

# 镁合金超疏水磷酸盐化学转化 涂层的制备与耐蚀性能

夏先朝<sup>1,2</sup>, 聂敬敬<sup>1</sup>, 李逸<sup>3</sup>, 蔡微波<sup>1</sup>, 孙京丽<sup>1\*</sup>,  
袁勇<sup>1</sup>, 张利嵩<sup>4</sup>, 王晓雪<sup>4</sup>, 董泽华<sup>2</sup>

(1.上海航天精密机械研究所, 上海 201600; 2.华中科技大学 化学与化工学院, 武汉 430074;  
3.上海航天技术研究院, 上海 201109; 4.北京航天长征飞行器研究所, 北京 100076)

**摘要:** **目的** 研究超疏水改性处理对磷酸盐化学转化涂层耐蚀性的影响, 利用 PA 和  $Ce^{3+}$  的整合作用及低表面能物质的修饰提升涂层的防护性能。**方法** 将仿生超疏水技术和化学转化技术相结合, 对传统的磷酸盐化学转化膜进行后处理改性, 在镁合金基体上制备了具有超疏水效应的磷酸盐化学转化膜。通过扫描电子显微镜、红外光谱、接触角测试、电化学测试等方法研究改性后涂层的微观形貌、润湿性和耐蚀性。**结果** SEM 结果显示, 经过后处理改性后, 磷酸盐化学转化膜 (PCC) 表面的缺陷被有效封堵, 膜层致密性显著提高。接触角测试结果表明, 改性后膜层的静态水接触角高达  $156.5^\circ$ , 滚动角低至  $5^\circ$ , 呈现出优异的超疏水性能。电化学测试结果显示, 后处理改性后的超疏水膜层的防护性能显著提高; 相较于 PCC 膜层, 超疏水膜层的腐蚀电流密度降低了 1 个数量级, 低频阻抗模值则提高了 1 个数量级, 并且经过 12 d 浸泡后其低频阻抗模值仍然高于  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。中性盐雾测试结果表明, 改性后涂层的耐盐雾性能大幅提升, 耐盐雾超过 100 h。**结论** 该涂层展现出了优异的憎水性能和良好的自清洁性能, 能够为基体提供高效且持久的腐蚀防护。

**关键词:** 镁合金; 耐蚀性; 表面防护; 化学转化; 超疏水涂层

中图分类号: TG174 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)16-0116-13

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.16.009

## Preparation and Corrosion Resistance of Superhydrophobic Phosphate Chemical Conversion Coatings for Magnesium Alloys

XIA Xianchao<sup>1,2</sup>, NIE Jingjing<sup>1</sup>, LI Yi<sup>3</sup>, CAI Weibo<sup>1</sup>, SUN Jingli<sup>1\*</sup>, YUAN Yong<sup>1</sup>,  
ZHANG Lisong<sup>4</sup>, WANG Xiaoxue<sup>4</sup>, DONG Zehua<sup>2</sup>

(1. Shanghai Spaceflight Precision Machinery Institute, Shanghai 201600, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 3. Shanghai Academy of Spaceflight Technology, Shanghai 201109, China; 4. Beijing Institute of Space Long March Vehicle, Beijing 100076, China)

**ABSTRACT:** Magnesium (Mg) alloys are promising materials for a number of applications in aviation, spaceflight, high-speed rail and automotive industry due to their combination of light weight, excellent shock absorption and recyclability.

收稿日期: 2023-09-05; 修订日期: 2024-01-11

Received: 2023-09-05; Revised: 2024-01-11

基金项目: 上海航天精密机械研究所自主研发项目

**Fund:** Independent Research and Development Project of Shanghai Spaceflight Precision Machinery Institute

引文格式: 夏先朝, 聂敬敬, 李逸, 等. 镁合金超疏水磷酸盐化学转化涂层的制备与耐蚀性能[J]. 表面技术, 2024, 53(16): 116-128.

XIA Xianchao, NIE Jingjing, LI Yi, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Superhydrophobic Phosphate Chemical Conversion Coatings for Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2024, 53(16): 116-128.

\*通信作者 (Corresponding author)

However, the relatively high corrosion susceptibility of Mg alloys seriously restricts their widespread use. Use of reliable surface protection coatings is an effective method to prolong the service life of Mg alloys and break through the bottleneck of Mg alloy application. Phosphate conversion coatings (PCC) stand out among lots of surface protection technologies for Mg alloys due to its advantages of simplicity, high efficiency and green environmental protection. However, the defects and micro-cracks on the surface of PCC provide a permeable path for water and aggressive ions in a corrosive environment, thus seriously weakening the corrosion protection ability of PCC. Earlier studies have focused on improving the density of PCC by optimizing the process, but in practice the effect on enhancing the durability of PCC is not satisfactory. At present, the construction of high corrosion resistance coatings by integrating PCC with other surface treatment technologies is a research hotspot in the field of Mg alloy corrosion protection.

Water is an important factor that causes electrochemical corrosion of magnesium alloys, so hydrophobic treatment is an effective measure to strengthen its corrosion resistance. In recent years, the superhydrophobic surface inspired by lotus leaf has shown great competitiveness and application potential in the field of metal corrosion protection due to its excellent hydrophobic properties. As an environmental-friendly organic phosphonic acid, phytic acid has strong chelating ability with metal ions to generate insoluble chelating precipitate. Based on this characteristic, the work aims to develop a simple, efficient, cheap and eco-friendly cyclic self-assembly process and prepare a superhydrophobic composite coating on Mg alloy matrix by combining PCC.

By combining biomimetic superhydrophobic technology and chemical conversion technology, the traditional phosphate chemical conversion film was modified by post-treatment, and the superhydrophobic phosphate chemical conversion film was prepared on Mg alloy matrix. The SEM results showed that the defects of PCC were effectively sealed and film density was significantly improved after the modification. The contact angle test results showed that the modified film presented excellent superhydrophobicity with the static water contact angle as high as  $156.5^\circ$  and the rolling angle as low as  $5^\circ$ . Electrochemical test results showed that the corrosion resistance of modified superhydrophobic film was significantly increased. Its corrosion current density decreased by one order of magnitude and its low-frequency impedance modulus ( $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ ) increased by one order of magnitude, and the  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  was still higher than  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  even after 12 d of immersion. The salt spray test indicated that the modified superhydrophobic coating withstood salt spray for more than 100 h. In addition, due to the barrier effect of the "air cushion", the coating exhibited excellent hydrophobic and self-cleaning properties. Therefore, it has potential application value in industrial production due to its simple preparation process and readily available raw materials.

**KEY WORDS:** Mg alloys; corrosion resistance; surface protection; chemical conversion; superhydrophobic coating

镁合金密度低、比强度高,是目前装备制造业轻量化发展的理想材料,在航空、航天、高铁和汽车等行业有着广泛的应用前景<sup>[1-2]</sup>。然而,镁合金较差的耐蚀性严重制约了其应用。腐蚀问题不解决,根本无法发挥镁合金的轻量化优势。因此,加强镁合金的腐蚀防护是突破镁合金应用瓶颈的关键。

腐蚀一般最先在金属材料的表面发生,因此适当的表面防护技术是解决镁合金腐蚀问题有效的技术途径之一<sup>[3]</sup>。在众多的镁合金表面处理技术中,化学转化因工艺简单、效率高、成本低等优势备受工业生产青睐。在化学转化工艺中,铬酸盐化学转化技术成熟<sup>[4]</sup>,但转化液的环境污染性大<sup>[5]</sup>,因此目前镁合金的化学转化正向无铬化方向发展。近年来,磷酸盐化学转化(Phosphate Conversion Coating, PCC)由于具有绿色环保的优点而受到越来越多的关注<sup>[3]</sup>,并被广泛应用于镁合金的表面防护领域。PCC膜层能使金属表面由活化态转变为钝化态,抑制腐蚀微电池的形成,从而起到一定的防护作用<sup>[6-7]</sup>。但当

PCC膜层处在潮湿或含有卤素离子的环境中时,其防护效果往往差强人意<sup>[8]</sup>。并且由于材料性质和工艺特征的共同影响导致PCC膜层中往往分布有大量的缺陷和裂纹,这使其腐蚀防护性能和耐久性能大打折扣。通过优化PCC转化工艺和转化液成分在一定程度上能够提高膜层的质量<sup>[9-12]</sup>,提升其耐蚀性,但由于成膜过程的析氢和基体表面不均匀的电化学活性导致提高效果有限。因此,近年来通过整合其他表面处理技术对化学转化膜层进行处理以提高其致密性或增加屏障作用来制备高耐蚀涂层成为了新的研究热点。

经过长期的自然竞争和选择,动植物被赋予了诸多适应周围自然环境变化的特殊形态结构和功能特性,而这些特殊的形态和能力为研究者们开发仿生材料带来了灵感。其中,受荷叶启发的超疏水表面因其优异的憎水性能在金属腐蚀防护领域展现出了极大的竞争力与应用潜力<sup>[13-15]</sup>。水是引发镁合金电化学腐蚀的重要因素,因此疏水化处理是强化其耐蚀性

能的有效措施。Liu 等<sup>[16]</sup>首先研究了超疏水表面在镁合金腐蚀防护方面的应用,研究发现,经过超疏水改性后的镁合金在湿润环境中暴露 180 d 后没有出现明显腐蚀,耐蚀性显著提高,表明超疏水表面是一种有效的镁合金腐蚀防护手段。张腊双<sup>[17]</sup>通过化学转化和硬脂酸修饰在镁合金表面制备了钙系超疏水磷酸盐膜,结果表明,超疏水改性后,腐蚀电流密度降至  $1.3 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ,与基体和未疏水化改性的磷酸盐膜相比,腐蚀电流密度分别下降了 2 个和 1 个数量级,表明超疏水处理能够显著改善化学转化膜的腐蚀防护性能。然而,为了增强超疏水性,人们在制备超疏水表面时往往会使用含氟低表面能化合物,而这些氟化物及其降解物对环境和生物都会带来不利影响<sup>[18]</sup>。因此,无氟超疏水表面的开发引起了学者的广泛关注<sup>[19]</sup>。

