eutectic solvents was analyzed. The preparation, corrosion resistance mechanism and the function of reaction medium of conversion coatings on magnesium alloys through the regulation of thermal field, acoustic field, electric field and DES membrane method were summarized and the deep eutectic solvent was combined with the hydrophobic biomimetic film at the same time to design a self-healing superhydrophobic coating on the surface of the magnesium alloy. The corrosion resistance of conversion films prepared by deep eutectic solvents was significantly higher than that of the magnesium alloy substrates, and the corrosion current density was significantly decreased. Finally, the future research orientation of corrosion protection of magnesium alloys was prospected. It is expected to have reference significance on the corrosion of magnesium alloys.

**KEY WORDS:** magnesium alloys; conversion film; deep eutectic solvents; thermal field regulation; electric field; corrosion protection

收稿日期: 2018-11-20; 修订日期: 2019-02-20

Received: 2018-11-20; Revised: 2019-02-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51271169); 浙江省自然科学基金项目 (LY19B030008)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51271169) and Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LY19B030008)

作者简介: 郭丽婷 (1998—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: GUO Li-ting (1998—), Female, Master graduate student, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 谷长栋 (1978—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面技术、能源材料。邮箱: cdgu@zju.edu.cn

Corresponding author: GU Chang-dong (1978—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface technology, energy materials. E-mail: cdgu@zju.edu.cn

镁合金具有高比强度、可降解、生物相容性和可回收性等优点,因此在航空航天、电子、汽车工业和生物医学领域具有潜在的应用,被称为“21 世纪的环保工程材料”<sup>[1-6]</sup>。然而,镁合金的成形性差、抗蠕变性低且易腐蚀,从而限制了其广泛的应用<sup>[7-9]</sup>。其中,镁合金耐蚀性差是拓展镁合金应用的关键性难题。研究者开发出一系列的腐蚀保护技术,包括水热法、电镀法<sup>[10-11]</sup>、化学镀法<sup>[12-13]</sup>和阳极氧化法<sup>[14-15]</sup>等。在涂层的化学合成过程中,传统方法多采用水性溶剂,虽然成本低,但是存在很多问题。在水基反应环境中,镁合金易发生析氢腐蚀,给化学转化膜层的可控制备带来难度。例如,镁合金容易在水溶液中进行水解,难以通过电镀法得到金属涂层;为了提高镀层的质量而添加的催化剂或者抑制剂成分复杂;传统的有机溶剂毒性大,制备过程中易对环境造成污染并且对人体有害;传统的有机溶剂本身存在局限性,不足以满足特殊的反应条件,如极端温度、超高电位、真空环境等<sup>[16-17]</sup>。因此,开发新型绿色环保、安全廉价的镁合金表面处理用液相体系具有重要意义。

## 1 离子液体及低共熔溶剂

离子液体 (Ionic Liquids, ILs) 是一种新型的非水溶剂,由有机阳离子和无机或有机阴离子构成,在 100 °C 以下呈液体状态。常见的阳离子有季铵盐离子、咪唑盐离子和吡咯盐离子等,阴离子有卤素离子、四氟硼酸根离子和六氟磷酸根离子等<sup>[18-19]</sup>。离子液体具有很多独特的性质,包括良好的溶解能力、较宽的电化学窗口、较低的蒸汽压等<sup>[20-21]</sup>,因此广泛应用于化学研究的各个领域,如金属半导体薄膜的制备、催化与分离、电沉积等<sup>[22-24]</sup>。同时,由于离子液体中不含游离的  $H^+$ ,因此更广泛地应用于镁合金耐蚀转化膜的制备<sup>[25-29]</sup>。2006 年, M. Forsyth 课题组<sup>[30]</sup>提出将镁合金浸泡在基于双三氟甲基磺酰胺 TFSA 阴离子的离子液体中,制备出离子液体转化膜层。研究发现,离子液体转化膜由双层膜构成,即内部 LiF 致密膜和外部弥散的 IL 分解产物。极化曲线和电化学阻抗技术研究表明,离子转化膜对镁合金有一定的腐蚀防护作用,从而发现了离子液体在镁合金腐蚀方向的潜在应用。随着科学技术的不断发展,更多的制备方法被应用于镁合金防腐蚀开发。M. Forsyth 课题组为了消除离子液体转化膜层的组织缺陷,研究团队提出利用偏压来调控 ZE41 镁合金在三己基(十四烷基)磷酸二苯酯盐离子液体中转化膜的成膜过程<sup>[31]</sup>。电化学阻抗谱等检测技术表明,施加 -200 mV (vs. OCP) 偏压后的转化膜层成分更加均匀,并且其耐蚀性能明显提高。这些工作均为镁合金表面成膜做了有益探索。

2001 年,英国 A. P. Abbott 开发了一种新型的离子液体<sup>[32]</sup>,将季铵盐与金属盐通过氢键络合,其液体成分接近混合物的共晶组成,因此这类共熔体被称为低共熔溶剂 (deep eutectic solvents, DESs)。低共熔溶

剂可以用通式来描述:  $Cat^+ \cdot X^- \cdot zY$ , 其中  $Cat^+$  代表铵根阳离子,  $X^-$  通常代表卤素阴离子,  $Y$  代表配位剂,  $z$  代表配位数。根据配位体的不同,可将低共熔溶剂分为三种体系<sup>[33]</sup>:

体系 I  $Y = MCl_x$   $M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, Ge, In$  等;

体系 II  $Y = MCl_x \cdot yH_2O$   $M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$  等;

