

不同工艺下镁合金 MAO/GO/SA 复合涂层的耐蚀性

王 东 孙世博 孙志浩 姜吉琼 温玉清 尚 伟
(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)

摘 要 为提高 AZ91D 镁合金基体的耐蚀性,采用微弧氧化、电沉积和自组装工艺在 AZ91D 镁合金表面制备了微弧氧化/氧化石墨烯/硬脂酸(MAO/GO/SA)复合涂层。通过 SEM 对复合涂层的微观组织结构进行了分析,利用电化学阻抗谱、极化曲线测试了复合涂层的耐蚀性能。结果表明,最佳电沉积电压为 4 V,此时,MAO/GO 复合涂层的电荷转移电阻(R_{ct})为 $4.41 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,腐蚀电流密度(J_{corr})为 $3.88 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 。醇水比为 7 : 3 时,MAO/GO/SA 复合涂层的 R_{ct} 值为 $3.07 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, J_{corr} 为 $3.02 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$,达到超疏水状态,涂层耐蚀性最好。

关键词 镁合金;复合涂层;工艺条件;耐蚀性;疏水性

中图分类号 TG174.4;TG146.22 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.011.011 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



Corrosion Resistance of MAO/GO/SA Compound Coatings on Mg Alloy
under Different Processes

Wang Dong, Sun Shibo, Sun Zhihao, Jiang Jiqiong, Wen Yuqing, Shang Wei
(Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magnetochemical Function Materials,
College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology)

Abstract: To improve the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy substrate, a micro-arc oxidation/graphene oxide/stearic acid(MAO/GO/SA) compound coating was prepared on the surface of AZ91D magnesium alloy using micro-arc oxidation, electrodeposition and self-assembly processes. The microstructure of the compound coating was analyzed by SEM, and the corrosion resistance was tested using electrochemical impedance spectroscopy and polarization curves. The results reveal that the optimal electrodeposition voltage is 4 V, where the R_{ct} value of MAO/GO compound coating is $4.41 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and J_{corr} is $3.88 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. When the alcohol to water ratio is 7 : 3, the R_{ct} value of MAO/GO/SA coating can reach $3.07 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and J_{corr} is $3.02 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, reaching the super hydrophobic state with the desirable corrosion resistance.

Key Words: Magnesium Alloy, Compound Coating, Process Conditions, Corrosion Resistance, Hydrophobicity

镁合金具有低密度、电磁屏蔽性、阻尼性能良好及优良的环保性能和良好的经济效益等特点,受到广泛关注^[1-3]。目前,镁及镁合金不仅在传统行业如冶金、化工、汽车工业等中应用,并且在航天航空、3C、军工、医学等领域得到重视^[4-6]。然而,由于镁合金在许多介质中易受到腐蚀,在工程应用上受限,需采取措施提高镁合金的耐腐蚀能力,以促进镁合金在工业领域中的应用^[7]。镁合金表面防腐技术方法有化学转化、微弧氧化、阳极氧化、电沉积和自组装膜等^[8-10]。

微弧氧化技术(MAO)是以阳极氧化为基础发展而来^[11-13]。经过微弧氧化工艺处理后的膜层致密、分布均

匀、结合力良好、耐蚀耐磨性能优异。微弧氧化膜层在一定程度上改善了金属基体的耐腐蚀能力,但膜层上会有许多微孔与微裂纹,在腐蚀介质环境下仍易受到侵蚀^[14]。然而,这些微孔产生的机械锁定点增强了 MAO 涂层和外涂层之间的附着力。因此,开发镁合金 MAO 复合涂层被认为是具有前景的防腐蚀方法。

氧化石墨烯具有含氧基团,使氧化石墨烯具有良好的分散性、亲水性及与聚合物的兼容性^[15]。此外,氧化石墨烯具有突出的纵横比和对腐蚀介质强的阻隔性能,使其对金属基体的耐腐蚀能力得到显著提高^[16-17]。HE W T 等^[18]在 NdFeB 表面使用电化学沉积法制备