植酸 (Phytic Acid, PA) 是一种环境友好的有机磷酸类化合物,分子式中有 6 个带负电的磷酸根基团,能与金属离子的空轨道间形成配位键,因此具有很强的螯合能力。研究表明,PA 与大部分金属离子存在较强的螯合作用<sup>[20]</sup>,并且与某些金属离子如  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$  等螯合会生成不溶性的螯合物沉淀<sup>[21]</sup>,与  $\text{Mg}^{2+}$  的螯合作用可在镁合金表面生成耐蚀性良好的化学转化膜<sup>[22-23]</sup>。基于这一性质,本研究利用植酸 (PA) 和  $\text{Ce}^{3+}$  的螯合作用对磷酸盐化学转化前处理的镁合金进行后处理,同时采用非氟的十六烷基三甲氧基硅烷 (Hexadecyltrimethoxysilane, HDTMS) 对其进行低表面能改性,在镁合金表面制备了具有超疏水效应的磷酸盐化学转化涂层。由于超疏水表面超强的憎水性能,该涂层表现出了高效且持久的防护性能,且制备方法简单,所用原料安全易得,在工业生产中具有潜在的应用价值。

## 1 实验

### 1.1 材料及准备工作

采用的金属基体为 VW63Z 稀土镁合金,其主要成分见表 1,试样尺寸为  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 。实验前,用砂纸将试样工作面打磨至平整光亮,然后依次用去离子水 and 无水乙醇清洗,最后冷风吹干备用。

表 1 VW63Z 镁合金化学成分

Tab.1 Chemical composition of the VW63Zmagnesium alloy wt. %

Gd	Y	Zr	Cu	Ni	Fe	Mg
6.0	3.0	0.5	$\leq 0.1$	$\leq 0.01$	$\leq 0.01$	Balance

### 1.2 涂层的制备过程与方法

#### 1.2.1 PCC 处理

将准备好的镁合金试样进行 PCC 处理,制备过程按照文献中的方法进行<sup>[24]</sup>,得到的磷酸盐化学转化试样记作 PCC 试样。

#### 1.2.2 超疏水处理

将 PCC 试样在室温下浸入一定浓度的植酸 (PA) 水溶液中,反应 0.5 min 后取出并用去离子水冲洗,然后将其浸入一定浓度的  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  溶液中,反应 3 min 后取出并用去离子水冲洗,上述所有操作过程记为一个组装循环。经过 3 次循环组装后,将试样放入  $60^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 2 h。

然后在体积比为 5 : 1 的乙醇和水的混合溶液中加入 2% (体积分数) 的十六烷基三甲氧基硅烷 (HDTMS),得到 HDTMS/乙醇溶液,用乙酸调节 pH 为 5~6,室温下搅拌 2 h。将循环组装后的试样浸入准备好的 HDTMS 溶液中,经过 3 h 表面改性后取出并放入  $60^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 2 h,得到改性的超疏水 PCC 涂层,记作 PCC-SHS 试样,整个制备流程如图 1 所示。

在对 PCC 试样进行循环组装和低表面能改性过程中,具体发生的层间相互作用为:首先将 PCC 试样浸入 PA 溶液中,PA 分子中的磷酸基团会进入 PCC 膜层的裂纹及微孔中,使基体溶解产生  $\text{Mg}^{2+}$ ,并与磷酸基团发生螯合作用,沉积在 PCC 层的表面及微孔内;接着将试样浸入  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  溶液中, $\text{Ce}^{3+}$  能够与吸附沉积的 PA 分子发生螯合作用,稳定了 PA 分子的化学网络结构,并产生不溶性螯合物继续沉积在 PCC 层表面及裂纹中;同时  $\text{Ce}^{3+}$  作为活性位点,可以在 PA 溶液中继续锚定 PA 分子;如此经过多次循环组装之后,可以得到均匀的螯合物涂层;将涂层浸入 HDTMS/乙醇溶液中,磷酸基团中的羟基官能团能够与水解的 HDTMS 分子发生脱水缩合反应,从而使 HDTMS 分子嫁接在涂层表面。

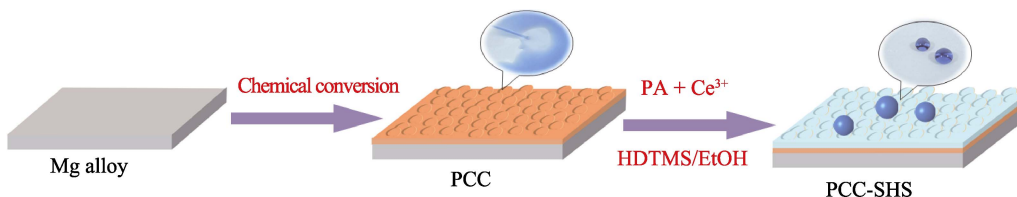


图 1 PCC-SHS 涂层制备流程图

Fig.1 Schematic illustration of the fabrication process of PCC-SHS

### 1.3 涂层形貌及成分表征

采用红外光谱 (VERTEX-70, 德国) 研究涂层在不同制备阶段的化学成分变化。使用扫描电子显微镜 (Gemini 300, 德国) 观察涂层在不同制备阶段的微观形貌, 并采用相应的 X 射线能谱仪 (EDS) 对其元素种类进行分析。

### 1.4 涂层性能表征

#### 1.4.1 表面润湿性

利用光学接触角测量仪 (JC2000D, 中国) 在室温下测量涂层试样表面的水滴静态接触角和动态滚动角来表征涂层试样的润湿性能。为了保证数据的可重复性, 每个涂层试样随机选择 3 个不同位置进行测试, 取其平均值作为最终的接触角、滚动角数值。

#### 1.4.2 耐蚀性

利用电化学工作站 (CS350, 中国) 对涂层试样进行动电位极化 (Potentiodynamic Polarization, PDP) 和电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectrum, EIS) 测试, 以研究涂层的耐蚀性能。测试体系为标准三电极体系, 工作电极为裸镁合金试样或涂层试样, 对电极为铂片电极 (2 cm×2 cm), 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 电解质为 3.5% (均以质量分数计) NaCl 溶液, 整个测试过程均在室温条件下进行。PDP 测试条件为: 电位范围为 -400~400 mV (vs.OCP), 扫描速率为 0.5 mV/s, 并对测试结果进行拟合得到试样的腐蚀电位 (Corrosion Potential,  $E_{\text{corr}}$ ) 和腐蚀电流密度 (Corrosion Current Density,  $J_{\text{corr}}$ )。EIS 测试条件为: 正弦扰动幅值 5 mV, 频率扫描范围 100 kHz~0.01 Hz, 测试完成后对所得的结果进行等效电路拟合, 得到相应的电容  $C$  和电阻  $R$  等物理量并解释其物理意义。

按照国标 GBT 10125—2012 对涂层试样进行中盐雾测试, 测试条件为: 盐雾为 (50±5) g/L 的 NaCl 溶液, pH=6.5~7.2 (25 °C), 喷雾压力为 70~170 kPa, 盐雾沉降量为 1~2 mL/80 cm<sup>2</sup>·h, 箱体温度为 (35±2) °C。涂层试样的被试面与垂直方向的角度为 15°~25°。观察记录不同涂层试样出现腐蚀点的时间。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 PA 和 Ce<sup>3+</sup> 的浓度对涂层表面形貌的影响

材料的结构往往会影响其性能, 因此, 本工作探究了 PA 和 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的浓度对涂层形貌结构的影响, 如图 2 所示。未经任何处理的 PCC 膜表面零散分布着一些颗粒物, 且存在一些微裂纹和孔隙 (如图 2a 所示)。显然, 这种不均匀且存在缺陷的结构将会严

重削弱涂层的腐蚀防护性能。经过循环组装和低表面能修饰的处理后, PCC-SHS 表面被大量颗粒物覆盖, 形貌发生了明显改变 (如图 2b~d 所示)。当 PA 和 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的浓度较大时 (0.1 mol/L), 尽管涂层表面的微裂纹有所减少, 但其表面存在大量的颗粒团聚物 (图 2b)。这可能是由于 PA 和 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的浓度过大导致螯合物形核和长大的速率过快, 使得沉积的颗粒稀疏粗大。显然, 这种不均匀的结构对涂层的稳定性和超疏水的实现是不利的。随着 PA 和 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的浓度逐渐减小, 膜层表面的螯合物颗粒逐渐细化, 膜层表面越来越均匀 (图 2c)。当 PA 和 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的浓度降低到 0.005 mol/L 时, PA 和 Ce<sup>3+</sup> 的螯合物完全覆盖了整个膜层表面, 形成了较为均匀致密的涂层 (图 2d)。此外, 作为对照, 对未经 PCC 处理的裸镁合金进行了 PA 和 Ce<sup>3+</sup> 的循环组装和低表面能处理 (记作 Mg-SHS 试样), 观察 SEM 形貌 (图 2e) 发现, 虽然镁合金表面被 PA 和 Ce<sup>3+</sup> 的螯合物膜覆盖, 但即使采用低浓度的 PA 和 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0.005 mol/L), 膜层表面仍然出现了大量的微裂纹, 整个膜层呈现龟裂状态。这可能是由于: 一方面, Mg 合金的化学活性高, 镁合金基体与 PA 分子剧烈反应生成大量气泡, 析氢引起强烈的对流导致涂层出现裂纹; 另一方面, 镁合金中化学元素和组织分布不均匀, 使基体表面的电化学活性不均匀, 不同相之间易形成微电偶对, 造成不同相之间的形核速率不同, 相界面处因生长应力较大致使膜层开裂。显然, 这些裂纹会为腐蚀性粒子向涂层/镁合金界面迁移提供路径, 从而严重削弱涂层的防腐性能。以上结果表明, 控制 PA 和 Ce<sup>3+</sup> 浓度可以有效提高膜层质量, 且 PCC 前处理具有可行性: 1) PCC 层在一定程度上能够保护基体在随后的涂装工艺中免受不必要的腐蚀; 2) PCC 膜作为衬底层能够减缓析氢, 削弱氢气逸出对涂层质量的不利影响, 同时避免镁合金基体中的微电偶对后续成膜的直接影响, 从而使后续涂层的缺陷更少。如无特别说明, 下文中出现的超疏水涂层试样 (PCC-SHS) 均是在 0.005 mol/L 的 PA 和 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的条件下制备所得。