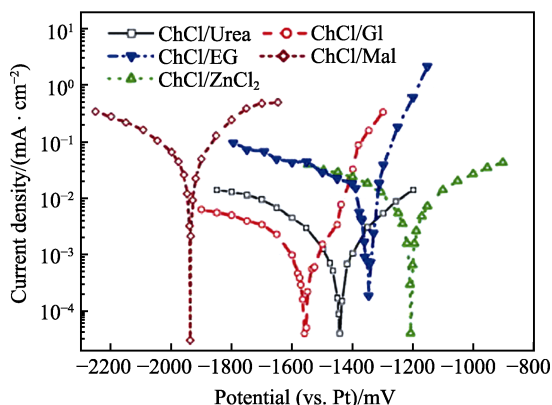
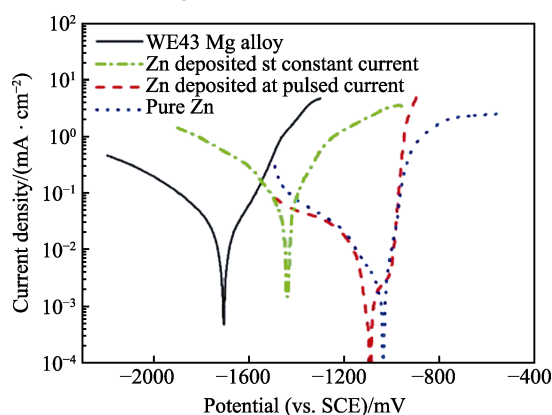
体系 III  $Y = RZ$   $Z = -CONH_2, -COOH, -OH$  等。

DESs 和传统的 ILs 具有相似的物理性质,同样具有低蒸气压、较宽的电化学窗口等特点<sup>[34]</sup>。与传统的 ILs 相比,DESs 的原材料成本更加低廉;其低毒性更适合大规模运输;制备方法更加简单,只需要将原材料按摩尔比简单地混合并适度加热;室温下稳定性更好,对空气不敏感,适合工业中大规模生产<sup>[35]</sup>。目前低共熔溶剂主要应用于金属分离、回收和表面处理等研究<sup>[36-39]</sup>。

低共熔溶剂中,体系 III 混合物的熔点最低,卤化物阴离子与酰胺部分通过氢键相连,表现出很高的溶解度<sup>[40]</sup>。迄今为止,已经研究了一系列的氢键供体,包括酰胺、醇类和羧酸<sup>[41-42]</sup>。目前研究最多的两种 III 型 DESs 分别为氯化胆碱-乙二醇和氯化胆碱-尿素,主要应用于材料提取<sup>[43]</sup>、化学合成<sup>[44-45]</sup>和金属镀层的电化学制备,主要包括 Cu、Ni 镀层等<sup>[46-50]</sup>。Xing 等<sup>[46]</sup>提出利用氯化胆碱/乙二醇低共熔溶剂进行铜沉积动力学的初步研究。通过优化金属盐的浓度和操作温度,获得具有致密表面和小粒度的沉积物。笔者所在课题组<sup>[51]</sup>报道了在 90 °C 的高温下,使用恒定电压、脉冲电压和反向脉冲电压的三种电沉积模式,在基于氯化胆碱的离子液体中制造超疏水纳米结构 Ni 膜的方法。电化学测试表明,超疏水 Ni 薄膜可以为水溶液中的基材增强其耐腐蚀性。

由于传统的水性电解液会与镁合金基质发生化学反应,认为镁合金难以进行水性电镀。DES 溶液中含水量非常低,通常不超过 5000 mg/L。研究发现,将低共熔溶剂作为电解液溶剂在镁合金上进行电镀涂层是可行的<sup>[52]</sup>。氯化胆碱基 DESs 最先成功应用于活泼金属(如 Mg)基体上的镀层制备。A. Bakkar 等<sup>[52]</sup>探究了镁合金在五种氯化胆碱基低共熔溶剂中的腐蚀行为以及在镁合金基体上电镀 Zn 涂层的可行性。镁合金在不同溶剂中的腐蚀速率如图 1 所示,研究发现,镁合金在低共熔溶剂中的腐蚀速率远远小于在含水电解质中。在五种低共熔溶剂中,镁合金在氯化胆碱-尿素和氯化胆碱-甘油液体中的腐蚀速率较低,但在氯化胆碱-甘油液体中会发生点蚀。

利用氯化胆碱-尿素溶液在铂片和镁合金上分别进行恒电流沉积 Zn 镀层的实验,恒电流密度为 5 mA/cm<sup>2</sup> 时沉积 4 h。通过高倍显微镜观察表明,Zn 镀层内存在垂直于沉积表面的微裂纹。为了消除镁合金表面镀层的组织缺陷,提出利用脉冲电流法调控 Zn 的成核过程,其微观结构表明,采用脉冲电流制备的膜层更加均匀,没有微裂纹,耐蚀性也得到了提高。图 2 为镁

图1 镁在不同低共熔溶剂中的动电位极化曲线<sup>[52]</sup>Fig.1 Potentiodynamic polarisation curves of Mg in different DESs<sup>[52]</sup>图2 镁合金基体、恒定和脉冲电流下 Zn 镀层、纯 Zn 片在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的动电位极化图<sup>[52]</sup>Fig.2 Potentiodynamic polarisation diagrams of Mg alloy substrate, Zn deposits at constant and pulsed currents, and pure Zn sheet in 0.1 mol/L NaCl aqueous solution<sup>[52]</sup>

合金基体、恒定电流和脉冲电流法下制备的 Zn 镀层和纯 Zn 片的动电位极化图, 实验表明, 脉冲电流法制备的镀层的耐蚀性优于恒电流法, 并且远远优于纯镁合金基体的耐蚀性。该工作证明了镁合金在低共熔溶剂中进行电镀是可行的, 也为镁合金表面处理作出了有益的探索。探究低共熔溶剂中镁合金表面处理, 对于完善非水环境中固/液界面反应机理和镁合金耐蚀涂层设计具有重要的科学意义和学术价值。

## 2 低共熔溶剂体系中调控镁合金耐蚀涂层

### 2.1 热场调控

传统的水热法制备镁合金涂层是在水溶液中进行, 虽然操作简单、成本低廉, 然而在水基反应环境中, 镁合金易发生析氢腐蚀, 得到的化学转化膜层的质量有待提高。Cooper 等<sup>[53]</sup>提出离子热法, 即将离子液体作为溶剂和结构导向剂, 以合成各种无机和有机材料。研究发现, 氯化胆碱-尿素基低共熔溶剂在加热条件下会发生水解, 形成 HNCO 小分子和  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  离子<sup>[44]</sup>。因此, Yan 等人<sup>[54]</sup>探索了采用离子热法在氯化胆碱-尿素基 DES 溶液中制备镁合金化学转化膜的可行性。将预处理后的镁合金基体放入盛有氯化胆碱-尿素基 DES 溶液的高压反应釜中, 通过附加热场在 AZ31B 镁合金表面反应形成耐蚀转化膜, 然后进行超疏水改性处理。文中主要讨论了加热时间对转化膜形成的影响。图 3 为加热不同时间形成的转化膜的光学照片<sup>[54]</sup>, 可以看出, 加热时间为 1、2 h 时,

