

镁合金表面微弧氧化/自组装复合膜的耐蚀性能

蒋世权, 吴方, 王媛媛, 尚伟, 温玉清

(桂林理工大学 化学与生物工程学院 广西电磁化学功能物质重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: **目的** 提高镁合金基体的耐蚀性能。**方法** 采用微弧氧化工艺对镁合金进行预处理, 再通过自组装技术处理, 在镁合金表面制备微弧氧化/十六烷基三甲氧基硅烷自组装复合膜层。通过 SEM、EDS 对复合膜的微观组织结构进行分析, 并通过 XPS、拉曼光谱分析了复合膜的表面成分, 利用电化学阻抗谱、极化曲线、盐雾实验和浸泡实验检测了复合膜层的耐腐蚀性能。**结果** 复合膜均匀覆盖在镁合金表面, 且复合膜较为光滑, 主要含有 C、O、F、Si 等元素。经过自组装处理后, 膜层从亲水性转为疏水性, 接触角达到 145.07° 。经电化学性能测试, 复合膜的 R_{ct} 值能达到 $2.242 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 与微弧氧化膜相比, 增大了 2 个数量级; 此外, 复合膜的腐蚀电流密度为 $1.314 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, 与微弧氧化膜相比也降低了 2 个数量级, 具有较好的耐腐蚀性。浸泡 120 h 后, 复合膜的腐蚀电流密度仍有 $1.061 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 盐雾实验进行 120 h 也没有出现明显的腐蚀现象。**结论** 自组装技术明显提高了镁合金基体的耐蚀性能, 微弧氧化膜在一定程度上增强了自组装膜层对基材的粘附力。由于复合膜的疏水性使得水滴在膜层表面停留的时间减少, 所以膜层的耐蚀性会随着疏水性增大而大大提高。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 自组装; 耐蚀性; 疏水性; 复合膜层

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)04-0294-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.04.030

Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation/Self-assembled Composite Coating on Magnesium Alloy

JIANG Shi-quan, WU Fang, WANG Yuan-yuan, SHANG Wei, WEN Yu-qing

(Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magnetochemical Function Materials, School of Chemical and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

ABSTRACT: The purpose is to increase the corrosion resistance of magnesium alloy. First, magnesium alloy is pretreatment by micro-arc oxidation craftsmanship, and micro-arc oxidation/hexadecyltrimethoxysilane self-assembled composite coating is drawn up on surface of magnesium alloy by self-assembly machinery. The micro-structure and construction of the composite

收稿日期: 2020-04-15; 修订日期: 2020-07-13

Received: 2020-04-15; Revised: 2020-07-13

基金项目: 国家自然科学基金 (51664011); 桂林理工大学博士科研启动基金 (GUT2001018)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51664011) and Doctoral Research Foundation of Guilin University of Technology (GUT2001018)

作者简介: 蒋世权 (1994—), 男, 硕士, 主要研究方向为表面工程。

Biography: JIANG Shi-quan (1994—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 尚伟 (1978—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为应用电化学。邮箱: shangw13@163.com

Corresponding author: SHANG Wei (1978—), Female, Doctor, Professor, Research focus: applied electrochemistry. E-mail: shangw13@163.com

通讯作者: 温玉清 (1976—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为应用电化学。邮箱: wenyuqing16@163.com

Corresponding author: WEN Yu-qing (1976—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: applied electrochemistry. E-mail: wenyuqing16@163.com

引文格式: 蒋世权, 吴方, 王媛媛, 等. 镁合金表面微弧氧化/自组装复合膜的耐蚀性能[J]. 表面技术, 2021, 50(4): 294-303.

JIANG Shi-quan, WU Fang, WANG Yuan-yuan, et al. Corrosion resistance of micro-arc oxidation/self-assembled composite coating on magnesium alloy[J]. Surface technology, 2021, 50(4): 294-303.

coating are analyzed by SEM and EDS, and the surface composition of composite coating spectroscopy is analyzed by XPS and Raman. Magnesium alloy composite coating is detected by electrochemical impedance spectroscopy, polarization curve, salt spray test and immersion test corrosion resistance of the coating. The composite coating even provides for the surface of magnesium alloy, and the surface of composite coating is relatively smooth. The composite coating main contains C, O, F, Si and other elements. After self-assembly, the coating changes from hydrophilic to hydrophobic, and the contact angle reaches 145.07° . According to the electrochemical performance evaluation, the composite coating has excellent corrosion resistance, and its R_{ct} value can reach $2.242 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, which is to improve by 2 orders of magnitude based on micro-arc oxidation coating; In contrast, the corrosion current density of composite coating is $1.314 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, which is 2 orders of magnitude discounted than that of the micro-arc oxide film. After immersion for 120 h, the corrosion current of the composite coating is still $1.061 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. There is no obvious corrosion phenomenon after salt spray test for 120 h. Self-assembly technology obviously improves the corrosion resistance of magnesium alloy substrate. The micro-arc oxidation coating also enhances the adhesion of self-assembly coating to magnesium alloy substrate to a certain extent. Because of the hydrophobicity of composite coating, the time that water droplets stay on the surface of the coating is lowered, so it will enormously develop the corrosion protection of the film as the hydrophobicity increases.

KEY WORDS: magnesium alloy; micro-arc oxidation; self-assembly; corrosion resistance; hydrophobicity; composite coating

镁及其合金是地壳中含量较高的金属元素, 具有比强度高、电磁屏蔽性好、导电导热能力优异、生物兼容性好等性能, 被誉为“21 世纪绿色环保工程材料”^[1-2]。基于这些特点, 镁及其合金已经在各个领域得到了广泛应用, 例如化学、微电子、航天航空以及生物医药等^[3-5]。但由于镁及其合金的电化学活性高, 在恶劣环境中容易受到腐蚀介质侵袭, 导致功能损失, 这就大大限制了它的应用。由于镁及其合金的消耗量快速增长, 使研究者不得不采取行之有效的方法来预防腐蚀, 包括微弧氧化(MAO)^[6]、化学转化膜^[7-8]、硅烷膜^[9-10]、阳极氧化^[11]、电沉积^[12-13]等。目前, 微弧氧化是镁合金表面处理领域的一个研究热点^[14]。但是, 通过 MAO 工艺形成的是多孔膜层, 其中的孔隙为腐蚀介质接触合金基体提供了更多的可能, 导致耐蚀性能下降^[15]。因此, 需要进行后处理来改善 MAO 膜层的防护性能。