收稿日期:2022-12-01;修改稿收到日期:2023-02-12
基金项目:广西自然科学基金资助项目(2020GXNSFAA159011)
第一作者简介:王东,男,1996 年出生,硕士研究生,广西桂林(541004),E-mail:2251542153@qq.com
通信作者:尚伟,女,1978 年出生,教授,广西桂林(541004),E-mail:2001018@glut.edu.cn
引用格式:王东,孙世博,孙志浩,等. 不同工艺下镁合金 MAO/GO/SA 复合涂层的耐蚀性[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(11):1 501-1 507.
WANG D, SUN S B, SUN Z H, et al. Corrosion resistance of MAO/GO/SA compound coatings on Mg alloy under different processes[J].
Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(11):1 501-1 507.

氧化石墨烯膜层,并进行电化学性能的测试,证明了氧化石墨烯膜层良好的耐蚀性,对 NdFeB 表面形成了保护作用。NAZEER A A 等^[19]通过旋转喷涂技术制备了一种新型聚(BMA)/GO/TiO₂纳米复合材料,作为 AZ31 镁合金在氯化物溶液中的保护涂层。EIS 数据显示,使用聚(BMA)/GO/TiO₂纳米复合材料具有优异的保护效率,涂层合金在腐蚀介质中浸泡 30 d 后仍获得有效保护。ZHANG Y 等^[20]在 AZ31 镁合金基体上合成了(3-氨基丙基)-三乙氧基硅烷-改性氧化石墨烯(GO)复合薄膜。电化学测量和浸没试验表明,由于层状 GO 的良好阻隔性能,硅烷 GO 涂层为 AZ91D 镁合金基体提供了有效保护。自组装是一种操作简单的表面处理,经常被用来防止腐蚀、保护钢和镁合金,在镁合金上制备自组装膜具有成本低、膜层均匀的特点^[21]。

本研究采用对镁合金表面进行微弧氧化(MAO)技术处理,然后进行电沉积氧化石墨烯(GO)膜层,对微弧氧化膜的微孔和微裂痕进行密封,最后进行硬脂酸(SA)的自组装工艺。通过优化工艺条件,在镁合金 AZ91D 表面制备了微弧氧化/氧化石墨烯/硬脂酸(MAO/GO/SA)复合涂层。对复合涂层进行了表面结构形貌和疏水性、耐蚀性分析,旨在为其应用提供参考。

1 试验方法与材料

1.1 制备方法

采用 AZ91D 镁合金,加工成尺寸为 30 mm×20 mm×2 mm 的试样。依次用 180、600、1000 和 1500 号 SiC 砂纸研磨 AZ91D 镁合金基体,蒸馏水漂洗,烘干。然后采用配比为 20 g/L NaOH+20 g/L Na₃PO₄+40 g/L Na₂CO₃组成的溶液,在 60~70 °C 下脱脂 2 min。之后在乙醇和蒸馏水中分别超声洗涤 10 min,最后于 50 °C 烘干。

使用 JHMAO-380/20A 型微弧氧化电源,利用脉冲电压进行微弧氧化膜层的制备。将前处理后的 AZ91D 镁合金基体作为阳极,不锈钢板作为阴极,两片正对放置。设置脉冲频率为 50 Hz,占空比为 30%,终止电压设置为 210~230 V。电解液组成为:3~8 g/L 的 Na₂SiO₃、5~15 g/L 的 NaOH、5~10 g/L 的 NaF、2~5 g/L 的 Na₂B₄O₇、1~5 g/L 的 Na₂WO₄、5~10 mL/L 的 C₃H₈O₃和 2~5 mL/L 的 C₆H₁₅NO₃。微弧氧化后,用蒸馏水冲洗试样并在 50 °C 下干燥。

采用改进的 Hummer 法合成氧化石墨烯(GO)。试剂包括 CH₃CH₂OH、KMnO₄、HCl(37%)、H₂SO₄(98%)、H₂O₂、C₁₈H₃₆O₂、NaOH、Na₂CO₃、Na₃PO₄、