### 2.2 涂层的表面和横截面形貌及元素面分布

为了探索涂层试样的元素组成, 对 PCC 和 PCC-SHS 涂层试样进行了 EDS 能谱分析 (如图 3 所示)。能谱分析结果表明, PCC 膜表面主要含 O、P、Mn 和 Mg 元素。而经过 PA+Ce 处理及低表面能改性后得到的 PCC-SHS 涂层表面则含 C、O、P、Si 和 Ce 元素。这表明 Ce<sup>3+</sup> 通过与吸附的 PA 分子的螯合作用, 沉积在了 PCC 膜层上。而 Si 元素的出现则表明 HDTMS 分子通过水解缩合成功接枝到了膜层上。低表面能物质 HDTMS 的修饰能够有效降低涂层的表面自由能, 这对超疏水的实现是十分有利的。



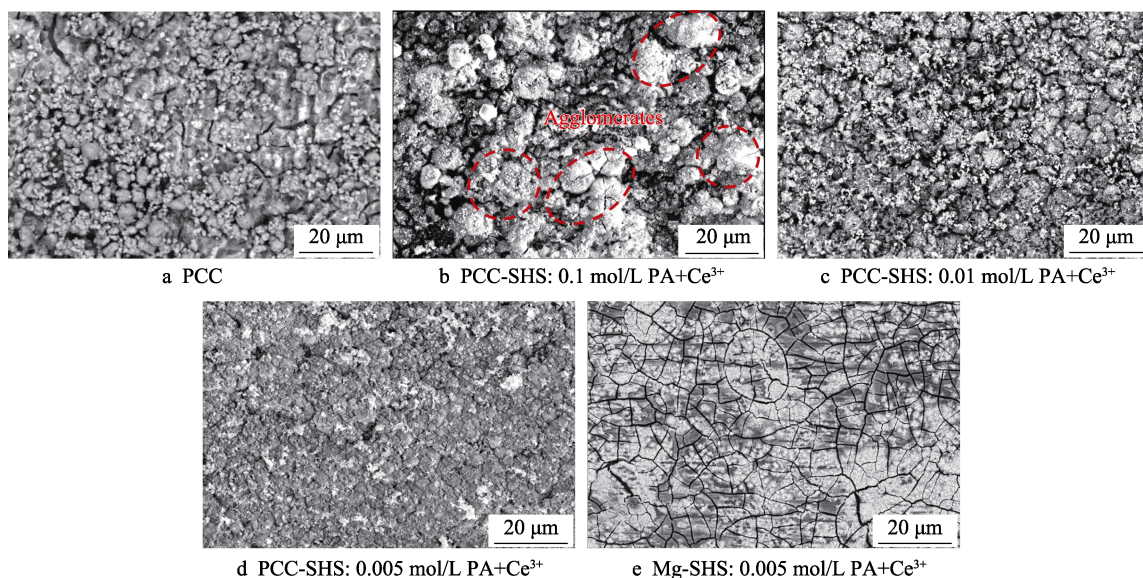


图 2 涂层试样的 SEM 形貌  
Fig.2 SEM morphology of coating samples

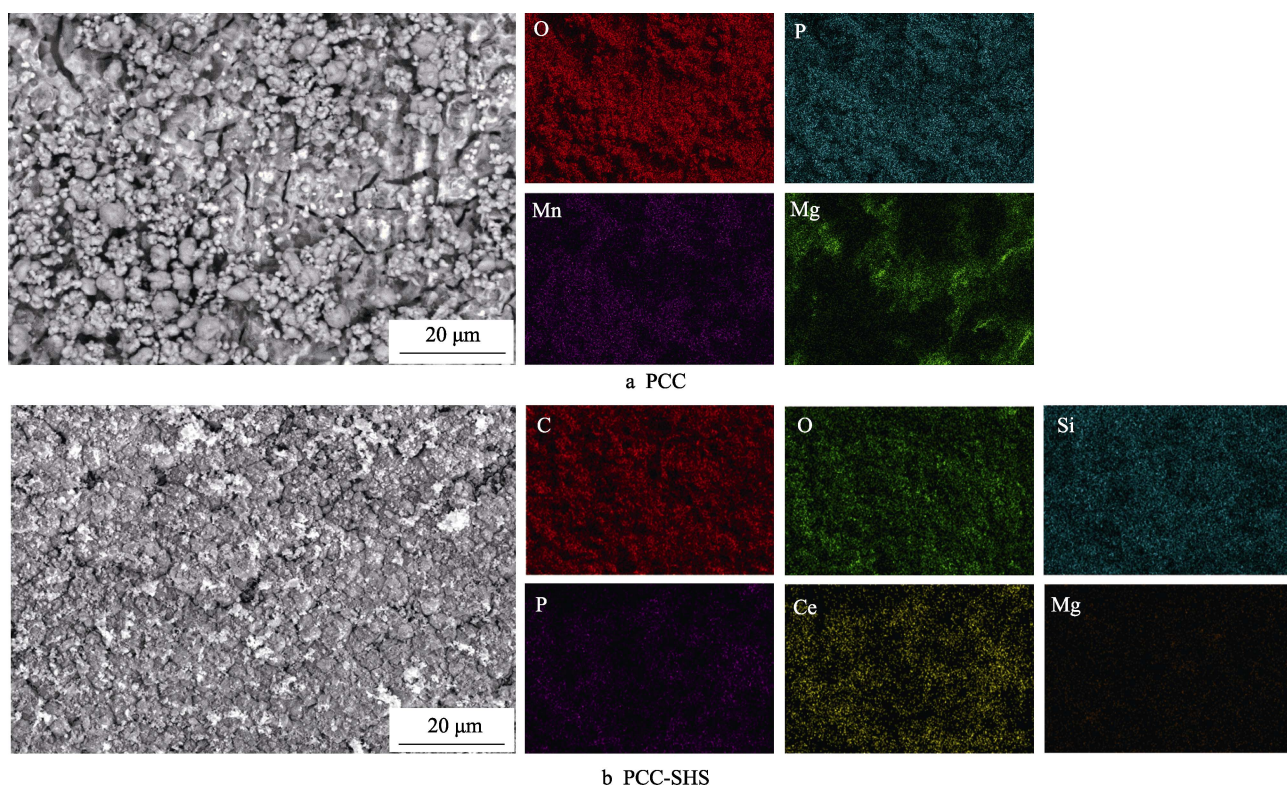


图 3 涂层试样的 SEM 表面形貌及相应的元素面分布  
Fig.3 SEM morphology and corresponding elemental distribution of coating samples

为了获取涂层厚度及金属/涂层界面的结构信息,利用 SEM 对 PCC 和 PCC-SHS 涂层试样的横截面进行了表征,并通过 EDS 收集了涂层试样横截面的元素面分布信息(如图 4 所示)。从图 4a 中可以看出,PCC 膜凹凸不平,厚度不一( $(8\pm 2)\mu\text{m}$ ),且膜层中存在大量孔洞缺陷。经过 PA 和  $\text{Ce}^{3+}$  处理及低表面能改性后的 PCC-SHS 涂层厚度相比 PCC 膜层略有增加( $(10\pm 2)\mu\text{m}$ ),且没有明显分层的迹象(如图 4b

所示)。EDS 结果显示,PCC 膜层中主要含 P、O、Mg 及 Mn 元素,这与之前的表面元素分布结果是一致的。对于 PCC-SHS 试样,膜层中除了 P、O、Mg 和 Mn 元素,还含有 C、Ce 元素,这表明 PA 分子和  $\text{Ce}^{3+}$  可以渗透到 PCC 膜层的缺陷中,并发生螯合作用形成 PA@Ce 螯合物,从而对 PCC 膜进行了有效密封。此外,PCC-SHS 涂层试样截面中 Si 元素的出现,表明低表面能物质 HDTMS 成功修饰了涂层。



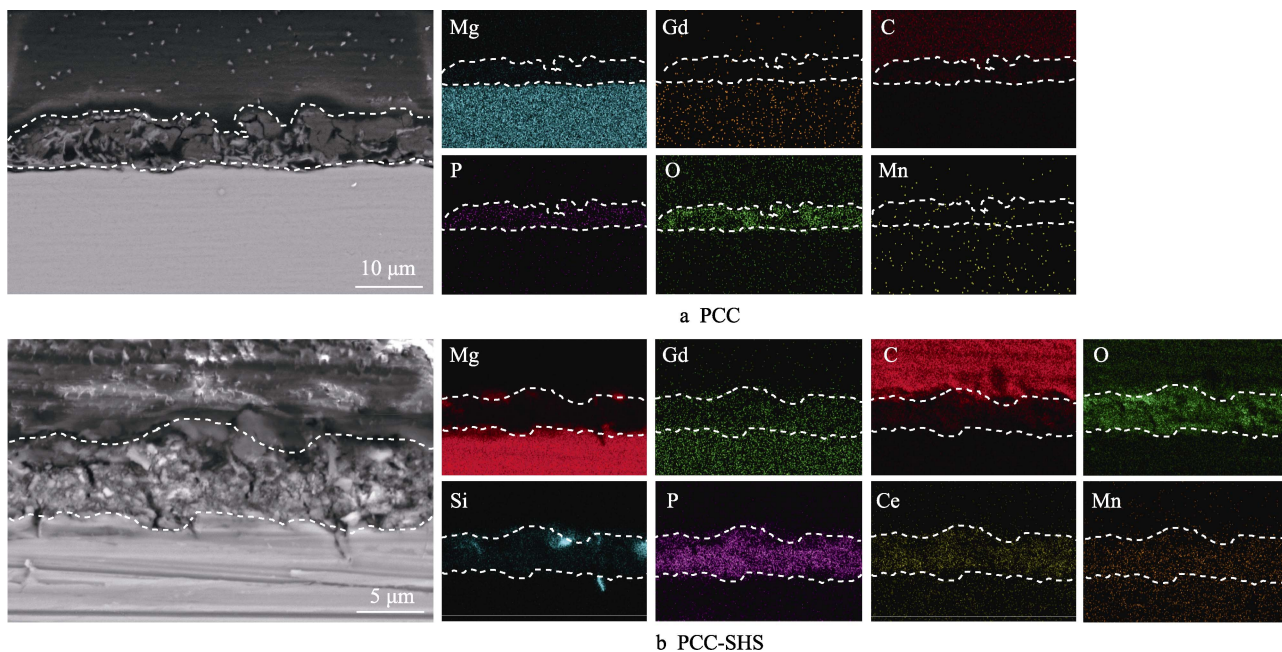


图 4 涂层试样的横截面表面形貌及相应的元素面分布  
Fig.4 Cross-sectional morphology and corresponding elemental distribution