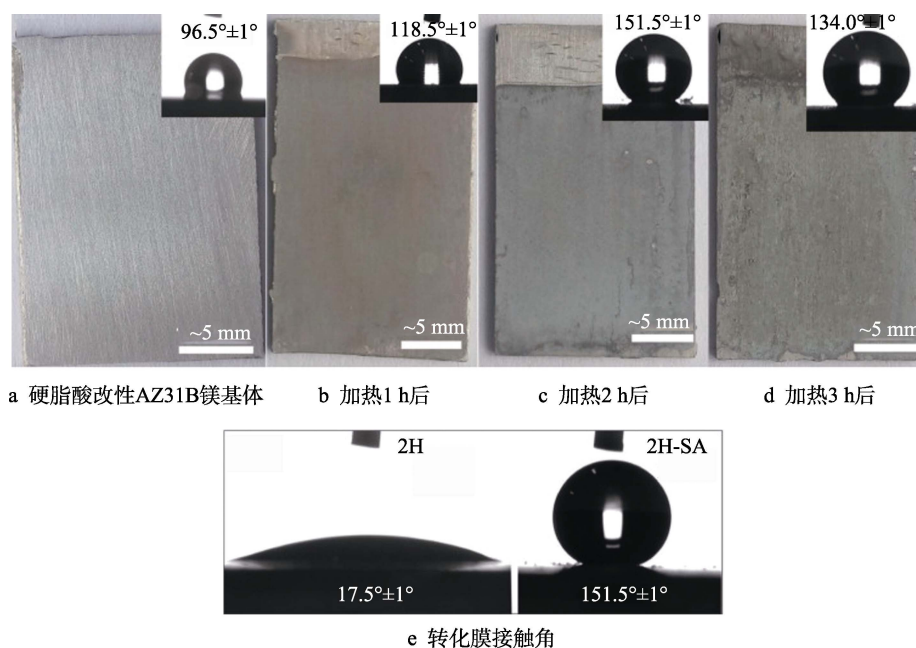


图3 离子热法制备的化学转化膜疏水改性后的光学照片

Fig.3 Photograph of the chemical conversion films prepared by the proposed ionothermal strategy:

a) stearic acid modified AZ31B Mg substrate; b) 1H-SA; c) 2H-SA; d) 3H-SA; e) conversion coating contact angle

转化膜表面平整,但是加热 3 h 后,转化膜表面不平整,说明镁合金加热 3 h 后被严重腐蚀,仅对加热 1 h 和 2 h 形成的转化膜进行后续研究。

X 射线衍射 (XRD) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 结果表明,转化膜的成分主要由  $\text{MgCO}_3$  和  $\text{MgH}_2$  构成,加热时间为 2 h 的化学转化膜表现出最佳的耐蚀性能。镁合金基体和离子热处理的镁合金的动电位极化曲线如图 4—6 所示<sup>[54]</sup>,与镁合金基体相比,化学转化膜的腐蚀电流密度明显下降了一个数量级,经过改性处理后,电流密度下降到  $5 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 。因此,通过热场调控在低共熔溶剂中实现镁合金转化膜的制备是可行的,为之后的镁合金耐蚀涂层设计提供了重要参考价值。

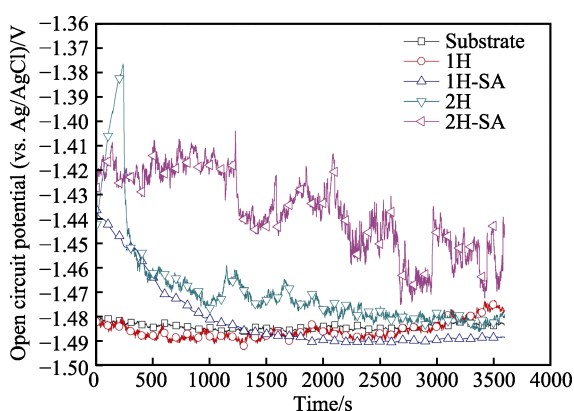


图 4 镁合金基体和转化膜在 1.0%NaCl 水溶液中的开路电位曲线

Fig.4 Open-circuit potential curves of the bare AZ31B magnesium alloy substrate and the conversion films in 1.0 % NaCl aqueous solution

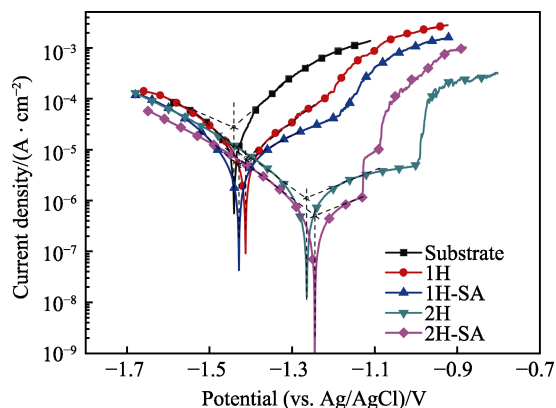


图 5 镁合金基体和转化膜在 1.0%NaCl 水溶液中的动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of the bare substrate and the conversion film in 1.0% NaCl solution

## 2.2 电场调控

氯化胆碱-乙二醇基在空气中非常稳定,实验发现,即使在 85 °C 条件下,溶液也几乎不与镁合金发生反应。Zhang 等人<sup>[55]</sup>将预处理后的 AZ31B 合金片