MAO 膜是在镁合金表面原位生长的陶瓷层, 有着比镁合金基体更为粗糙的表面, 一方面有利于形成防腐涂层, 另一方面可以避免镁合金基体在膜层制备过程中受到腐蚀。近年来, 已有相关报道提出在多孔材料上制造特殊的可润湿表面。Liu 等^[16]通过在表面纳米孔上载入自组装的氨基丙基三乙氧基硅烷, 形成了超疏水表面, 所获得的超疏水表面有效阻止了腐蚀介质接触铝基材。Cai 等^[17]通过在棉基材上制备 ZnO 纳米棒阵列膜, 随后用正十二烷基三甲氧基硅烷进行修饰, 得到超疏水膜层。Xue 等^[18]采用溶胶-凝胶法将棉织物浸入 TiO_2 中, 然后用硬脂酸作为改性剂, 制备超疏水膜层。自组装技术相比于常规技术具有消耗低、环境友好、成膜稳定性好等优点, 便于从分子水平上探讨缓蚀机理和设计分子结构。此前, 本团队已经通过刻蚀和自组装方法在合金基体上制备了单分子膜, 该膜兼具超疏水性和耐腐蚀性^[19-20]。本研究

采用自组装工艺在镁合金的多孔 MAO 膜上制造复合膜层, 通过改变基体表面的润湿性, 从而解决金属的腐蚀问题。

十六烷基三甲氧基硅烷 (HTDMS) 是一种长链烷基硅烷(新型有机硅偶联剂, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)^[21]。在醇-水溶液中, HTDMS 会水解生成 Si—OH 键, 与氧化物表面的一OH 键脱水缩合, 构成一种以配位键结合的牢固单分子层^[22]。图 1 为微弧氧化表面 HTDMS 修饰的机理。本研究把微弧氧化和自组装两种工艺结合起来, 成功地在 AZ91 镁合金表面制备了微弧氧化/十六烷基三甲氧基硅烷自组装复合膜(MAO/HTDMS 复合膜)。在没有损坏材料自身属性的前提下, 微弧氧化/自组装膜提升了镁合金的耐蚀性能, 可减少后期的一些防腐措施, 降低生产成本和提高生产效率, 有利于实际工业中大规模生产。通过 SEM、EDS、XPS 等测试技术, 表征了复合膜层的表面微观形貌及结构, 运用极化曲线、电化学阻抗、浸泡实验和盐雾实验分析了复合膜层的耐腐蚀性能。

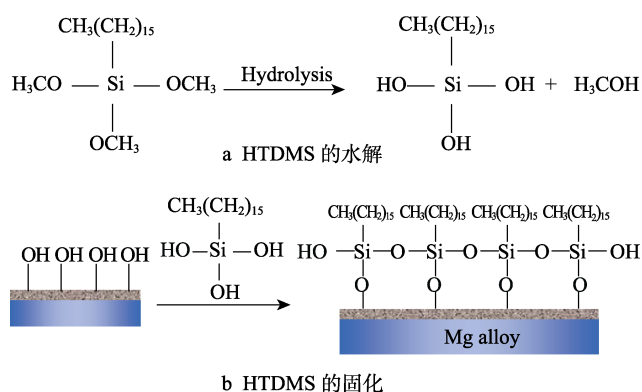


图 1 HTDMS 的修饰机理

Fig.1 Modification mechanism of HTDMS: a) hydrolysis of HTDMS; b) curing of HTDMS

1 实验

1.1 制备方法

将 AZ91 镁合金切成尺寸为 30 mm×20 mm×2 mm 的块体,作为基体,依次用 180#、600#、800#和 1200#水磨砂纸打磨至光滑,然后在 60~70 °C 的碱性除油液中浸泡 60 s,分别用无水乙醇和清水进行超声清洗 10 min,干燥备用。AZ91 镁合金的化学组成如表 1 所示。

表 1 AZ91 镁合金化学成分
Tab.1 Chemical composition of AZ91 Mg alloy wt %

Al	Mn	Zn	Fe	Si	Ni	Cu	Mg
9.4	0.23	0.82	0.005	0.01	0.002	0.02	Bal.

采用脉冲电压的方式,在碱性硅酸盐电解液(4~6 g/L 的 Na_2SiO_3 、8~10 g/L 的 NaF、10~12 g/L 的 NaOH)中 MAO 处理 0.5 h,设置脉冲频率 50 Hz 和占空比 30%为固定参数。镁合金基体作为阳极,不锈钢作为阴极,逐渐升压,终止电压在 220 V 左右。经 MAO 处理后,样品用去离子水冲洗,然后在 40 °C 下干燥。

将 MAO 样品浸入自组装溶液中,在 60~70 °C 下浸泡 10~15 min 后取出,用去离子水冲洗,然后在 80 °C 下干燥 4 h。自组装液为无水乙醇、HTDMS、蒸馏水的混合物,三者的体积比为 40:5:5,在一定温度下搅拌 2 h,静置约 2 h。

1.2 测试方法

采用场发射扫描电子显微镜(日立 SU5000)结合能谱仪(EDS)对涂层的表面结构及截面进行表征。用 X 射线电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250xi, 其激发源为 Al K α 射线,光电子能量为 1486.6 eV)研究镁合金复合膜层表面元素的化学价态。使用拉曼光谱仪(renishaw invia)对镁合金复合膜层表面进行表征。通过 XG-CAM 型测试装置测量样品表面的水接触角(WCAs)。采用 TT260 数字式覆层测厚仪进行厚度测试。利用 TR200 表面粗糙度测试仪测量表面粗糙度。使用电化学工作站(CHI860D)在 3.5%NaCl 溶液中测试电化学阻抗谱(EIS)和动电位极化曲线。使用三电极体系,饱和甘汞电极为参比电极,铂片为对电极,样品为研究电极,电极暴露于电解质中的有效面积为 1 cm²。EIS 的频率范围为 10⁵ Hz~10⁻² Hz,正弦幅度为 10 mV,使用 Zview 软件分析 EIS 图。在 Tafel 测试时,扫描速率为 1 mV/s,相对开路电位电势范围为±300 mV。

2 结果与讨论

2.1 复合膜层的微观形貌

图 2 为不同样品膜层表面和截面的 SEM 图像。从图 2a 可以看出,镁合金 MAO 膜层中出现许多由火花放电引起的火山状微孔和微裂纹,表面较为粗糙。通过这些微孔,腐蚀介质很容易渗入 MAO 膜层