## 2.3 涂层的化学成分

材料的化学成分是影响其润湿性的重要因素。利用红外光谱研究了 PCC 和 PCC-SHS 涂层试样表面的化学成分, 如图 5 所示。从 PCC 涂层试样的红外图谱中可以看出, PCC 涂层试样仅在  $1\ 100\text{ cm}^{-1}$  左右出现了吸收峰, 对应于 PCC 膜层中的  $\text{PO}_4^{3-}$  基团<sup>[25]</sup>。与 PCC 试样相比, PCC-SHS 涂层试样在  $1\ 100\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰强度明显变大, 这是由于 PA 分子中也存在大量的  $\text{PO}_4^{3-}$  基团。此外, PCC-SHS 涂层试样的红外图谱中出现了一些新的吸收峰, 位于  $700\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归因于 Ce—O 键的振动峰<sup>[26]</sup>;  $1\ 060\text{ cm}^{-1}$  处则归因于 Si—O—Si 键的特征吸收峰<sup>[27]</sup>, 位于  $2\ 860\text{ cm}^{-1}$  和  $2\ 930\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰则归因于 HDTMS 中低表面能官能团(十六烷基的)— $\text{CH}_3$ 、— $\text{CH}_2$ —的伸缩振动<sup>[28-29]</sup>, 这进一步印证了低表面能物质成功修饰了 PCC 膜层, 使涂层的表面自由能大大降低, 为超疏水的实现创造了有利条件。

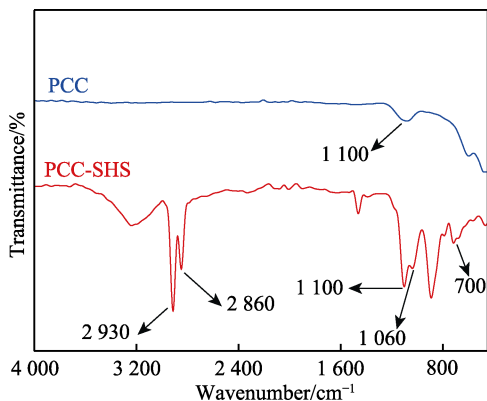


图 5 PCC 和 PCC-SHS 涂层试样的 FTIR 光谱  
Fig.5 FTIR spectra of PCC and PCC-SHS samples

## 2.4 涂层的润湿性能

PCC 和 PCC-SHS 涂层试样的表面润湿性如图 6 所示。PCC 膜层本身是一种亲水性材料, 水滴在其表面呈现完全铺展的状态(如图 6a~b 所示)。显然, PCC 膜表面较高的亲水性以及大量的微孔缺陷将大大削弱其物理屏障性能, 导致其腐蚀防护性能劣化, 使基体受到腐蚀介质的侵蚀。经过 PA 和  $\text{Ce}^{3+}$  循环组装和低表面能修饰处理后, PCC-SHS 涂层试样表面接触角大幅增加, 呈现超疏水性(图 6c), 并且染色的连续水流在经过涂层表面时会被完全反弹开来(图 6d), 对水的亲和力显著降低。根据 Cassie-Baxter 模型<sup>[30]</sup>理论, 接触角的这一突变主要归因于 PCC-SHS 试样表面的粗糙结构和较低的表面自由能。PCC-SHS 涂层试样表面粗糙的形貌结构可以捕获大量的空气, 在涂层表面形成“空气垫”, 这些截留的“空气垫”能够极大地减少液体与涂层表面的接触面积; 同时, 接枝的 HDTMS 分子显著降低了试样的表面自由能, 使接触角大幅增加。

通过接触角测量仪测得 PCC-SHS 涂层试样的静态水接触角为  $156.5^\circ$ , 呈超疏水性(图 7a)。此外, 当基体倾斜约  $5^\circ$  时, 水滴很容易从基材表面滚落(图 7b), 展现出了极低的水亲和性。图 7c 展示了 PCC-SHS 涂层的“荷叶效应”, 可以看到 PCC-SHS 涂层表面的污染物很容易被水流冲走, 表面又会变得非常干净, 表现出了良好的自清洁和防污性能。

## 2.5 涂层的耐蚀性能

### 2.5.1 PDP 测试

PDP 通常被用来评估金属材料在腐蚀介质中的

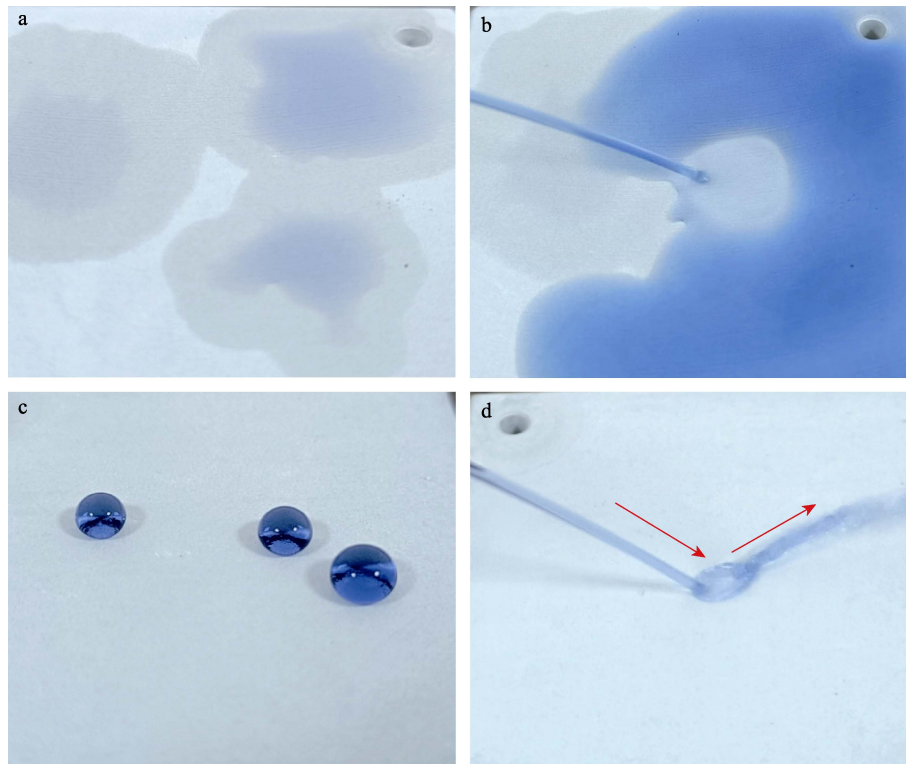


图 6 涂层表面上水滴形态和水流形态的光学图片：a~b) PCC；c~d) PCC-SHS  
Fig.6 Photographs of water droplet and water flow on the surface of coating samples: a-b) PCC; c-d) PCC-SHS

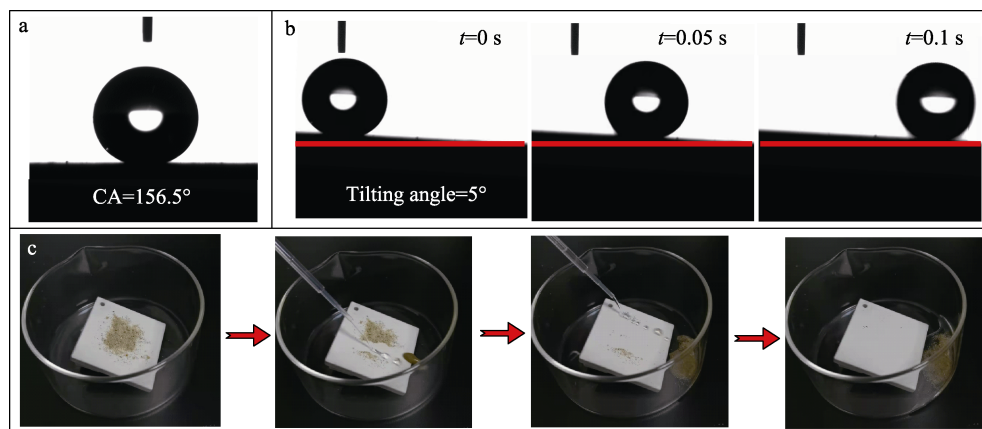


图 7 PCC-SHS 涂层的接触角 (a)、PCC-SHS 涂层的滚动角 (b)，以及 PCC-SHS 涂层的自清洁性能 (c)  
Fig.7 Contact angle of PCC-SHS (a), tilting angle of PCC-SHS (b) and self-cleaning property of PCC-SHS (c)

瞬时腐蚀速率。一般来说，腐蚀电流密度越低，表明金属材料的耐腐蚀性能越好。图 8 为裸镁合金基体、PCC 和 PCC-SHS 涂层试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 0.5 h 后的极化曲线，同时表 2 给出了拟合后得到的电化学参数（腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  和腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$ ）。从图 8 中可以看出，与裸镁合金基体相比，PCC 和 PCC-SHS 试样的耐蚀性能都有一定程度的提高。具体来说，裸镁合金的腐蚀电位最负（-1.661 V（vs.SCE）），PCC 涂层试样的腐蚀电位相比于裸金属有所正移，而超疏水改性后的 PCC-SHS 涂层的腐蚀电位则进一步正移（-1.471 V（vs.SCE）），这表明在