Na₂SiO₃、NaF、Na₂B₄O₇、Na₂WO₄、C₃H₈O₃和 C₆H₁₅NO₃。所用试剂纯度均为分析纯。试验中使用的 GO 电解液是由少量的 GO 在乙醇中通过超声分散 60 min 形成的。在室温下,阴极是 MAO 处理过的镁合金,阳极是纯 AZ91D 镁合金基体,在 GO (2.8 mg/mL)溶液中,采用不同的沉积电压下(3、4、5 和 6 V)电沉积 8 min,考察不同沉积电压对复合涂层形貌和耐蚀性的影响。

最后,在室温下进行自组装,自组装液由硬脂酸、无水乙醇和蒸馏水组成。在最佳电沉积条件下,探索不同醇水比(无水、9:1、8:2、7:3、6:4)对复合涂层形貌和耐蚀性的影响。工艺流程见图 1。

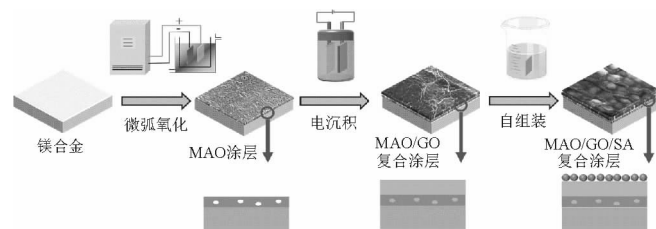


图 1 镁合金微弧氧化/氧化石墨烯/硬脂酸复合涂层的制备工艺流程图

Fig.1 Flow chart for the preparation of magnesium alloy MAO/GO/SA coating

1.2 测试方法

采用 SU5000 扫描电镜观察 Mg、MAO、MAO/GO 和 MAO/GO/SA 复合涂层的表面形貌。采用静态接触角仪(XG-CAM)进行水接触角(WCA)测试,在表面至少测试 3 个点,取平均值。采用 CHI760 工作站测试镁合金的极化曲线和电化学阻抗谱(EIS),使用传统的三电极体系,铂电极作为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极,镁合金试样作为工作电极,每个试样的有效暴露面积为 1 cm²,电解液采用质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液。在开路电位(OCP)下测试样的 EIS,其频率范围为 10⁵~10⁻² Hz,正弦电压幅度为 10 mV。在开路电位±300 mV 的电位范围和 5 mV/s 的扫描速率下获得极化曲线。

2 试验结果与讨论

2.1 MAO/GO 复合涂层的微观形貌

图 2 为不同沉积电压下镁合金试样的扫描电镜图。从图 2a 可以看出,AZ91D 镁合金基体表面呈紧密的条纹线状排布,这是镁合金在预处理阶段用水磨砂纸打磨后的结果。从图 2b 可以看出,微弧氧化后镁合金表面有许多微孔,且表面不平整,这是由于微弧氧化的过程伴随着许多电火花放电现象,电火花击穿膜层使得气泡

在膜层与溶液之间转移,从而导致表面微孔的形成^[22]。经过 GO 电沉积后,MAO 膜层表面的微孔被完全覆盖,呈典型的层状褶皱结构,GO 平铺在 MAO 膜层上,