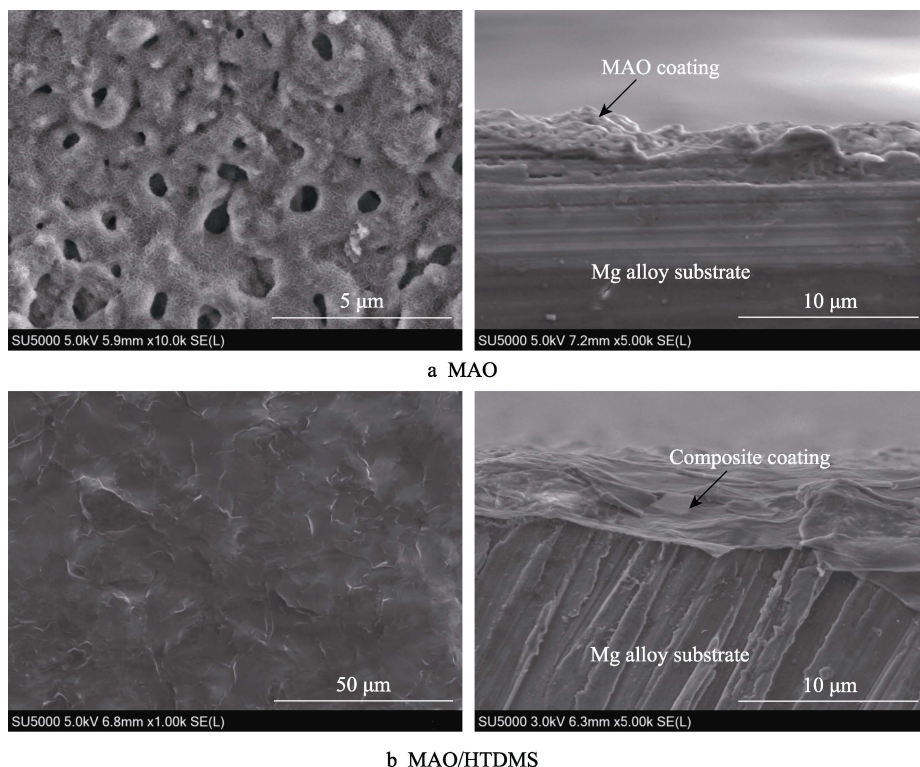


图 2 镁合金的表面和截面形貌图
Fig.2 Surface and cross-section morphology of Mg alloys

和基体之间的界面, 导致 MAO 膜层的损坏以及下层基体的腐蚀。图 2b 表明, MAO 样品在十六烷基三甲氧基硅烷的乙醇溶液中浸泡后, 在 MAO 膜层的表面均匀裹覆着一层自组装膜, MAO 膜层的微孔和微裂纹得到有效密封。这些结果证明, 通过自组装处理可以改变 MAO 膜层的表面形态和孔隙结构, 对于改善基材的防腐性能有一定的作用。从膜层的截面 SEM 图像得知, 膜层与镁合金基体之间没有明显的界限, 没有裂纹或夹杂, 膜层与镁合金基体之间的粘合性较好。这有效解决了由于镁合金具有很高的化学活性所造成的许多涂层粘合性较差的问题^[23]。

2.2 复合膜的成分分析

图 3 是 MAO/HTDMS 复合膜的成分, 图 4 是 MAO/HTDMS 复合膜的表面元素分布。可以看出, 膜层表面包含有 C、O、F、Si、Na、Mg、Al 等元素。其中, Mg、Al 来源于镁合金基体。C 作为 HTDMS 的特征元素, 含量达到 62.86%。相比于镁合金基体, Al、Mg

含量大幅度下降。从这一点可分析出, HTDMS 分子已在 MAO 层上形成了自组装复合膜, 各种元素在膜层表面分布均匀, 表明了复合膜能够均匀地生长。

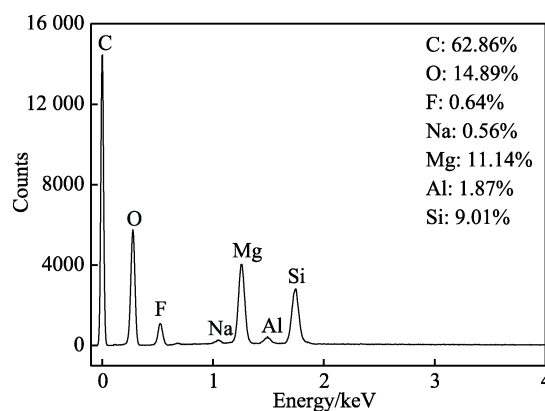


图 3 镁合金 MAO/HTDMS 复合膜的成分
Fig.3 Compositions of MAO/HTDMS composite coating on Mg alloys

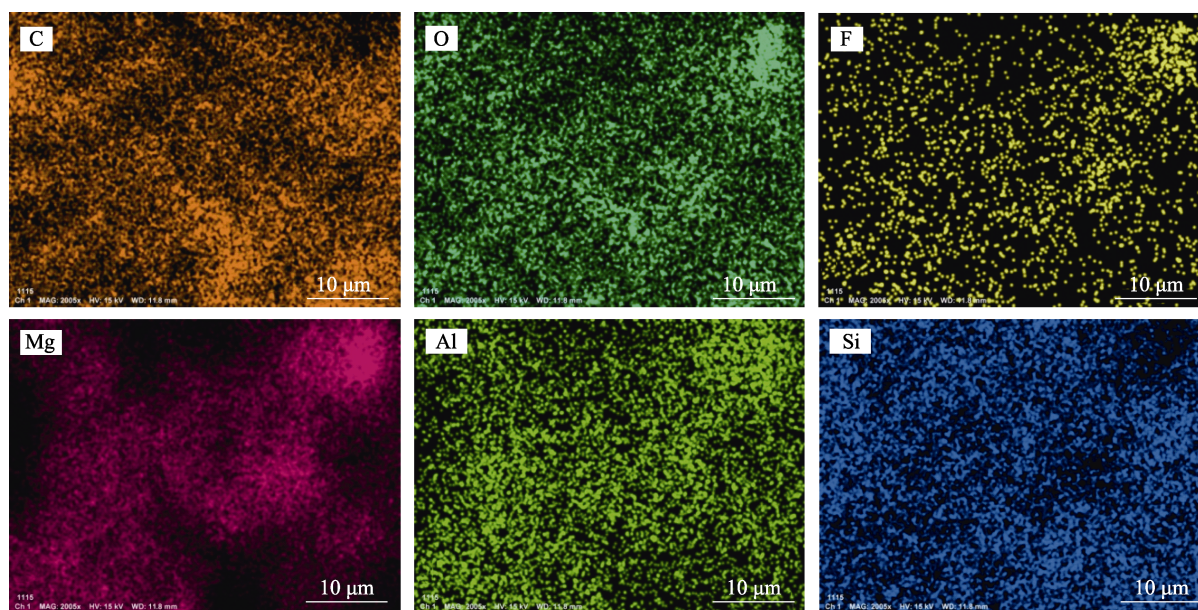


图 4 镁合金 MAO/HTDMS 复合膜的表面元素分布
Fig.4 Surface element distribution of MAO/HTDMS composite coating on Mg alloys

通过 XPS 进一步分析 MAO/HTDMS 复合膜表面的化学状态。XPS 宽扫描光谱如图 5a 所示, 可发现 Mg、C、O、Si 为复合膜层的主要元素, 且 C、O 所占比例较大。