相同的腐蚀环境下，未进行表面处理的裸金属发生电化学腐蚀的倾向更大，PCC 和 PCC-SHS 膜层都能在一定程度上抑制镁合金的电化学腐蚀，起到对基体的防护作用。此外，对比镁合金基体和涂层试样的腐蚀电流密度（ $J_{\text{corr}}$ ）可以发现，镁合金基体的  $J_{\text{corr}}$  最大（47.6  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ），这意味着其在 NaCl 溶液中的腐蚀敏感性最高，腐蚀速率最快；经过磷酸盐化学转化后，PCC 涂层试样的  $J_{\text{corr}}$  略有下降（10.8  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）；而超疏水改性后的 PCC-SHS 涂层试样的  $J_{\text{corr}}$ （1.64  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）则下降了 1 个数量级，表明 PCC-SHS 膜层能够显著改善镁合金的耐蚀性能。

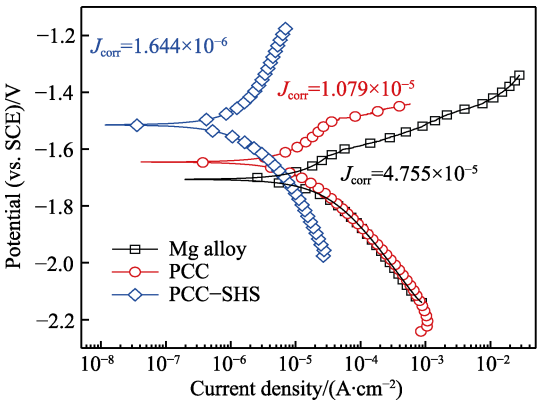


图 8 镁合金及涂层试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of Mg alloy and coating samples in 3.5wt.%NaCl solution

表 2 试样在 3.5%NaCl 溶液中通过拟合极化曲线得到的腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 和腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ )  
Tab.2 Corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) and corrosion current density ( $J_{\text{corr}}$ ) of the samples obtained by fitting polarization curves in 3.5wt.% NaCl solution

Samples	$E_{\text{corr}}$ (vs.SCE)/V	$J_{\text{corr}}$ /(A·cm <sup>-2</sup> )
Mg alloy	-1.661	$4.755\times10^{-5}$
PCC	-1.602	$1.079\times10^{-5}$
PCC-SHS	-1.471	$1.644\times10^{-6}$

2.5.2 EIS 测试

镁合金基体、PCC 和 PCC-SHS 涂层试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 0.5 h 后的 EIS 如图 9 所示。从 Nyquist 图中可以看出,在浸泡初期 (0.5 h),裸金属、PCC 和 PCC-SHS 涂层试样的阻抗谱均包含 2 个容抗弧 (即 2 个时间常数),这分别对应于膜 (裸金属表面的腐蚀产物或涂层) 电容、电阻和基体界面双电层电容、电荷转移电阻。不同的是,PCC 涂层试样容抗弧的半径比裸金属大,表明 PCC 能够为镁合金提供一定的防护效果;而 PCC-SHS 涂层试样容抗弧的半

径则远高于裸金属和 PCC 涂层试样 (提高了 1 个数量级),这表明 PCC-SHS 涂层能够大幅提高镁合金的耐蚀性。Bode 图中的规律与 Nyquist 图中的结果一致,具体表现为 PCC-SHS 涂层试样的低频阻抗模值 ( $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ ) ( $68.1\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) 远高于 PCC 涂层试样 ( $7.39\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) 和裸镁合金基体 ( $2.60\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ),表明 PCC-SHS 涂层能够为镁合金提供高效的防护。

为了考察 PCC 和 PCC-SHS 膜层对镁合金的长期防护能力,分别将各个涂层试样在 3.5%NaCl 溶液中长期浸泡,并定期进行 EIS 测试,对其长期耐蚀性能进行评价。图 10 给出了 PCC 和 PCC-SHS 涂层试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间后的 EIS 演化结果。从 Nyquist 图可以看出 (图 10a 和图 10c),2 种涂层试样在浸泡初期 (PCC 浸泡的前 32 h 和 PCC-SHS 浸泡的前 8 d) 有着相似的演化趋势,在高频区和中频区各出现了一个容抗弧 (即 2 个时间常数)。但随着浸泡时间的延长 (PCC 浸泡超过 40 h 时和 PCC-SHS 浸泡超过 10 d 时),在 PCC 和 PCC-SHS 涂层试样的低频区出现了新的感抗弧,这可能与  $\text{Cl}^-$  在镁合金界面的吸-脱附过程有关,这表明在长时间的浸泡后, $\text{Cl}^-$  通过涂层缺陷迁移到镁合金基体表面,引起了镁合金基体的点蚀。不同的是,相比于 PCC 涂层试样,PCC-SHS 涂层试样的容抗弧半径远大于 PCC 试样,且下降的速率更慢,这表明 PCC-SHS 涂层能够为镁合金提供更高效的腐蚀防护效果。此外,从 Bode 图 (图 10b 和图 10d) 中可以看出,不同涂层试样的阻抗模量均随着浸泡时间的延长而逐渐减小,但由于超疏水膜优异的屏障作用,PCC-SHS 涂层试样的阻抗模值在整个浸泡过程中均显著高于 PCC 试样。尤其是 PCC-SHS 涂层试样在浸泡 12 d 后,其低频阻抗模值仍然高于  $10^4\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ;并且 PCC-SHS 涂层试样出现感抗的时间 (第 10 天出现) 远远大于 PCC 试样出现感抗的时间 (第 40 小时出现),表明 PCC-SHS 膜层能够为镁合金提供高效且持久的防护。

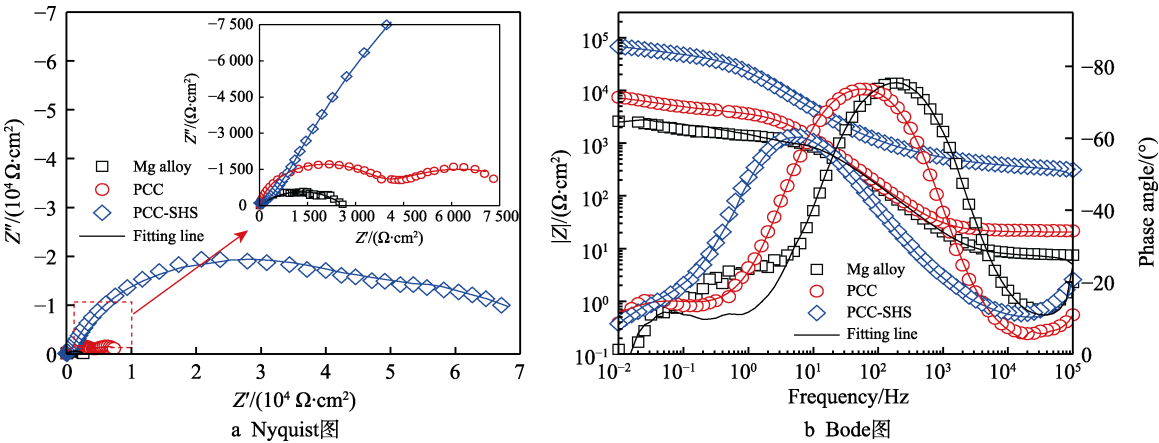


图 9 不同试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 0.5 h 后的 EIS

Fig.9 EIS plots of coating samples after 0.5 h of immersion in 3.5wt.% NaCl solution: a) Nyquist plot; b) Bode plot



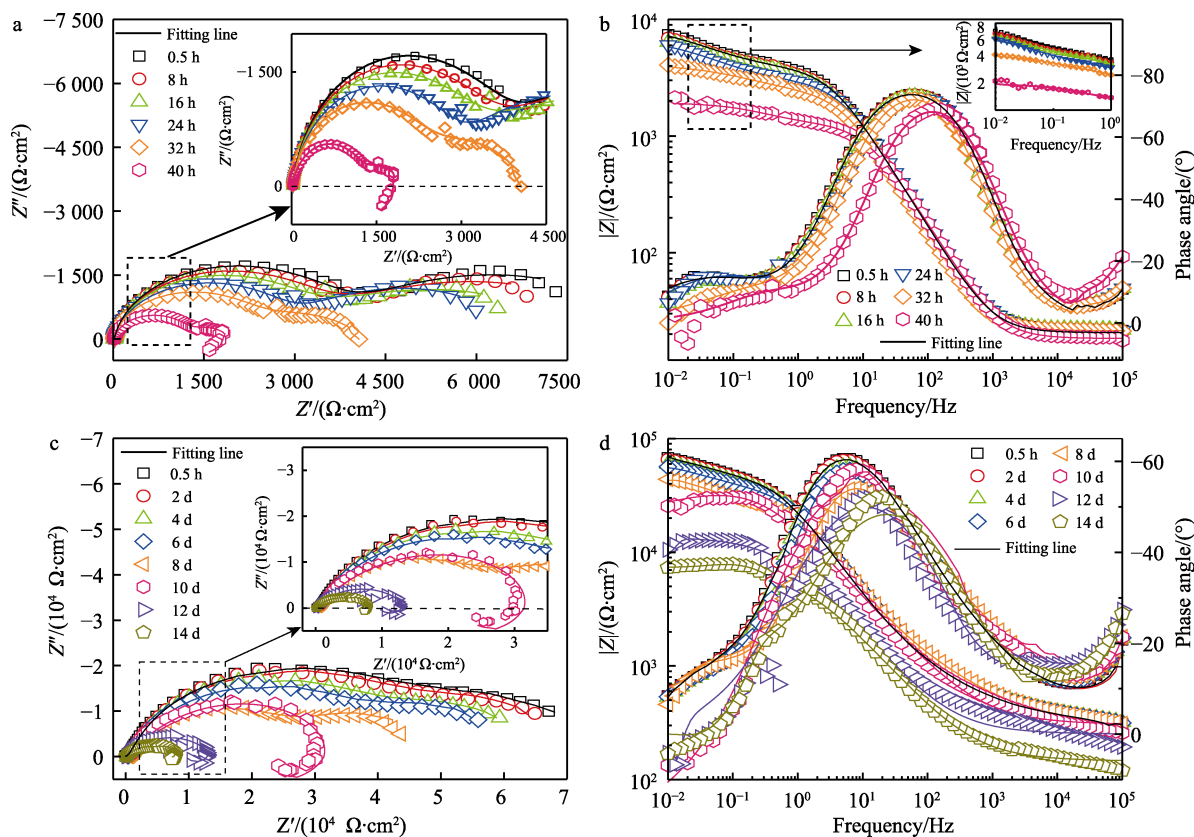


图 10 涂层试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Nyquist 图和 Bode 图: a~b) PCC; c~d) PCC-SHS  
Fig.10 Nyquist and Bode plots of coating samples after immersion in 3.5wt.% NaCl solution for different time: a-b) PCC; c-d) PCC-SHS