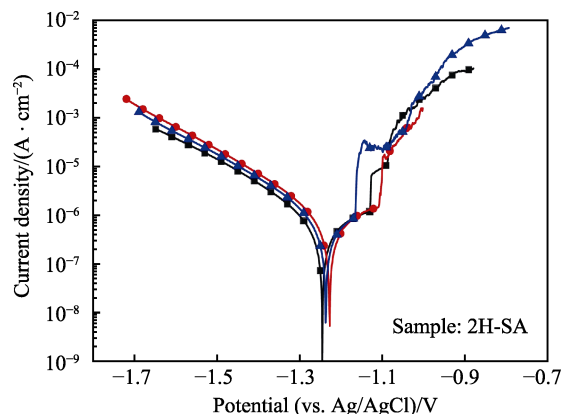


图 6 2H-SA 样品的动电位极化曲线  
Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of the sample for 2H-SA

(15 mm×17 mm) 浸泡在氯化胆碱-乙二醇基 DES 溶液中,通过阳极氧化技术,调控电流密度,从而在镁合金表面形成转化膜,反应电流分别为 25、50  $\text{mA/cm}^2$ 。不同电流密度的计时电压曲线如图 7 所示,可以看出,随着时间的延长,电压逐渐增大,表明镁合金表面形成了转化膜。实验过程中,电解液由澄清逐渐变得浑浊(图 8)<sup>[55]</sup>,并且在电极表面产生气泡,表明

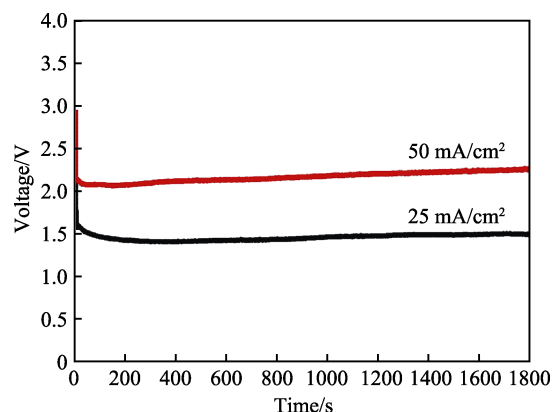


图 7 阳极处理时不同电流密度下的计时电压曲线  
Fig.7 Chronopotentiometric curves at different current densities during the anodic treatments

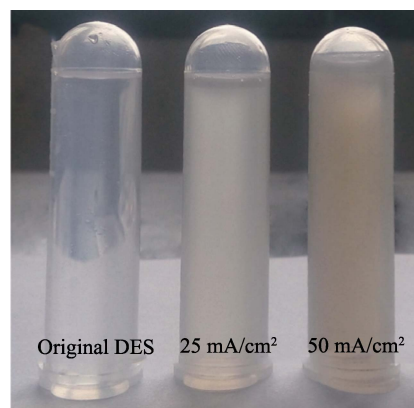


图 8 阳极处理前后电解液的变化  
Fig.8 Change of electrolytes before and after anodic treatments



DES 发生了电分解, 并且和镁合金反应形成转化膜。

宏观上看, 电流密度较大 ( $50 \text{ mA/cm}^2$ ) 时, 转化膜比较致密且均匀。微观形貌表明, 当电流密度为  $25 \text{ mA/cm}^2$  时, 转化膜表面为粗糙多孔结构; 电流密度为  $50 \text{ mA/cm}^2$  时, 转化膜表面则是由纳米棒阵列构成, 说明电流密度对转化膜的形貌影响较大。XRD、透射电子显微镜 (TEM) 和 XPS 表明, 转化膜主要由  $\text{MgCO}_3$  和少量  $\text{MgO}$  组成。镁合金基体、电流密度为  $25 \text{ mA/cm}^2$  处理的样品 (CF-25)、电流密度为  $50 \text{ mA/cm}^2$  处理的样品 (CF-50)、超疏水后样品 (SHS-50)、注油后样品 (SLIPS-50) 的极化曲线如图 9 所示 (扫描速率为  $1 \text{ mV/s}$ )<sup>[55]</sup>, 转化膜具有较低的腐蚀电流密度, 表明阳极处理提高了镁合金基体的耐腐蚀性能。经过后期的疏水处理和润滑油处理, 腐蚀电流密度下降了两个数量级, 并且电位正移。因此, 通过附加电场的方法促使低共熔溶剂和镁合金反应成膜是可行的, 这为镁合金耐蚀涂层设计做出了有益的探索 and 发现。

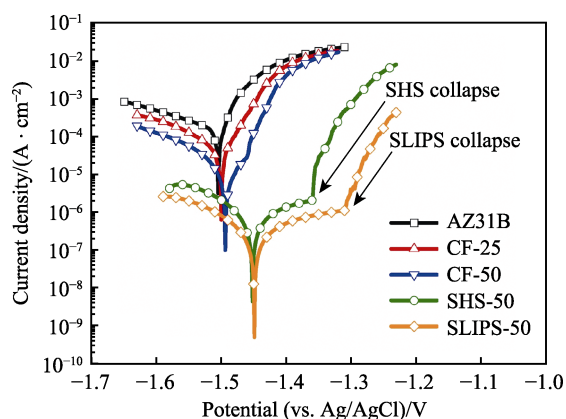


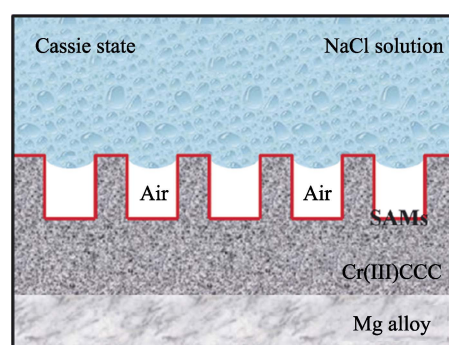
图 9 在 3.5wt.%NaCl 水溶液中镁合金基体、CF-25、CF-50、SHS-50、SLIPS-50 的极化曲线

Fig.9 Polarization curves of the bare AZ31B, CF-25, CF-50, SHS-50 and SLIPS-50 in a 3.5% NaCl aqueous solution