元素 C 1s、O 1s、Si 2p 的高分辨率 XPS 光谱如图 5b、c、d 所示。C 1s 图谱中存在两个峰, 在 283.99 eV 处对应的是一C—C—的特征峰, 284.68 eV 出现的是一C—O—的特征峰。在 O 1s 图谱中, 第一个峰是出现在 531.08 eV 处的一O—H—的特征峰; 第二个峰出现在 531.48 eV 处, 可能与 O 和 Mg 形成配位键相关; 第三个峰是在 532 eV 处出现的一Si—O—的特征峰。Si 2p 图谱中, 在 101.72、102.3、103.1 eV 处也

出现了三个峰, 分别对应—Si—C—峰、—Si—O—峰、Si=O 峰。

2.3 复合膜的 Raman 光谱分析

图 6 是 MAO/HTDMS 复合膜层的 Raman 光谱。从图 6 中能够明显看到两个峰的存在, 在 2870 cm^{-1} 和 2910 cm^{-1} 处分别出现了 D、G 峰, 这是由于—CH₃ 的对称和非对称伸缩振动形成的^[24-25]。在 MAO/HTDMS 复合膜生长过程中, —CH₃ 来源于自组装分子 HTDMS, 说明自组装分子 HTDMS 已在 MAO 层接枝形成复合膜层。最外表面主要由低表面能物质硅烷组成, 这有助于提高膜层的疏水性。

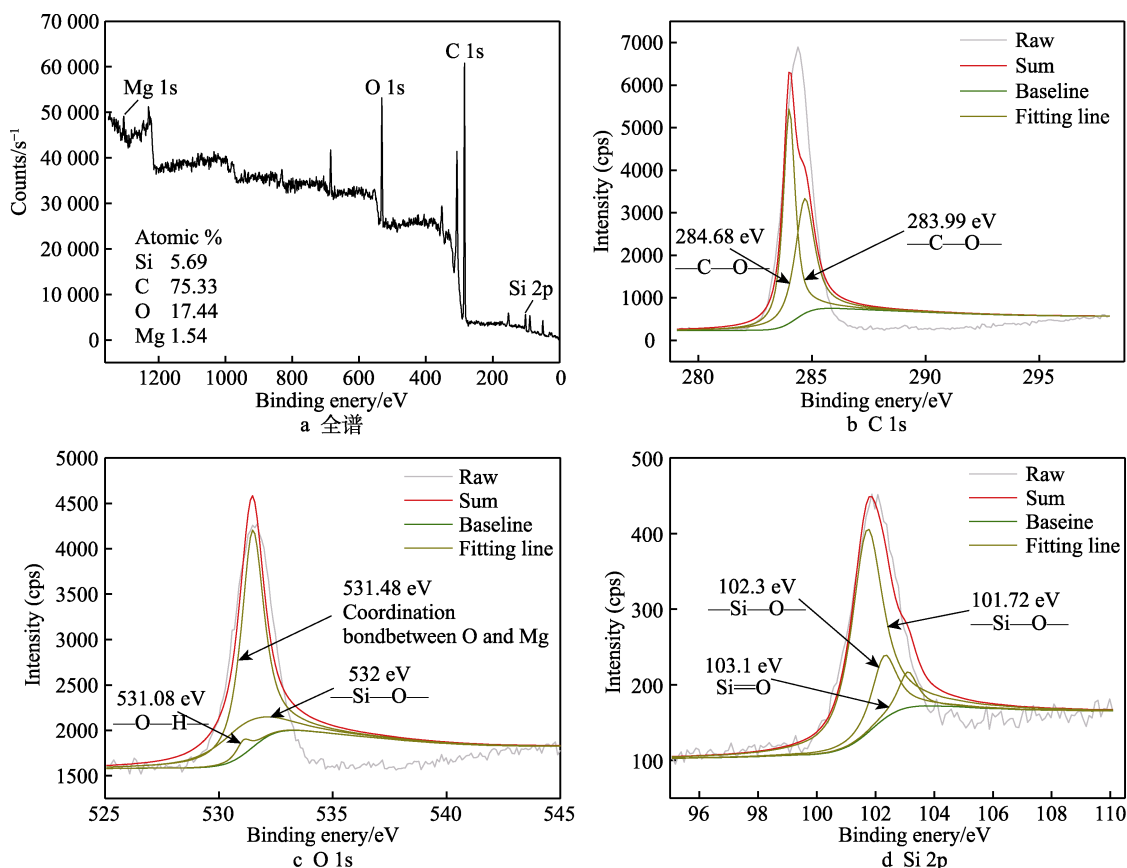


图5 镁合金 MAO/HTDMS 复合膜的 XPS 图

Fig.5 XPS plots of MAO/HTDMS composite coatings on Mg alloys: a) full spectrum

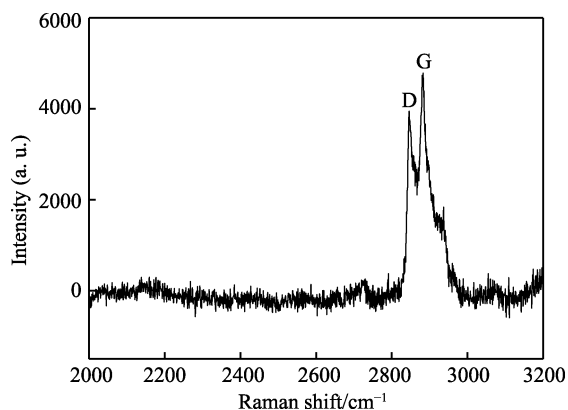


图6 镁合金 MAO/HTDMS 复合膜的拉曼光谱图

Fig.6 The Raman spectroscopy of the MAO/HTDMS composite coatings on Mg alloys

2.4 膜层厚度和粗糙度表征

表2列出了MAO膜与MAO/HTDMS复合膜的厚度和粗糙度。可以看出,MAO/HTDMS复合膜明显比单一的MAO膜层厚。镁合金表面膜层越厚,腐蚀因子穿透膜层的困难程度就越大,膜层对基体的腐蚀防护性能越优良。通过选取不同的三个点进行粗糙度测试,最终取平均值。由表中数据看出,进行HTDMS自组装之后,膜层表面的粗糙度明显降低,

表明复合膜层要比微弧氧化膜平整,并且复合膜层也较为均匀。

表2 镁合金微弧氧化膜与MAO/HTDMS复合膜的厚度和粗糙度

Tab.2 The thickness and the roughness of the MAO coating and the MAO/HTDMS composite coatings on Mg alloys

Sample	MAO coating	MAO/HTDMS composite coatings
Average thickness/ μm	6.7	11.5
Average roughness/ μm	0.453	0.348

2.5 接触角测试

通过水接触角评估自组装工艺对MAO层表面润湿性的影响,图7为不同样品的膜层表面水滴形状。图7a为未改性的MAO层,显示出亲水表面,获得的接触角较低,为 44.44° ,这主要归因于MAO膜层表面特有的微孔结构。由图7b可知,经HTDMS改性后,所得MAO/HTDMS复合膜层的接触角达到了 145.07° ,由于硅烷基链的表面能较低,因此具有疏水性。但是由于MAO层表面的粗糙度低,所以尚未形成超疏水性表面。明显分层的微纳米结构、高表面粗糙度和化学成分对于构建超疏水表面必不可少^[26]。