如图 10 所示, PCC 和 PCC-SHS 试样的 EIS 在整个浸泡过程中不同时间段表现出了不同的演化特征, 因此, 根据 Bode 图中相位角-频率关系曲线, 建立了 2 种等效电路模型来拟合上述 EIS 数据。如图 11 所示, 其中  $R_s$  代表溶液电阻,  $R_{coat}$  代表 PCC 或者 PCC-SHS 涂层的膜电阻,  $R_{ct}$  代表 Mg 合金基体溶解过程的电荷转移电阻; 考虑到涂层电极极化电流的非均匀特征(弥散效应), 所有等效电路中的电容都采用常相位元件(Constant Phase angle Element, CPE)代替, 其中  $CPE_{coat}$  和  $CPE_{dl}$  分别代表涂层/溶液界面的电容以及镁合金基体/溶液界面的双电层电容。

在浸泡前期, 即 PCC 涂层试样浸泡的前 32 h 和 PCC-SHS 涂层试样浸泡的前 8 d, 它们的 EIS 均表现为 2 个时间常数, 采用图 11a 中的等效电路进行拟合; 在浸泡后期, 即 PCC 浸泡时间超过 40 h 以及 PCC-SHS 浸泡时间超过 10 d 后, 相比于浸泡前期, 它们的 EIS 中出现了感抗, 此时采用图 11b 的等效电路来进行拟合。这时的等效电路中多了 1 个子电路, 其中  $L$  代表镁合金基体/溶液界面的电感,  $R_{pit}$  则代表点蚀电阻, 电感  $L$  通常与  $Cl^-$  在镁合金基体上的吸-脱附过程有关<sup>[31]</sup>。这表明经过长时间浸泡, 腐蚀介质已通过膜层的孔缺陷渗透到了镁合金基表面, 引起了镁合金的局部腐蚀。

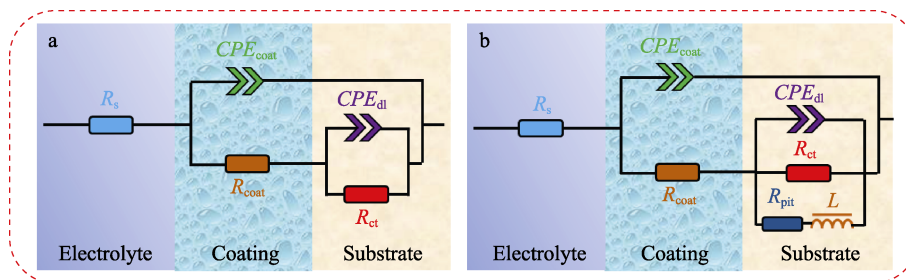


图 11 EIS 拟合等效电路模型  
Fig.11 Equivalent circuit models for the EIS



通过等效电路拟合得到的  $R_{\text{coat}}$ 、 $R_{\text{ct}}$ 、 $CPE_{\text{coat}}$  和  $CPE_{\text{dl}}$  是评价涂层及金属材料耐蚀性能的重要参数, 另外, EIS 在低频处的阻抗模量 ( $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ ) 通常用来评估涂层体系的整体耐蚀性能。一般来说, 较大的电阻和较小的电容反映出涂层具有较好的耐蚀性能。为此, 本研究提取了 PCC 和 PCC-SHS 涂层试样在不同浸泡阶段的  $R_{\text{coat}}$ 、 $R_{\text{ct}}$ 、 $CPE_{\text{coat}}$ 、 $CPE_{\text{dl}}$  和  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ , 结果分别如表 3 和表 4 所示。由表 3 和表 4 中的数据可见, 在整个浸泡过程中, PCC 和 PCC-SHS 涂层试样的  $R_{\text{ct}}$  逐渐减小,  $CPE_{\text{dl}}$  逐渐增大。这说明随着浸泡时间的延长, PCC 和 PCC-SHS 涂层试样的腐蚀敏感性变高, 腐蚀速率逐渐加快。不同的是, PCC-SHS 涂层试样的  $R_{\text{ct}}$  显著高于 PCC 试样,  $CPE_{\text{dl}}$  则一直低于 PCC 试样, 这表明 PCC-SHS 涂层能够为镁合金基体提供更优越的防护性能。

为了更好地解释 PCC 和 PCC-SHS 2 种涂层的耐蚀性能和耐久性能的差异性, 图 12 展示了 2 种涂层

的涂层电阻  $R_{\text{coat}}$ 、涂层电容  $CPE_{\text{coat}}$  以及低频阻抗模值  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  随浸泡时间的演化。从图 12 中可以看出, 2 种涂层试样的  $R_{\text{coat}}$  和  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  在浸泡初期的下降都比较平缓。不同的是, PCC 试样的  $R_{\text{coat}}$  和  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  在浸泡 24 h 后急剧下降, 这表明 PCC 膜的物理屏蔽性能此时已发生严重劣化。因此, PCC 膜仅能为镁合金提供短期的保护。相比之下, PCC-SHS 试样的  $R_{\text{coat}}$  和  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  一直都远高于 PCC 试样(提高 1 个数量级), 并且 PCC-SHS 试样在浸泡的前 6 d 内都能保持较高且稳定的  $R_{\text{coat}}$  和  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ , 即使在浸泡 10 d 后, 其  $R_{\text{coat}}$  和  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  仍高于  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 展现出了优异的耐蚀性和耐久性。这是由于截留在超疏水膜中的空气垫能够有效地将基体与腐蚀环境隔离开来, 从而阻止或减缓了腐蚀性粒子的渗透。涂层电容  $CPE_{\text{coat}}$  在一定程度上可以反映涂层的孔隙率和涂层毛细管孔中电解液的渗透扩散情况。一般来说, 水的介电常数(约为 80)远大于涂层物质的介电常数(1~10), 当腐蚀介

表 3 PCC 涂层试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间后的 EIS 拟合数据  
Tab.3 EIS fitting data of the PCC samples after immersion in 3.5wt.% NaCl solution for different time

	0.5 h	8 h	16 h	24 h	32 h	40 h
$R_{\text{coat}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	5 282	5 009	4 521	4 022	2 383	1 275
$CPE_{\text{coat}}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$1.70 \times 10^{-4}$	$1.73 \times 10^{-4}$	$1.85 \times 10^{-4}$	$1.97 \times 10^{-4}$	$5.80 \times 10^{-4}$	$9.69 \times 10^{-4}$
$R_{\text{ct}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	3 790	3 446	3 212	2 946	1 738	636
$CPE_{\text{dl}}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$7.33 \times 10^{-4}$	$7.79 \times 10^{-4}$	$8.70 \times 10^{-4}$	$9.64 \times 10^{-4}$	$1.04 \times 10^{-3}$	$4.17 \times 10^{-3}$
$ Z _{0.01 \text{ Hz}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	7 394	6 901	6 390	6 028	4 060	2 042

表 4 PCC-SHS 涂层试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间后的 EIS 拟合数据  
Tab.4 EIS fitting data of the PCC-SHS samples after immersion in 3.5wt.% NaCl solution for different time

	0.5 h	2 d	4d	6 d	8 d	10 d	12 d	14 d
$R_{\text{coat}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	65 570	62 599	59 112	54 872	37 505	35 850	12 495	7 322
$CPE_{\text{coat}}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$1.10 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-5}$	$1.20 \times 10^{-5}$	$1.23 \times 10^{-5}$	$1.36 \times 10^{-5}$	$1.58 \times 10^{-5}$	$3.77 \times 10^{-5}$	$6.21 \times 10^{-5}$
$R_{\text{ct}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	33 350	22 244	19 153	18 444	12 439	10 235	4 070	2 385
$CPE_{\text{dl}}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$3.51 \times 10^{-5}$	$4.12 \times 10^{-5}$	$3.83 \times 10^{-5}$	$5.21 \times 10^{-5}$	$5.54 \times 10^{-5}$	$8.83 \times 10^{-5}$	$1.48 \times 10^{-4}$	$3.99 \times 10^{-4}$
$ Z _{0.01 \text{ Hz}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	69 082	65 589	59 906	56 482	43 886	27 617	10 527	7 403