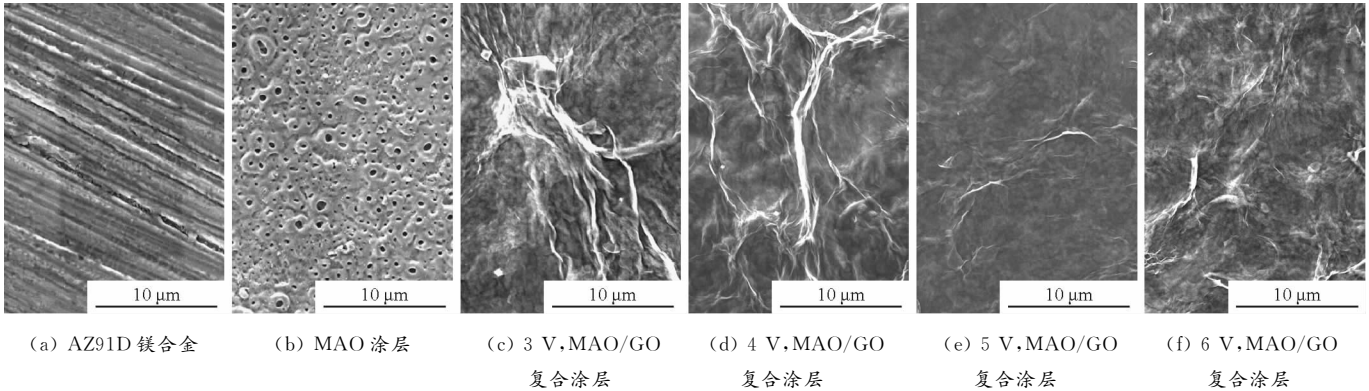


图 2 不同沉积电压下制备的镁合金试样的表面微观形貌图

Fig.2 Surface micromorphology of magnesium alloy samples prepared at different deposition voltages

镁合金基体的腐蚀保护性能。

2.2 MAO/GO 复合涂层的接触角测试

图 3 为不同沉积电压下不同镁合金试样的接触角测试图。图 3a 为 AZ91D 镁合金基体,显示出亲水表面,接触角为 71.32°。图 3b 为 MAO 层,显示出亲水表面,接触角为 44.12°。这主要归因于 MAO 膜层表面上

存在的微孔结构,导致接触角较低。由图 3g 可知,从 AZ91D 镁合金基体到 MAO 涂层、MAO/GO 复合涂层,接触角先降低后提高。氧化石墨烯提高了 MAO 涂层的接触角,但是提升幅度不大,总体上仍处于亲水性,这可能是由于氧化石墨烯表面存在大量含氧官能团的缘故。

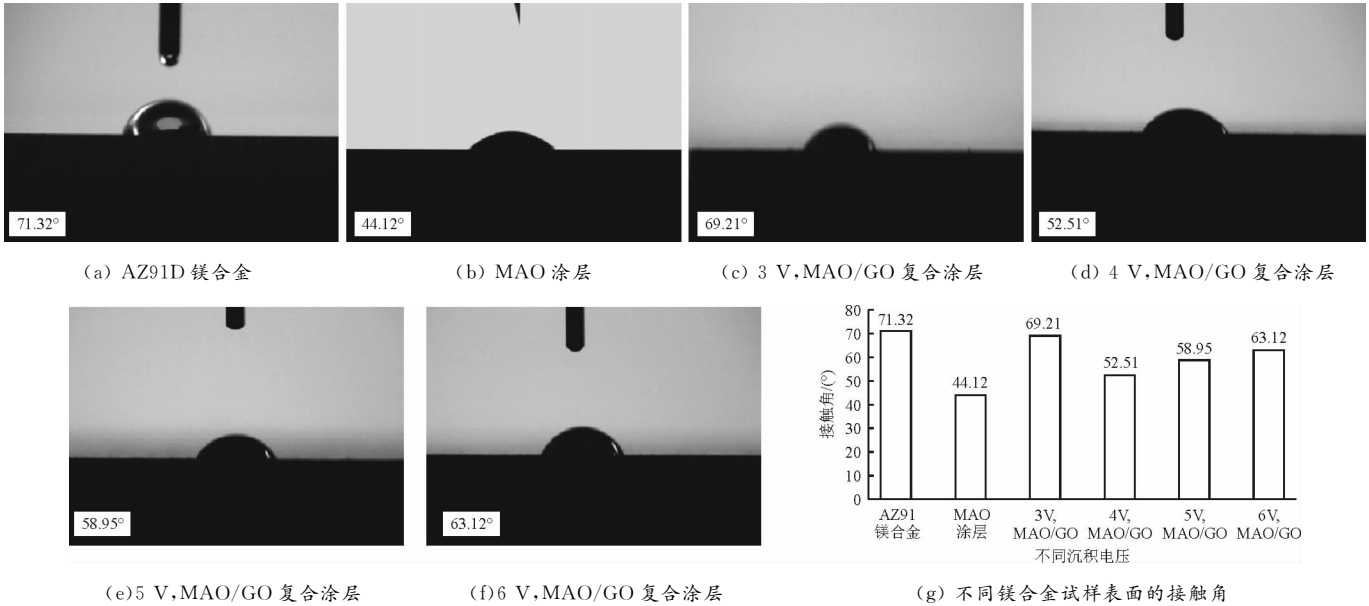


图 3 不同镁合金试样表面的静态接触角测试图

Fig.3 Static contact angle test chart of different magnesium alloy sample surfaces