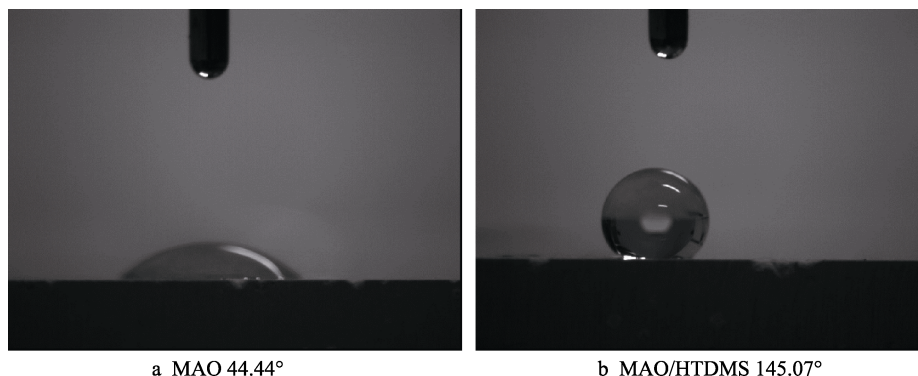


图 7 镁合金的接触角测试图

Fig.7 The contact angle measurements of Mg alloys

2.6 复合膜的耐蚀性能研究

2.6.1 电化学阻抗谱分析

提高疏水性膜层的耐蚀性是扩大其应用范围的关键,在室温环境下,将其浸入 3.5%NaCl 溶液中进行 EIS 测量,结果如图 8a、b 所示(其中图 8b 是图 8a 中方框部分的放大图)。由图 8b 可以看出,镁合金基体的特征是在高频区域出现了电容回路,在低频区域出现了电感回路,而电感回路的出现与镁合金基体在氯化物溶液中形成疏松的镁的氢氧化物有关^[23]。图 8a 直观地显示出,复合膜层的容抗弧直径比镁合金

基体和 MAO 膜层大得多。从图 8c 可以看出,制备的复合膜层的阻抗 Z 值明显增大,能够达到 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。并且从图 8d 中得知,高频区域出现的相角较大,表明了膜层能够较好地保护镁合金基体,避免被腐蚀因子破坏。由此说明,疏水层能够阻止腐蚀介质的渗透,从而有效地抑制腐蚀发生^[27]。

建立用于拟合 EIS 数据的等效电路(图 9)。其中, R_s 为液间电阻, Q_{coat} 为复合膜电容, R_{coat} 为复合膜电阻, Q_{dl} 为双电层电容, R_{ct} 为电荷转移电阻。在等效电路图中,由于膜层自身性质的影响,一般使用相位角元件 Q 取代电容 C ^[26]。可以发现,图 8 中的

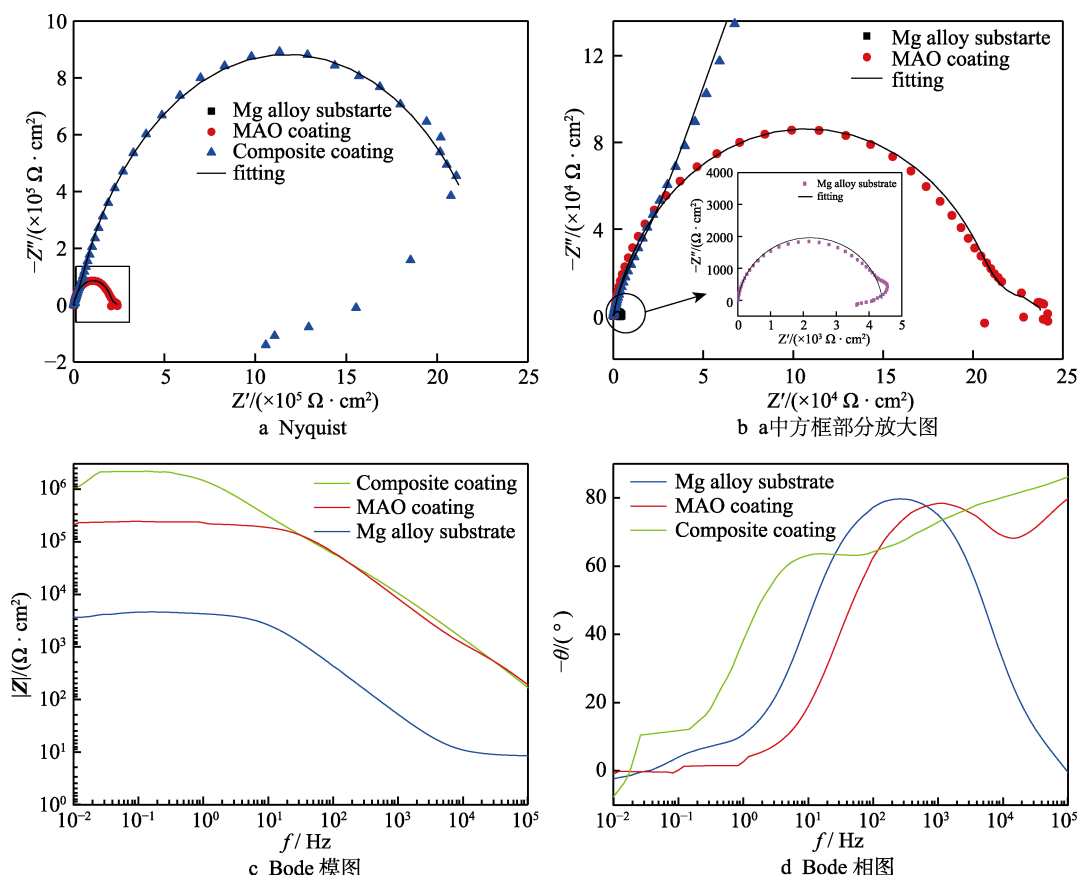


图 8 三种样品在 3.5% NaCl 溶液中的 EIS 图谱

Fig.8 EIS spectra of three samples in 3.5% NaCl solution: b) enlarged view of the box in Fig.a; c) Bode module diagram; d) Bode phase diagram

拟合数据与实测数据大致吻合,这证明图 9 中建立的等效电路是合理的。值得注意的是,低频区域的曲线不够圆滑,这可能是由于形成了腐蚀产物^[28]。

用等效电路拟合 EIS, 拟合结果见表 3。与裸露的基体相比, MAO 膜的 R_{ct} 值为 $2.282 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 增加了 1 个数量级; 经过硅烷改性后, 所得 MAO/HTDMS 复合膜的 R_{ct} 值达到 $2.242 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 远远高于基体和 MAO 膜。同时, MAO/HTDMS 复合膜层的电容值为 $3.825 \times 10^{-8} \text{ F/cm}^2$, 比微弧氧化膜层的电