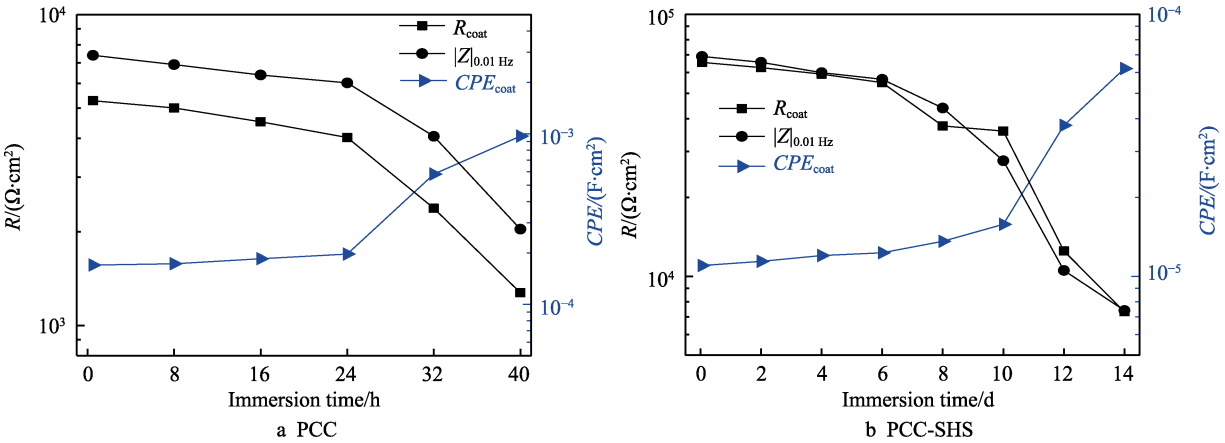


图 12 涂层试样的  $R_{\text{coat}}$ 、 $CPE_{\text{coat}}$  和  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  随浸泡时间的演化  
Fig.12 Evolution of the  $R_{\text{coat}}$ ,  $CPE_{\text{coat}}$  and  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  of coating samples with immersion time: a) PCC; b) PCC-SHS

质渗透到涂层中时,涂层电容就会相应增加<sup>[31]</sup>。由图 14 可以看出,PCC 涂层试样的  $CPE_{coat}$  在浸泡 24 h 后便急剧升高,表明此时大量腐蚀介质已经渗入膜层中,从而导致基体的电化学腐蚀。而 PCC-SHS 试样的  $CPE_{coat}$  在整个浸泡过程中均低于 PCC,且在前 10 d 的浸泡中都比较稳定。这一结果表明,对 PCC 膜进行超疏水后处理能有效延缓电解液的渗透,显著增强涂层体系的防护性能,提高耐蚀性和耐久性。

### 2.5.3 盐雾试验

盐雾腐蚀是一种常见的、最具破坏性的大气腐蚀。本文采用室内盐雾加速试验模拟镁合金防护层在含盐大气环境中的腐蚀情况,研究该环境下 PCC 和 PCC-SHS 涂层对镁合金的保护作用。图 13 为 PCC 和 PCC-SHS 涂层试样在经历不同时间的盐雾试验后的图片。从图 13 中可以看出,PCC 涂层试样在经过 12 h 盐雾加速老化后,涂层表面出现了变色区域;而在 24 h 后开始出现腐蚀点,并且有腐蚀产物堆积;48 h 后腐蚀点进一步增多,表明此时 PCC 膜层已失效,基体已经被侵蚀。这是由于 PCC 膜表面较高的亲水性使其腐蚀敏感性较高,同时其表面的缺陷和微孔为腐蚀介质(水和  $Cl^-$ )的渗透提供了路径,导致基体易受到腐蚀介质的侵蚀。而 PCC-SHS 涂层试样

在经过 96 h 的盐雾实验后,其表面仍然保持疏水性,腐蚀性溶液在其表面不能完全铺展(图 13b3),且涂层表面无腐蚀点出现;即使在经过 144 h 连续盐雾后,其表面仍具有一定的疏水性,表面仅有少量的腐蚀点出现。以上结果表明,PCC-SHS 涂层的腐蚀屏障性能远远优于 PCC 涂层,原因主要在于:一方面,PCC 经过 PA 和  $Ce^{3+}$  循环组装后,涂层缺陷被有效封闭,孔隙率下降,腐蚀介质的传递路径被有效封堵;另一方面,经过低表面能改性后,涂层的表面自由能大大降低,接触角大幅增加,同时“空气垫”效应极大地减小了液体与涂层表面的接触面积,将腐蚀介质和基体隔离开来,有效地阻挡和延缓了腐蚀介质的渗透。

### 2.6 涂层的腐蚀防护机制

结合以上分析讨论可以看出,对镁合金进行单一的 PCC 处理也能一定程度上增强其耐蚀性能,但相比之下,整合 PCC 和循环组装处理在镁合金表面构建超疏水涂层能够为镁合金提供更长效的保护。综合以上实验分析,给出了 2 种示意图来阐明 PCC 和 PCC-SHS 涂层对镁合金的腐蚀防护机制。如图 14 所示,对镁合金进行单独的 PCC 处理后,由于 PCC 膜对水的亲和性较强,且表面存在微孔和裂纹等缺陷,

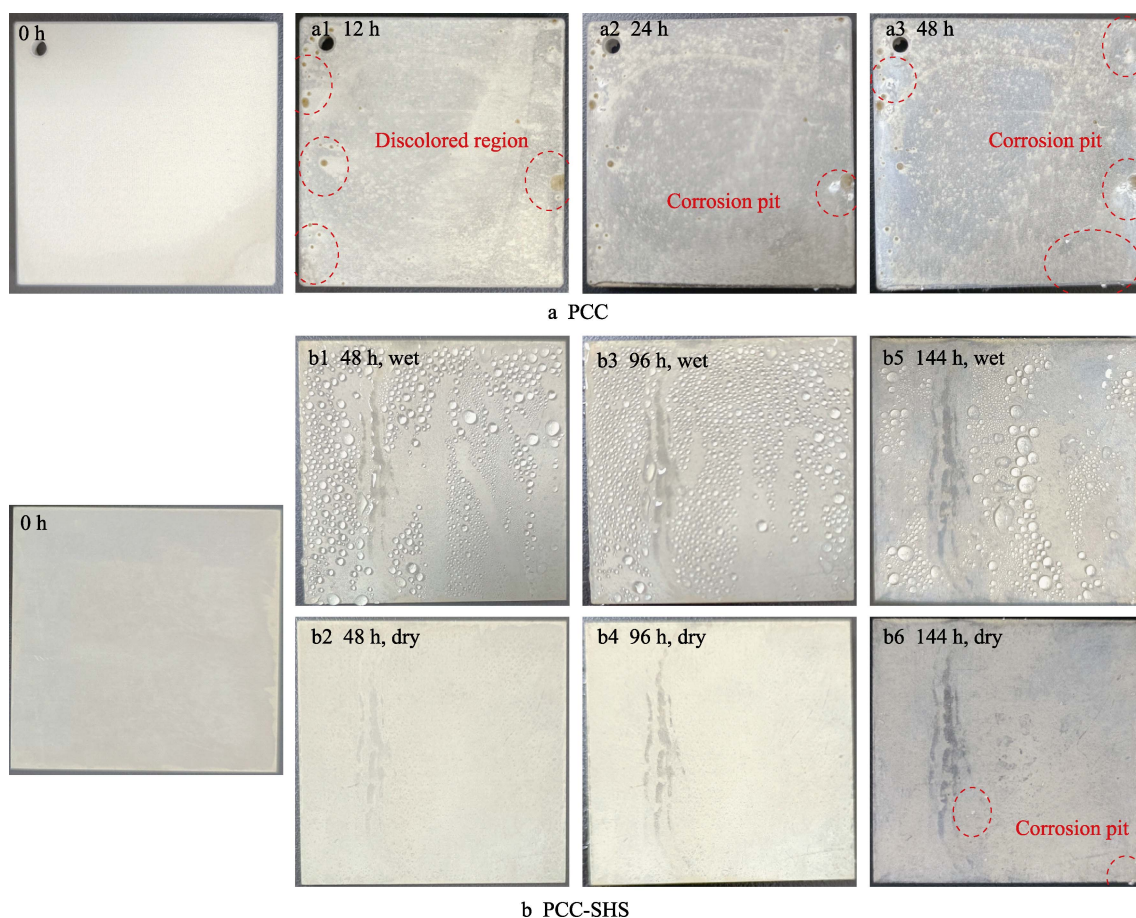


图 13 涂层试样在经过不同时间的盐雾试验后的照片  
Fig.13 Photos of the coating samples after salt spray test for different time

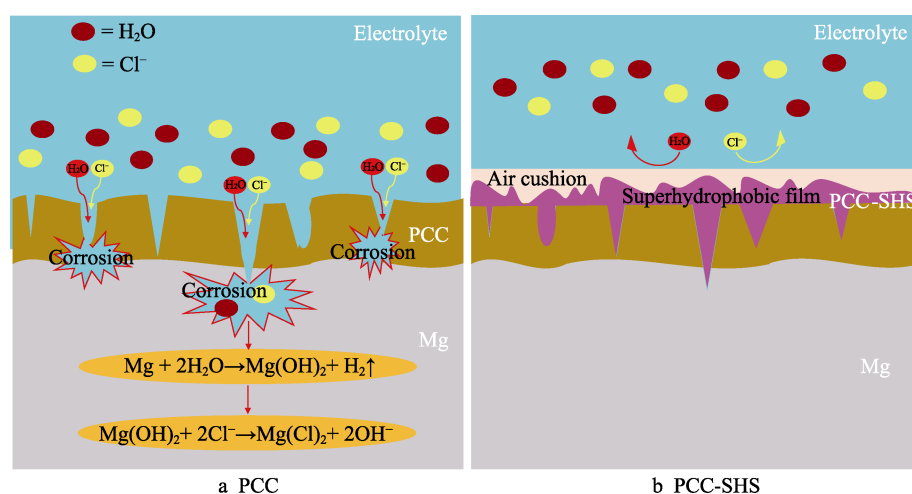


图 14 不同涂层对镁合金的防护机制示意图

Fig.14 Schematic diagram of the corrosion and protection mechanisms of different coatings