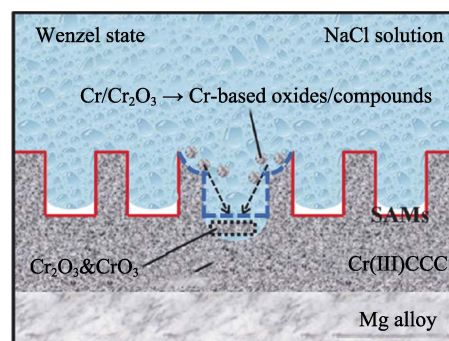
## 2.3 自愈合超疏水防腐涂层设计

传统的单功能腐蚀防护涂料已经不能满足日益增长的工业需求, 受“自然生物体”启发而构建的疏水性仿生膜通常具有防腐、防污、防冰等新功能。研究者在 AZ31 镁合金上制备了具有防腐蚀和防结冰功能的双层仿生光滑液体注入多孔 (SLIPS) 涂层<sup>[56]</sup>。近期 Zhang 等人<sup>[57]</sup>在 DES 涂层的基础上, 设计了具有超疏水性和自我修复性双重功能的 Cr(III)转化膜。Cr(III)化学镀采用的镀液为含有  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  的氯化胆碱-乙二醇基 DES 混合液, 将预处理后的 Mg 合金浸泡在溶液中, 附加声场 (超声波) 形成 Cr(III)转化膜, 再通过硬脂酸中浸泡制备出超疏水表面。转化膜的微观形貌显示出涂层具有粗糙的

微纳结构, 为超疏水改性提供了必要条件。将涂层在 NaCl 溶液中浸泡 60 min 后, 发现涂层表面的微观裂纹间隙变窄, 涂层变致密, 这表明涂层发生了自愈合行为。将划损的超疏水涂层浸泡在盐水中观察划痕变化, 发现划痕逐渐消失。图 10 阐释了超疏水转化膜在 NaCl 溶液中的液/气/固三相界面及其自愈合机制<sup>[57]</sup>。超疏水涂层表面存在气囊层, 将转化膜与腐蚀介质隔绝, 因此超疏水涂层提供了第一重阻止腐蚀的屏障。当超疏水涂层在腐蚀介质中失效后, Cr(III)转化膜会被液相中的氧氧化形成 Cr 基氧化物和化合物, 并在固/液界面沉积, 促使第二重防腐屏障发挥作用, 实现涂层的自愈行为。



a 第一重腐蚀屏障



b 第二重腐蚀屏障

图 10 超疏水转化膜在 3.5%NaCl

溶液中的液/气/固三相界面

Fig.10 Liquid/air/solid three-phase interface for the superhydrophobic Cr(III) CCC exposed in the 3.5% NaCl solution: a) the first corrosion barrier; b) the second corrosion barrier

图 11 为镁合金基体、转化膜和疏水改性后样品的极化曲线, 扫描速率为  $1 \text{ mV/s}$  (vs. Ag/AgCl), 测试之前在 NaCl 溶液中浸泡保持 30 min 以稳定 OCP<sup>[57]</sup>。可以看出, 转化膜具有一定的耐蚀性, 经过疏水改性后, 样品的耐蚀性更好。值得注意的是, 在 NaCl 溶液中浸泡 60 min 后, 样品的耐蚀性高于浸泡 30 min, 这同样说明了浸泡 60 min 的样品表面发生了自愈合现象。利用低共熔溶剂在镁合金表面实现多功能涂层制备, 一定程度上扩大了镁合金在工业上的应用。

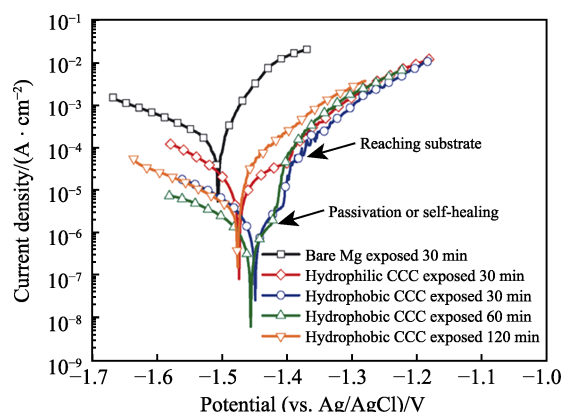


图 11 在 3.5% NaCl 水溶液中静置不同时间的镁合金基体和疏水改性后转化膜的极化曲线

Fig.11 Polarization curves of the bare Mg alloy substrate and Cr(III) CCCs performed in a 3.5% NaCl aqueous solution for different time

## 2.4 DES 液膜法调控镁合金表面转化膜

为了避免液相制备转化膜工艺中对大量 DESs 的损耗,提出了通过调控镁合金与表面 DESs 液膜的固/液界面反应,从而制备耐腐蚀转化膜的途径<sup>[58]</sup>。将氯化胆碱和尿素以摩尔比 1 : 2 混合,在 80 °C 下搅拌至

均匀的无色液体,取制备好的无色液体 (~40  $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ ) 移液到基质上,液滴散开,并完全覆盖基板表面。随后,将由 DES 膜覆盖的 Mg 基板在 160 °C 的烘箱中加热一定时间。5  $\mu\text{L}$  的 DES 液滴分别在纯镁和镁合金基体上的接触角如图 12 所示,可以看出,接触角都小于 90°,表明两种基体表面都是亲 DES 液体的。纯镁和镁合金接触角随着温度的变化如图 13 所示<sup>[58]</sup>,可以看出,随着温度的升高,接触角不断降低。表明在施加热场后,DES 可以在基体表面扩散,并且覆盖表面,以利于后期的反应成膜。

XRD 和 XPS 表明,转化膜的主要成分为  $\text{MgCO}_3$  和少量  $\text{MgH}_2$ , 因此可能发生了如下反应:在加热情况下,镁合金首先会发生腐蚀,生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ <sup>[59]</sup>, 然后 DES 发生水解<sup>[60]</sup>, 释放出  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , 同时氯化胆碱会发生霍夫曼消除反应,生成小分子<sup>[34]</sup>。之后  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  反应形成  $\text{MgCO}_3$ , 即转化膜的形成。纯镁和镁合金基体反应前后的动电位极化曲线(扫描速率为 1 mV/s)如图 14 所示<sup>[58]</sup>。转化膜的耐蚀性明显高于基体,腐蚀电流密度下降了一个数量级。因此该转化膜可用作中间层,进行后续处理后可以在工业上应用。