容值 $5.993 \times 10^{-8} \text{ F/cm}^2$ 小一些。通常, 涂层孔隙率越高, 电容值就越大^[29]。裸露基板、MAO 膜、MAO/HTDMS 复合膜的 n 值 (反映了膜层的粗糙和平滑程度, 越接近 1 说明膜层越平滑, 越小说明膜层越粗糙) 分别为 0.928、0.666、0.792, 很明显, 三者当中 MAO 膜的 n 值最小, 这也是归因于 MAO 膜表面的粗糙多孔结构。通过硅烷修饰后, n 值进一步提高, 也再次证明通过自组装的方式可以将硅烷成功固定在 MAO 膜表面, 形成致密平滑的膜层。

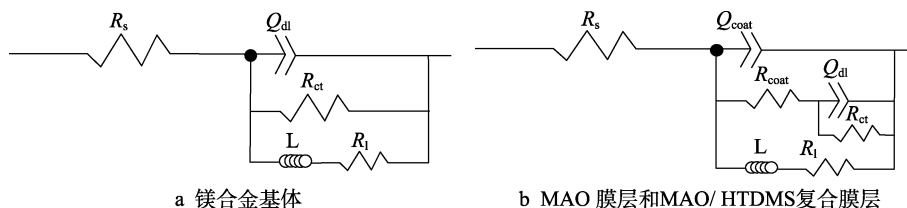


图 9 等效电路

Fig.9 The equivalent circuit: a) magnesium alloy substrate; b) MAO coating and MAO/HTDMS composite coating

表 3 阻抗谱中的拟合参数

Tab.3 The fitting result for the nyquist impedance spectra

Samples	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{\text{coat}}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_{\text{coat}}/(\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{\text{dl}}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2	$R_{\text{ct}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Mg alloy substrate	8.496	—	—	—	5.874×10^{-6}	0.928	4.395×10^3
MAO coating	20.74	5.993×10^{-8}	0.861	21.53	6.649×10^{-8}	0.666	2.282×10^4
Composite coating	22.55	3.825×10^{-8}	0.890	9.117	6.798×10^{-8}	0.792	2.242×10^6

2.6.2 Tafel 曲线分析

图 10 为各样品在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线。使用腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (J_{corr}) 来评估膜层的耐腐蚀性能。使用外推法, 从 Tafel 的斜率

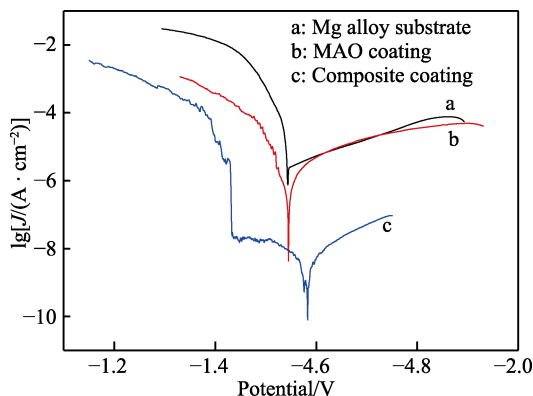


图 10 三种样品在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.10 The potentiodynamic polarization curves of the three samples in a 3.5% NaCl solution

和截距中求出 E_{corr} 和 J_{corr} 的值, 见表 4。从腐蚀电位来看, 裸露基板、MAO 膜、MAO/HTDMS 复合膜的 E_{corr} 大致相近。而 MAO/HTDMS 复合膜的 J_{corr} 是三者之中最小的, 比 MAO 膜小 2 个数量级, 说明 MAO/HTDMS 复合膜的腐蚀速率最小, 拥有更佳的腐蚀防护性能。从理论上来说, 将固体表面的润湿面积最小化是提升金属表面耐腐蚀性的一种有效方法^[30-31]。

2.6.3 浸泡实验

在海洋环境中, 金属表面盐分的潮解是引起腐蚀的重要因素之一^[32]。为研究镁合金表面涂层的腐蚀保护寿命, 通过改变不同浸渍时间, 检验了阻抗特性与浸泡时间的函数关系, 由图 11 发现, MAO/HTDMS 复合膜只有在浸泡 24 h 和 96 h 时, 出现了低频感抗弧。低频感抗弧的出现可归因于膜层表面局部出现破损并产生点蚀^[33-34]。MAO/HTDMS 复合膜的容抗弧直径与浸泡时间呈负相关关系, 说明 MAO/HTDMS 复合膜的耐腐蚀能力随浸泡时间延长而降低。在浸渍

表 4 三种样品在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线分析所得数据

Tab.4 The data from polarization curves of the three samples in a 3.5% NaCl solution

Sample	E_{corr}/V	$b_a/(\text{mV} \cdot \text{decade}^{-1})$	$b_c/(\text{mV} \cdot \text{decade}^{-1})$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Mg alloy substrate	-1.552	13.910	-4.909	3.902×10^{-5}
MAO coating	-1.545	10.898	5.939	2.136×10^{-6}
Composite coating	-1.583	1.713	7.455	1.314×10^{-8}

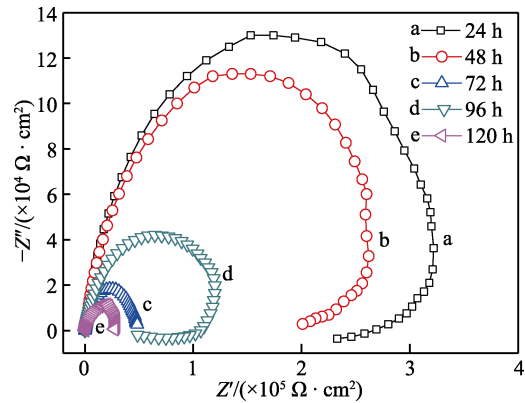


图 11 MAO/HTDMS 复合膜在 3.5%的 NaCl 溶液中浸泡不同时间的 EIS 图
Fig.11 EIS plots of MAO/HTDMS composite coating soaked in 3.5% NaCl solution under different time

96 h 后，膜层表面产生的腐蚀产物构成了一层钝化膜，避免了腐蚀介质与镁合金样品的直接接触。综合来看，即使在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 120 h 后，MAO/HTDMS 复合膜的电荷转移电阻也要比未涂覆的镁合金基体大得多，这说明 MAO/HTDMS 复合膜有着更优的腐蚀防护性能。

图 12 为 MAO/HTDMS 复合膜在不同浸泡时间下的动电位极化曲线。表 5 列出了由图 12 所获得的数据。综合图 12 和表 5，MAO/HTDMS 复合膜的腐蚀电流密度与浸泡时间呈现出正相关关系。因此，随着浸泡时间增加，MAO/HTDMS 复合膜的腐蚀防护性能越来越差。其原因是膜层受到腐蚀介质（如 Cl^- ）侵蚀，造成复合膜的损坏，从而使腐蚀加剧。与镁合金基体相比，微弧氧化/自组装复合膜浸泡了 120 h 后仍具有较小的腐蚀电流密度，证明复合膜的耐蚀性能更持久。