为腐蚀介质的渗透提供了通道, 导致 PCC 涂层的防护性能快速劣化。随着浸泡时间的推移, 腐蚀性粒子会通过 PCC 膜表面的缺陷迁移到镁合金基体表面, 导致镁合金的局部溶解腐蚀生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。并且, 在含有  $\text{Cl}^-$  的环境中, 生成的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  不够稳定, 容易进一步发生溶解并释放  $\text{Mg}^{2+}$  [32]。因此, 单独的 PCC 处理只能为镁合金提供短期的防护。而在 PCC 预处理的镁合金表面进行 PA 和  $\text{Ce}^{3+}$  组装处理能够削弱析氢的涂层质量带来的不利影响, 从而可以得到较为均匀致密的超疏水涂层。一方面, PA 和  $\text{Ce}^{3+}$  循环组装处理能够对 PCC 表面的缺陷进行有效封闭, 从而增加了涂层的物理屏蔽性能; 另一方面, 超疏水表面优异的憎水性能能够大幅减少界面处腐蚀介质和涂层表面的接触, 将涂层和腐蚀性物质隔离开来, 延缓了腐蚀介质的渗透。因此, 在多重屏障和超疏水隔离作用的协同下, PCC-SHS 涂层试样具有更低的腐蚀速率和更好的耐腐蚀性。

### 3 结论

1) SEM 结果显示, 经过 PA 和  $\text{Ce}^{3+}$  改性后, PCC 膜层表面的缺陷被有效封堵, 膜层更加致密。

2) 接触角测试结果表明, PCC 涂层呈亲水性, 水滴在其表面完全铺展; PCC-SHS 涂层试样的静态水接触角高达  $156.5^\circ$ , 滚动角低至  $5^\circ$ , 呈现出优异的超疏水性能。

3) 电化学测试结果显示, PCC-SHS 涂层的防护性能显著提高; 相较于 PCC 涂层试样, PCC-SHS 涂层的自腐蚀电流密度降低了 1 个数量级, 阻抗则提高了 1 个数量级, 并且经过 12 d 浸泡后其低频阻抗模值仍然高于  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 表现出了高效且持久的腐蚀防护性能。

4) 中性盐雾测试结果表明, PCC-SHS 涂层试样的耐盐雾性能相较于 PCC 试样大幅提升, 耐盐雾超过 100 h。

5) PCC-SHS 涂层展现出了优异的憎水性能和良好的自清洁性能。

### 参考文献:

- [1] 袁杰, 郭宝会. Mg 合金在汽车工业中的应用进展[J]. 铸造技术, 2017, 38(12): 2799-2804.  
YUAN J, GUO B H. Research Advances of Magnesium Alloys in Automobile Applications[J]. Foundry Technology, 2017, 38(12): 2799-2804.
- [2] 吴国华, 陈玉狮, 丁文江. 镁合金在航空航天领域研究应用现状与展望[J]. 载人航天, 2016, 22(3): 281-292.  
WU G H, CHEN Y S, DING W J. Current Research, Application and Future Prospect of Magnesium Alloys in Aerospace Industry[J]. Manned Spaceflight, 2016, 22(3): 281-292.
- [3] 夏先朝, 潘玥, 袁杏, 等. 镁合金表面腐蚀防护技术研究进展[J]. 表面技术, 2023, 52(5): 37-50, 70.  
XIA X C, PAN Y, YUAN X, et al. Research Progress of Surface Corrosion Protection Technology for Mg Alloys[J]. Surface Technology, 2023, 52(5): 37-50, 70.
- [4] GRAY J E, LUAN B. Protective Coatings on Magnesium and Its Alloys: A Critical Review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336(1/2): 88-113.
- [5] HAGANS P L, HAAS C M. Chromate Conversion Coatings[M]//Surface Engineering. USA: ASM International, 1994: 405-411.
- [6] 王瑶, 邵忠财, 王鑫, 等. 稀土元素对镁合金磷酸盐转化膜性能的影响[J]. 电镀与环保, 2019, 39(2): 30-33.  
WANG Y, SHAO Z C, WANG X, et al. Influence of Rare Earth Element on Properties of Phosphate Conversion Coatings on Magnesium Alloy[J]. Electroplating & Pollution Control, 2019, 39(2): 30-33.
- [7] VERBRUGGEN H, BAERT K, TERRY H, et al. Molybdate-Phosphate Conversion Coatings to Protect Steel in a Simulated Concrete Pore Solution[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 361: 280-291.
- [8] 王丹净, 李景魁. 封闭处理对建筑结构钢锌系磷酸盐转化膜性能的影响[J]. 无机盐工业, 2021, 53(10): 92-97.



- WANG D J, LI J K. Effect of Sealing Treatment on Properties of Zinc Phosphate Conversion Film on Building Structural Steel[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2021, 53(10): 92-97.
- [9] ZAI W, SU Y C, MAN H C, et al. Effect of pH Value and Preparation Temperature on the Formation of Magnesium Phosphate Conversion Coatings on AZ31 Magnesium Alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 492: 314-327.
- [10] CHEN X B, BIRBILIS N, ABBOTT T B. Effect of  $[Ca^{2+}]$  and  $[PO_4^{3-}]$  Levels on the Formation of Calcium Phosphate Conversion Coatings on Die-Cast Magnesium Alloy AZ91D[J]. *Corrosion Science*, 2012, 55: 226-232.
- [11] ZHOU W Q, SHAN D Y, HAN E H, et al. Structure and Formation Mechanism of Phosphate Conversion Coating on Die-Cast AZ91D Magnesium Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(2): 329-337.
- [12] 廖赏举. 界面反应控制的镁合金磷酸盐转化膜研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- LIAO S J. Study on Phosphate Conversion Film of Magnesium Alloy Controlled by Interfacial Reaction[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.
- [13] 夏先朝, 冯学磊, 孙京丽, 等. 镁合金超疏水环氧复合涂层的制备与性能[J]. *材料工程*, 2022, 50(8): 124-132.
- XIA X C, FENG X L, SUN J L, et al. Preparation and Properties of Superhydrophobic Epoxy Composite Coatings on Magnesium Alloys[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(8): 124-132.
- [14] 佟威, 熊党生. 仿生超疏水表面的发展及其应用研究进展[J]. *无机材料学报*, 2019, 34(11): 1133-1144.
- TONG W, XIONG D S. Bioinspired Superhydrophobic Materials: Progress and Functional Application[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 34(11): 1133-1144.
- [15] 狄志勇, 何建平, 周建华, 等. 有机-无机自组装制备类荷叶结构超疏水涂层及其性能研究[J]. *无机材料学报*, 2010, 25(7): 765-769.
- DI Z Y, HE J P, ZHOU J H, et al. Fabrication and Anti-corrosion Property of Superhydrophobic Surfaces with Hierarchical Structure through an Organic-Inorganic Self-Assemble Process[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, 25(7): 765-769.
- [16] LIU K S, ZHANG M L, ZHAI J, et al. Bioinspired Construction of Mg-Li Alloys Surfaces with Stable Superhydrophobicity and Improved Corrosion Resistance[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(18): 183103.
- [17] 张腊双. 镁合金表面超疏水膜层的制备及耐腐蚀性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- ZHANG L S. Preparation and Corrosion Resistance of Superhydrophobic Film on Magnesium Alloy Surface[D]. Changchun: Jilin University, 2018.
- [18] LI Y B, LI B C, ZHAO X, et al. Totally Waterborne, Nonfluorinated, Mechanically Robust, and Self-Healing Superhydrophobic Coatings for Actual Anti-Icing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(45): 39391-39399.
- [19] YIN X L, YU S R, WANG K, et al. Fluorine-Free Preparation of Self-Healing and Anti-Fouling Superhydrophobic Ni3S2 Coating on 304 Stainless Steel[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124925.
- [20] VASCA E, MATERAZZI S, CARUSO T, et al. Complex Formation between Phytic Acid and Divalent Metal Ions: A Solution Equilibria and Solid State Investigation[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 374(1): 173-178.
- [21] ZHOU C L, CHEN Z D, YANG H, et al. Nature-Inspired Strategy Toward Superhydrophobic Fabrics for Versatile Oil/Water Separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(10): 9184-9194.
- [22] PAN F S, YANG X, ZHANG D F. Chemical Nature of Phytic Acid Conversion Coating on AZ61 Magnesium Alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(20): 8363-8371.
- [23] ZHANG R Y, CAI S, XU G H, et al. Crack Self-Healing of Phytic Acid Conversion Coating on AZ31 Magnesium Alloy by Heat Treatment and the Corrosion Resistance[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 313: 896-904.
- [24] LU X P, CHEN Y Y, ZHANG C Y, et al. Formation Mechanism and Corrosion Performance of Phosphate Conversion Coatings on AZ91 and Mg-Gd-Y-Zr Alloy[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(10): C601-C607.
- [25] ZHANG X, CHEN Y Q, LEI H L, et al. Phytic Acid Layer Template-Assisted Deposition of  $TiO_2$  Film on Titanium: Surface Electronic Properties, Super-Hydrophilicity and Bending Strength[J]. *Materials & Design*, 2016, 89: 476-484.
- [26] YOGANANDAN G, PRADEEP PREMKUMAR K, BALARAJU J N. Evaluation of Corrosion Resistance and Self-Healing Behavior of Zirconium-Cerium Conversion Coating Developed on AA2024 Alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 270: 249-258.
- [27] RAO A V, LATTHE S S, MAHADIK S A, et al. Mechanically Stable and Corrosion Resistant Superhydrophobic Sol-Gel Coatings on Copper Substrate[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(13): 5772-5776.
- [28] GUO F, WEN Q Y, PENG Y B, et al. Multifunctional Hollow Superhydrophobic  $SiO_2$  Microspheres with Robust and Self-Cleaning and Separation of Oil/Water Emulsions Properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 494: 54-63.
- [29] JIANG D, XIA X C, HOU J, et al. Enhanced Corrosion Barrier of Microarc-Oxidized Mg Alloy by Self-Healing Superhydrophobic Silica Coating[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 58(1): 165-178.
- [30] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40(0): 546-551.
- [31] 蔡光义. 聚氨酯涂层的老化机制及改性与失效评价方法研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- CAI G Y. Study on Aging Mechanism, Modification and Failure Evaluation Method of Polyurethane Coating[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018.
- [32] GUO L, ZHANG F, SONG L, et al. Corrosion Resistance of Ceria/Polymethyltrimethoxysilane Modified Magnesium Hydroxide Coating on AZ31 Magnesium Alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 328: 121-133.