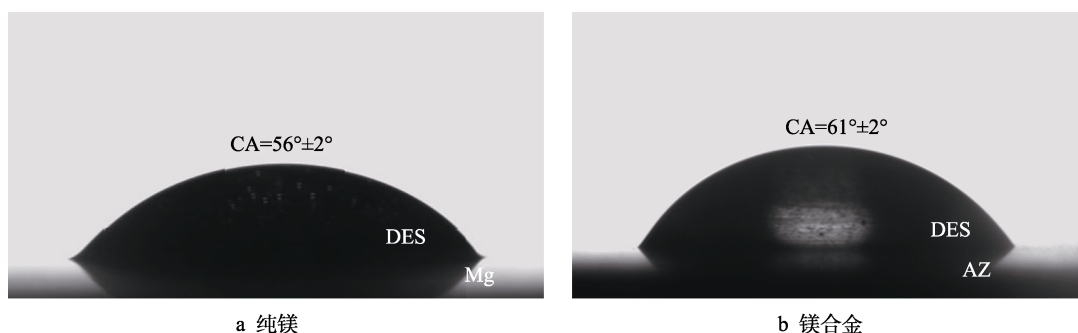


图 12 DES 液滴 (5  $\mu\text{L}$ ) 在纯镁和镁合金基体上的接触角

Fig.12 Contact angle of DES drop (about 5  $\mu\text{L}$ ) on the pure Mg and the AZ31B substrates: a) Mg; b) AZ31B

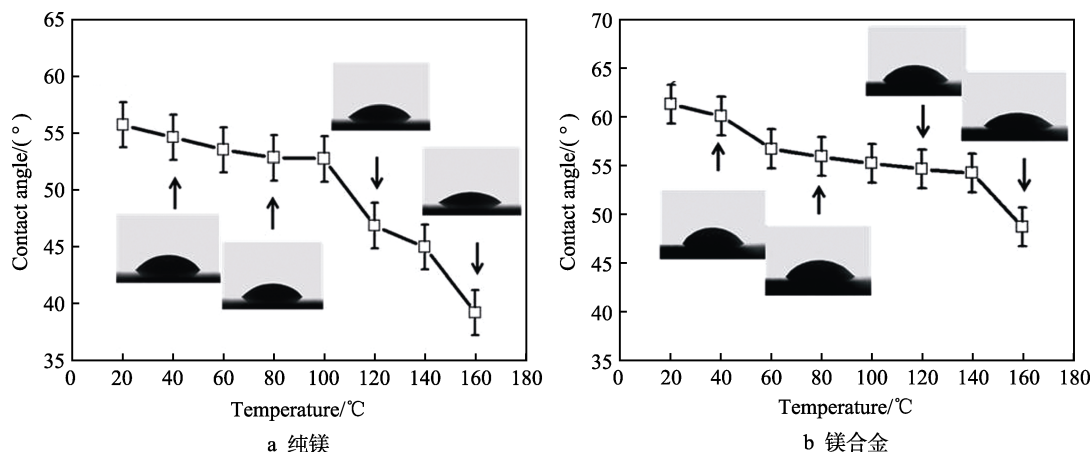


图 13 纯镁和镁合金基体上接触角随温度的变化

Fig.13 CA changes of the pure Mg and the AZ31B substrates as a function of temperature: a) Mg; b) AZ31B

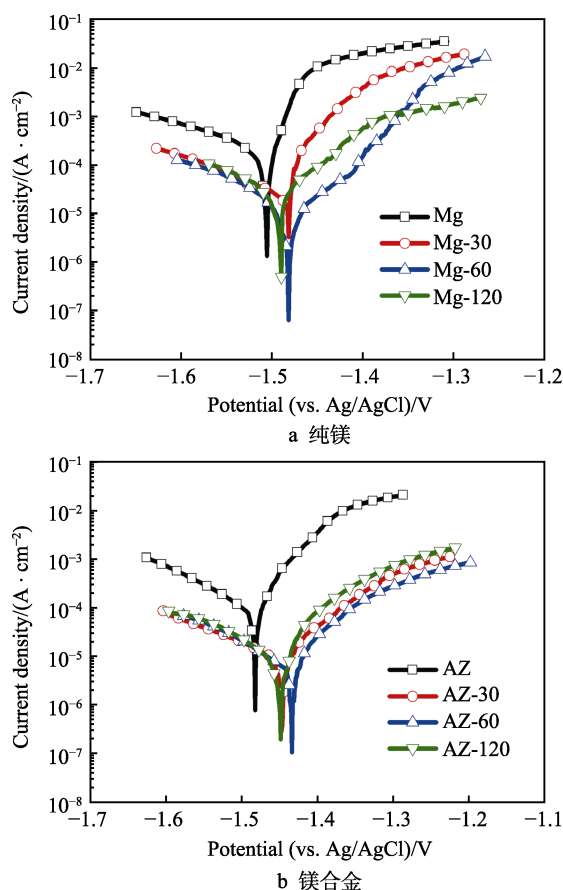


图 14 在 3.5% NaCl 水溶液中纯镁和镁合金基体反应前后的动电位极化曲线

Fig.14 Polarization curves of the pure Mg and Mg alloy substrates in a 3.5 wt.% NaCl aqueous solution before and after reaction: a) Mg; b) AZ31B

### 3 结语

作为新一代的环保工程材料,镁合金具有广阔的应用前景,但是镁合金耐蚀性差是拓展镁合金应用的关键性难题。对于镁合金的表面防护处理,研究者进行了大量的深入探究,目前改善镁合金耐蚀性的有效手段之一是制备化学转化膜和表面防腐涂层,而对于在低共熔溶剂中制备镁合金表面防腐涂层的研究还仅处于探索阶段。DESs 在声场、热场及电场作用下的分解机制尚未完全明确,相应膜层的成分组成、微观结构与耐腐蚀性能仍需要进一步探明和优化。初步实验结果已表明,通过调控镁合金/低共熔溶剂的界面反应,可以在镁合金表面构建耐蚀转化膜层。该研究方向可以为环境友好的镁合金表面抗蚀涂层设计及可控制备提供新的理论和实验依据。

#### 参考文献:

[1] SONG G L, ATRENS A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys[J]. Advanced engineering materials, 1999,

1(1): 11-33.