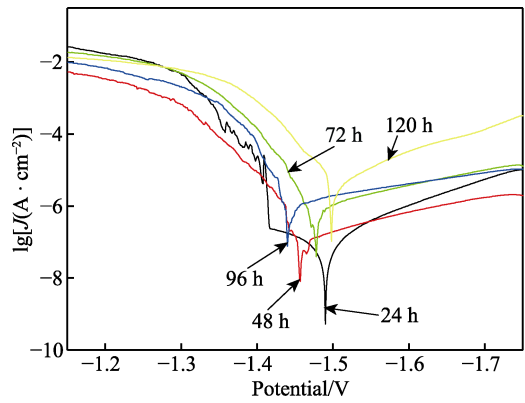


图 12 MAO/HTDMS 复合膜在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的极化曲线
Fig.12 Potentiodynamic polarization curves of MAO/HTDMS composite coating at different immersion time in 3.5% NaCl solution

表 5 由图 12 极化曲线分析所得数据
Tab.5 The data from the polarization curves of fig.12

Immersion times/h	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
24	-1.490	3.356×10^{-8}
48	-1.457	2.262×10^{-7}
72	-1.478	1.088×10^{-6}
96	-1.440	3.252×10^{-6}
120	-1.498	1.061×10^{-5}

2.6.4 盐雾实验

图 13 为不同盐雾时长下 MAO 膜和 MAO/HTDMS 复合膜的实验结果。如图 13a 所示，盐雾进行 48 h 后，MAO 膜表面开始出现点蚀现象，盐雾中的 Cl^- 会对 MAO 膜层造成破坏，并且表面被破坏的面积会随着时间的延长而增大。这可能是腐蚀介质通

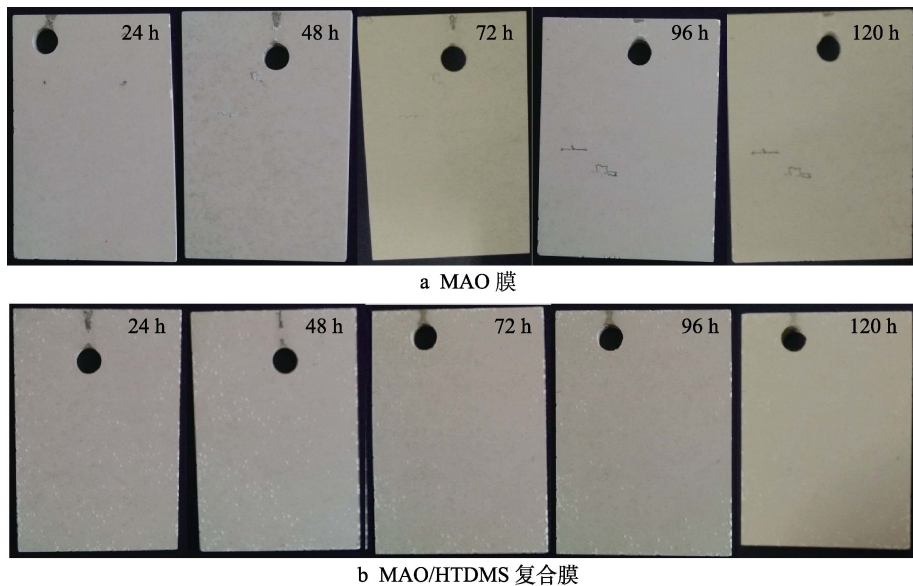


图 13 不同样品盐雾实验后的形貌
Fig.13 The morphology of different samples after salt spray experiment: a) micro-arc oxidation coating; b) MAO/HTDMS composite coating

过微弧氧化膜表面的微孔进入到膜层内部,破坏了膜层结构,导致出现腐蚀现象。反观图 13b,即使盐雾进行到了 120 h, MAO/HTDMS 复合膜也没有出现明显的腐蚀行为。这是因于微弧氧化膜的表面微孔得到有效封闭,阻断了腐蚀介质进入膜层内部的通道,膜层内部结构免受损坏,使镁合金基体得到有效保护。实验结果证明, MAO/HTDMS 复合膜的腐蚀防护性能明显优于 MAO 膜。

3 结论

1) 通过微弧氧化与自组装法相结合的方式,在 AZ91 镁合金表面制备了具有一定疏水性的 MAO/HTDMS 复合膜层。该复合膜层均匀致密,能够较好地封闭 MAO 层的微孔及裂纹。

2) 通过 XPS 及 EDS 分析,发现存在 C、O、Si 等元素,表明长链烷基硅烷通过自组装能够成功生长在 MAO 层表面。复合膜层的接触角达到 145.07° ,比 MAO 膜层的接触角要大得多。

3) 经电化学性能测试,复合膜层的腐蚀电流密度达到 $1.314 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$,相比于 MAO 膜层减小了 2 个数量级;复合膜层的阻抗值也远大于镁合金基体和 MAO 膜层,表明有效阻止了腐蚀介质与基体接触。浸泡实验和盐雾实验也同样说明,复合膜层具有较好的耐腐蚀性能,浸泡 120 h 后,复合膜层的抗蚀性仍优于裸露的镁合金基体。

参考文献:

- [1] LIU P, PAN X, YANG W, et al. Improved anticorrosion of magnesium alloy via layer-by-layer self-assembly technique combined with micro-arc oxidation[J]. *Materials letters*, 2012, 75: 118-121.
- [2] ZHANG X, YI J, ZHAO G, et al. Layer-by-layer assembly of silver nanoparticles embedded polyelectrolyte multilayer on magnesium alloy with enhanced antibacterial property[J]. *Surface and coatings technology*, 2016, 286: 103-112.
- [3] ZHOU M, PANG X, WEI L, et al. Insitu grown superhydrophobic Zn-Al layered double hydroxides films on magnesium alloy to improve corrosion properties[J]. *Applied surface science*, 2015, 337: 172-177.
- [4] YUAN J, WANG J, ZHANG K, et al. Fabrication and properties of a superhydrophobic film on an electroless plated magnesium alloy[J]. *RSC advances*, 2017, 46(7): 28909-28917.
- [5] QIU Z, SUN J, WANG R, et al. Magnet-induced fabrication of a superhydrophobic surface on ZK60 magnesium alloy[J]. *Surface and coatings technology*, 2016, 286: 246-250.
- [6] CUI L Y, LIU H P, ZHANG W L, et al. Corrosion resistance of a superhydrophobic micro-arc oxidation coating on Mg-4Li-1Ca alloy[J]. *Journal of materials science & technology*, 2017, 33(11): 1263-1271.
- [7] JIANG X, GUO R, JIANG S. Microstructure and corrosion resistance of Ce-V conversion coating on AZ31 magnesium alloy[J]. *Applied surface science*, 2015, 341: 166-174.
- [8] JIAN S Y, CHU Y R, LIN C S. Permanganate conversion coating on AZ31 magnesium alloys with enhanced corrosion resistance[J]. *Corrosion science*, 2015, 93: 301-309.
- [9] LIU X, YUE Z, ROMEO T. Biofunctionalized anti-corrosive silane coatings for magnesium alloys[J]. *Acta biomaterialia*, 2013, 9(10): 8671-8677.
- [10] GU X N, GUO H M, WANG F, et al. Degradation, hemolysis, and cytotoxicity of silane coatings on biodegradable magnesium alloy[J]. *Materials letters*, 2017, 193: 266-269.
- [11] LIU H, FENG L, ZHAI J, et al. Reversible wettability of a chemical vapor deposition prepared ZnO film between superhydrophobicity and superhydrophilicity[J]. *Langmuir*, 2004, 20: 5659-5661.
- [12] SHE Z, LI Q, WANG Z, et al. Researching the fabrication of anticorrosion superhydrophobic surface on magnesium alloy and its mechanical stability and durability[J]. *Chemical engineering journal*, 2013, 228: 415-424.
- [13] CHEN Z, TIAN F, HU A, et al. A facile process for preparing superhydrophobic nickel films with stearic acid[J]. *Surface and coatings technology*, 2013, 231: 88-92.
- [14] QIU T, WU X L, JIN F Y, et al. Self-assembled growth of MgO nanosheet arrays via a micro-arc oxidation technique[J]. *Applied surface science*, 2007, 253(8): 3987-3990.
- [15] CUI X J, LIN X Z, LIU C H, et al. Fabrication and corrosion resistance of a hydrophobic micro-arc oxidation coating on AZ31 Mg alloy[J]. *Corrosion science*, 2015, 90: 402-412.
- [16] LIU Y, CAO H, CHEN S, et al. Ag nanoparticle-loaded hierarchical superamphiphobic surface on an Al substrate with enhanced anticorrosion and antibacterial properties[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2015, 119(45): 25449-25456.
- [17] XU B, CAI Z. Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification[J]. *Applied surface science*, 2008, 254(18): 5899-5904.
- [18] XUE C H, JIA S T, CHEN H Z, et al. Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol-gel coating of TiO_2 and surface hydrophobization[J]. *Science and technology of advanced materials*, 2016, 9(3): 035001.
- [19] SHANG W, WANG X F, WEN Y Q, et al. Corrosion

- resistance and molecular dynamics behavior of the MAO/SAM composite coatings on magnesium alloy[J]. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 2016, 52(5): 847-853.
- [20] SHANG W, WANG Y Y, WEN Y Q, et al. Study on the properties of micro-arc oxidation self-assembled composite coatings on magnesium alloy[J]. *International journal of electrochemical science*, 2017, 12: 11875-11891.
- [21] 管雁. 长链烷基硅烷的合成及催化体系研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2010.
- GUAN Yan. Synthesis of long chain alkyl silane and research of the catalyst system[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2010.
- [22] 潘成成, 宋诗哲, 胡文彬, 等. 钝性金属表面共价结合自组装膜制备及耐蚀性研究进展[J]. *表面技术*, 2019, 48(12): 43-53.
- PAN Cheng-cheng, SONG Shi-zhe, HU Wen-bin, et al. Preparation and corrosion resistance of covalent self-assembled monolayers on passive metal surface[J]. *Surface technology*, 2019, 48(12): 43-53.
- [23] ZHANG J, ZHANG W, YAN C, et al. Corrosion behaviors of Zn/Al-Mn alloy composite coatings deposited on magnesium alloy AZ31B (Mg-Al-Zn)[J]. *Electrochimica acta*, 2009, 55(2): 560-571.
- [24] 秦振兴, 张建波. 四甲基硅烷的高压拉曼散射研究[J]. *高压物理学报*, 2016, 30(5): 375-379.
- QIN Zhen-xing, ZHANG Jian-bo. Raman scattering investigation of tetramethylsilane under high pressure[J]. *Chinese journal of high pressure physics*, 2016, 30(5): 375-379.
- [25] 李曼丽. 氨基甲酸乙酯的分析方法的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2016.
- LI Man-li. Research on analytical methods of ethyl carbamate[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2016.
- [26] JIANG D, ZHOU H, WAN S, et al. Fabrication of super-hydrophobic coating on magnesium alloy with improved corrosion resistance by combining micro-arc oxidation and cyclic assembly[J]. *Surface and coatings technology*, 2018, 339: 155-166.
- [27] LU Z, WANG P, ZHANG D. Super-hydrophobic film fabricated on aluminium surface as a barrier to atmospheric corrosion in a marine environment[J]. *Corrosion science*, 2015, 91: 287-296.
- [28] CUI Z, LI X, XIAO K, et al. Atmospheric corrosion of field-exposed AZ31 magnesium in a tropical marine environment[J]. *Corrosion science*, 2013, 76: 243-256.
- [29] SREEKANTH D, RAMESHBABU N, VENKATESWARLU K, et al. Effect of K_2TiF_6 and $Na_2B_4O_7$ as electrolyte additives on pore morphology and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on ZM21 magnesium alloy[J]. *Surface and coatings technology*, 2013, 222: 31-37.
- [30] WANG P, ZHANG D, QIU R. Liquid/solid contact mode of super-hydrophobic film in aqueous solution and its effect on corrosion resistance[J]. *Corrosion science*, 2012, 54: 77-84.
- [31] WANG P, ZHANG D, QIU R, et al. Super-hydrophobic film prepared on zinc as corrosion barrier[J]. *Corrosion science*, 2011, 53(6): 2080-2086.
- [32] WANG P, ZHANG D, QIU R, et al. Super-hydrophobic film prepared on zinc and its effect on corrosion in simulated marine atmosphere[J]. *Corrosion science*, 2013, 69: 23-30.
- [33] 李党国, 冯耀荣, 白真权, 等. N80 油套管钢应力状态下的 CO_2 腐蚀行为研究[J]. *化学学报*, 2007, 65(17): 1807-1813.
- LI Dang-guo, FENG Yao-rong, BAI Zhen-quan, et al. Investigation on CO_2 corrosion behaviors of N80 tubing steel under stress conditions[J]. *Acta chimica sinica*, 2007, 65(17): 1807-1813.
- [34] 陈长风, 路民旭, 赵国仙, 等. 腐蚀产物膜覆盖条件下油套管钢 CO_2 腐蚀电化学特征[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2003, 23(3): 139-143.
- CHEN Chang-feng, LU Min-xu, ZHAO Guo-xian, et al. Electrochemical characteristics of CO_2 corrosion of well tube steels with corrosion scales[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2003, 23(3): 139-143.