- [2] YUAN Q H, ZENG X S, LIU Y, et al. Microstructure and mechanical properties of AZ91 alloy reinforced by carbon nanotubes coated with MgO[J]. Carbon, 2016, 96: 843-855.
- [3] XU W Q, BIRBILIS N, SHA G, et al. A high-specific-strength and corrosion-resistant magnesium alloy[J]. Nature materials, 2015, 14(12): 1229-1235.
- [4] CHEN X B, BIRBILIS N, ABBOTT T B. Review of corrosion-resistant conversion coatings for magnesium and its alloys[J]. Corrosion, 2011, 67(3): 16.
- [5] MAO L, SHEN L, CHEN J H, et al. Enhanced bioactivity of Mg-Nd-Zn-Zr alloy achieved with nanoscale MgF<sub>2</sub> surface for vascular stent application[J]. ACS applied materials & interfaces, 2015, 7(9): 5320-5330.
- [6] FRANKEL G S. Magnesium alloys ready for the road[J]. Nature materials, 2015, 14(12): 1189-1190.
- [7] ESMAILY M, SVENSSON J E, FAJARDO S, et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion[J]. Progress in materials science, 2017, 89: 92-193.
- [8] CAO F Y, SONG G L, ATRENS A. Corrosion and passivation of magnesium alloys[J]. Corrosion Science, 2016, 111: 835-845.
- [9] HEISE S, VIRTANEN S, BOCCACCINI A R. Tackling Mg alloy corrosion by natural polymer coatings: A review[J]. Journal of biomedical materials research: Part A, 2016, 104(10): 2628-2641.
- [10] ZHANG J, XIE Z H, CHEN H, et al. Electroless deposition and characterization of a double-layered Ni-B/Ni-P coating on AZ91D Mg alloy from eco-friendly fluoride-free baths[J]. Surface & coatings technology, 2018, 342: 178-189.
- [11] WU L P, YANG Z D, QIN G W. Kinetic study of a novel electroless Ni-P deposition on AZ91D magnesium alloy using nickel hypophosphite as the metal salt[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 694: 1133-1139.
- [12] SONG G L. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys[J]. Advanced engineering materials, 2005, 7(7): 563-586.
- [13] SONG G, ATRENS A. Recent insights into the mechanism of magnesium corrosion and research suggestions[J]. Advanced engineering materials, 2007, 9(3): 177-183.
- [14] SONG G L, SHI Z M. Corrosion mechanism and evaluation of anodized magnesium alloys[J]. Corrosion science, 2014, 85: 126-140.
- [15] BLAWERT C, DIETZEL W, GHALI E, et al. Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments[J]. Advanced engineering materials, 2006, 8(6): 511-533.
- [16] Anonymous. Electroplating Engineering Handbook[M]. London: Inst Materials, 1965.
- [17] KONIG U, SESSLER B. Ionic liquids in plating industry: opportunities and challenges[J]. Transactions of the insti-

- tute of metal finishing, 2008, 86(4): 183-188.
- [18] ENDRES F, EL-ABEDIN S Z. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry[J]. Physical chemistry chemical physics, 2006, 8(18): 2101-2116.
- [19] HUANG P P, LATHAM J A, MACFARLANE D R, et al. A review of ionic liquid surface film formation on Mg and its alloys for improved corrosion performance[J]. Electrochimica acta, 2013, 110: 501-510.
- [20] ZHANG S G, ZHANG Q H, ZHANG Y, et al. Beyond solvents and electrolytes: Ionic liquids-based advanced functional materials[J]. Progress in Materials Science, 2016, 77: 80-124.
- [21] TORIMOTO T, TSUDA T, OKAZAKI K, et al. New frontiers in materials science opened by ionic liquids[J]. Advanced materials, 2010, 22(11): 1196-1221.
- [22] VERMA C, EBENSO E E, QURASHI M A. Ionic liquids as green and sustainable corrosion inhibitors for metals and alloys: An overview[J]. Journal of molecular liquids, 2017, 233: 403-414.
- [23] MURDOCH H A, LIMMER K R, LABUKAS J P. Nanoarchitecture control enabled by ionic liquids[J]. Jom, 2017, 69(6): 1034-1040.
- [24] MA Y, F HAN, LI Z, et al. Corrosion behavior of metallic materials in acidic-functionalized ionic liquids[J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2016, 4(2): 633-639.
- [25] HOWLETT P C, EFTHIMIADIS J, HALE P, et al. Characterization of the magnesium alloy AZ31 surface in the Ionic liquid trihexyl (tetradecyl) phosphonium Bis (trifluoromethanesulfonyl) amide[J]. Journal of the electrochemical society, 2010, 157(11): C392-C398.
- [26] HOWLETT P C, GRAMET S, LIN J, et al. Conversion coatings of Mg-alloy AZ91D using trihexyl(tetradecyl) phosphonium bis (trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquid[J]. Science China-chemistry, 2012, 55(8): 1598-1607.
- [27] BIRBILIS N, HOWLETT P C, MACFARLANE D R, et al. Exploring corrosion protection of Mg via ionic liquid pretreatment[J]. Surface & coatings technology, 2007, 201(8): 4496-4504.
- [28] ELSENTRIECY H H, QU J, LUO H M, et al. Improving corrosion resistance of AZ31B magnesium alloy via a conversion coating produced by a protic ammonium-phosphate ionic liquid[J]. Thin solid films, 2014, 568: 44-51.
- [29] PAN S J, TSAI W T, KUO J C, et al. Material characteristics and corrosion performance of heat-treated Al-Zn Coatings electrodeposited on AZ91D magnesium alloy from an ionic liquid[J]. Journal of the electrochemical society, 2013, 160(8): D320-D325.
- [30] FORSYTH M, HOWLETT P C, TAN S K, et al. An ionic liquid surface treatment for corrosion protection of magnesium alloy AZ31[J]. Electrochemical and solid state letters, 2006, 9(11): B52-B55.
- [31] EFTHIMIADIS J, NEIL W C, BUNTER A, et al. Potentiostatic control of ionic liquid surface film formation on ZE41 magnesium alloy[J]. ACS applied materials & interfaces, 2010, 2(5): 1317-1323.
- [32] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains[J]. Chemical communications, 2001, (19): 2010-2011.
- [33] SMITH E L, ABBOTT A P, RYDER K S. Deep eutectic solvents (DESS) and their applications[J]. Chemical reviews, 2014, 114(21): 11060-11082.
- [34] GE X, GU C D, WANG X L, et al. Deep eutectic solvents (DESS)-derived advanced functional materials for energy and environmental applications: challenges, opportunities, and future vision[J]. Journal of materials chemistry A, 2017, 5(18): 8209-8229.
- [35] CRAWFORD D E, WRIGHT L A, JAMES S L, et al. Efficient continuous synthesis of high purity deep eutectic solvents by twin screw extrusion[J]. Chemical communications, 2016, 52(22): 4215-4218.
- [36] LI X, CHOI J, AHN W S, et al. Preparation and application of porous materials based on deep eutectic solvents[J]. Critical reviews in analytical chemistry, 2018, 48(1): 73-85.
- [37] TANG B K, ROW K H. Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences[J]. Monatshefte für chemie, 2013, 144(10): 1427-1454.
- [38] CARRIAZO D, SERRANO M C, GUTIERREZ M C, et al. Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials[J]. Chemical society reviews, 2012, 41(14): 4996-5014.
- [39] GU C D, WANG X Q, ZHANG J L, et al. Super antiwetting surfaces for mitigating drag-out of deep eutectic solvents[J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(28): 24209-24216.
- [40] ZHEKENOV T, TOKSANBAYEV N, KAZAKBAYEVA Z, et al. Formation of type III deep eutectic solvents and effect of water on their intermolecular interactions[J]. Fluid phase equilibria, 2017, 441: 43-48.
- [41] ABBOTT A P, BOOTHBY D, CAPPER G, et al. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids[J]. Journal of the American chemical society, 2004, 126(29): 9142-9147.
- [42] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. Chemical communications, 2003(1): 70-71.
- [43] WARRAG S E E, FETISOV E O, OSCH van D, et al. Mercury capture from petroleum using deep eutectic solvents[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2018, 57(28): 9222-9230.
- [44] GE X, GU C D, WANG X L, et al. Endowing manganese oxide with fast adsorption ability through controlling the manganese carbonate precursor assembled in ionic liquid[J]. Journal of colloid and interface science, 2015, 438:



- 149-158.
- [45] KARIMI M, HESARAKI S, ALIZADEH M, et al. A facile and sustainable method based on deep eutectic solvents toward synthesis of amorphous calcium phosphate nanoparticles: The effect of using various solvents and precursors on physical characteristics[J]. *Journal of non-crystalline solids*, 2016, 443: 59-64.
- [46] XING S J, ZANELLA C, DEFLORIAN F. Effect of pulse current on the electrodeposition of copper from choline chloride-ethylene glycol[J]. *Journal of solid state electrochemistry*, 2014, 18(6): 1657-1663.
- [47] GHOSH S, ROY S. Electrochemical copper deposition from an ethaline-CuCl<sub>2</sub> center dot 2H(2)O DES[J]. *Surface & coatings technology*, 2014, 238: 165-173.
- [48] YOU Y H, GU C D, WANG X L, et al. Electrochemical synthesis and characterization of Ni-P alloy coatings from eutectic-based ionic liquid[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2012, 159(11): D642-D648.
- [49] YOU Y H, GU C D, WANG X L, et al. Electrodeposition of Ni-Co alloys from a deep eutectic solvent[J]. *Surface & coatings technology*, 2012, 206(17): 3632-3638.
- [50] YANAI T, SHIRAISHI K, SHIMOKAWA T, et al. Electroplated Fe films prepared from a deep eutectic solvent[J]. *Journal of applied physics*, 2014, 115(17): 3.
- [51] GU C D, TU J P. One-step fabrication of nanostructured Ni film with lotus effect from deep eutectic solvent[J]. *Langmuir*, 2011, 27(16): 10132-10140.
- [52] BAKKAR A, NEUBERT V. Electrodeposition onto magnesium in air and water stable ionic liquids: From corrosion to successful plating[J]. *Electrochemistry communications*, 2007, 9(9): 2428-2435.
- [53] COOPER E R, ANDREWS C D, WHEATLEY P S, et al. Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues[J]. *Nature*, 2004, 430(7003): 1012-1016.
- [54] GU C D, YAN W, ZHANG J L, et al. Corrosion resistance of AZ31B magnesium alloy with a conversion coating produced from a choline chloride-urea based deep eutectic solvent[J]. *Corrosion Science*, 2016, 106: 108-116.
- [55] ZHANG J, GU C, YAN W, et al. Fabrication and corrosion property of conversion films on magnesium alloy from deep eutectic solvent[J]. *Surface & coatings technology*, 2018, 344: 702-709.
- [56] ZHANG J L, GU C D, TU J P. Robust slippery coating with superior corrosion resistance and anti-icing performance for AZ31B Mg alloy protection[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(12): 11247-11257.
- [57] ZHANG J L, GU C D, TONG Y Y, et al. A smart superhydrophobic coating on AZ31B magnesium alloy with self-healing effect[J]. *Advanced materials interfaces*, 2016, 3(14): 9.
- [58] GUO L, GU C, ZHANG J, et al. A black conversion coating produced by hot corrosion of magnesium with deep eutectic solvent membrane[J]. *Surface & coatings technology*, 2019, 357: 833-840.
- [59] WANG L, SHINOHARA T, ZHANG B P. Corrosion behavior of Mg, AZ31, and AZ91 alloys in dilute NaCl solutions[J]. *Journal of solid state electrochemistry*, 2010, 14(10): 1897-1907.
- [60] SHAW W H R, BORDEAUX J J. The decomposition of urea in aqueous media[J]. *Journal of the American chemical society*, 1955, 77(18): 4729-4733.