2.3 MAO/GO 复合涂层的耐蚀性能研究

图 4 为不同沉积电压下制备的 MAO/GO 复合涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的极化曲线图。通常用腐蚀电位(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 曲线的斜率和截距中算出 E_{corr} 和 J_{corr} 的值。可以看出,AZ91D 镁合金基体以及不同沉积电压下得到的 MAO/GO 复合

涂层的 E_{corr} 接近。当沉积电压为 4 V 时,MAO/GO 复合涂层的 J_{corr} 最低,为 $3.88 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$,比 AZ91D 镁合金($1.97 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$)低两个数量级,比 MAO 涂层($2.96 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$)低 1 个数量级。说明沉积电压为 4 V 时,MAO/GO 复合涂层具有更优异的腐蚀保护性能。

图5为镁合金和不同沉积电压下制备的MAO/GO

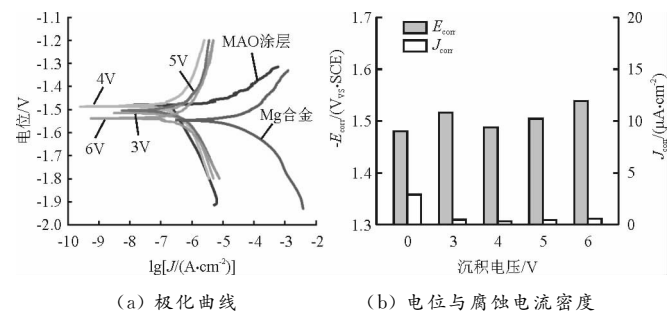


图 4 不同沉积电压下制备的 MAO/GO 复合涂层的极化曲线图
Fig.4 Polarization curves of MAO/GO coating prepared at different deposition voltages

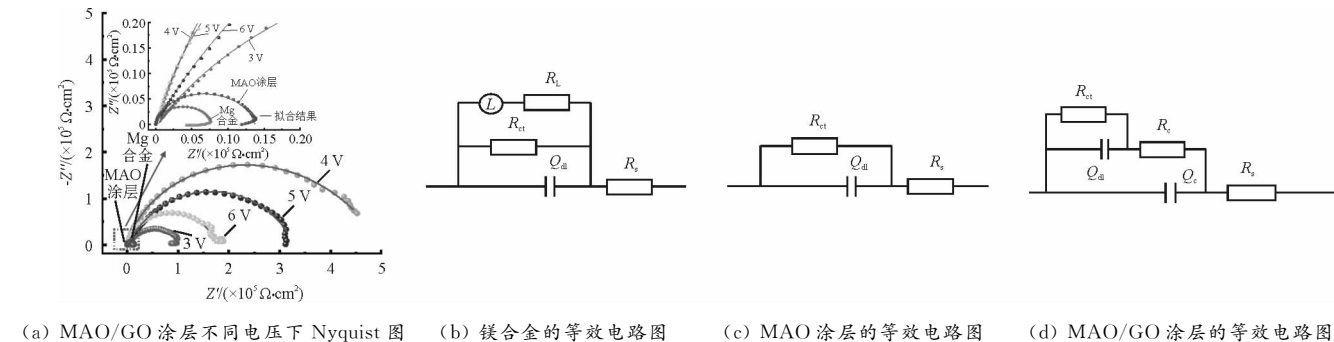


图 5 不同沉积电压下制备的 MAO/GO 复合涂层的电化学阻抗谱及等效电路图
Fig.5 Electrochemical impedance spectra and equivalent circuit diagrams of MAO/GO coating prepared at different deposition voltages

被该复合涂层较好的保护,有效地延长了腐蚀介质对基体的破坏。

对 EIS 数据进行了等效电路拟合(见图 5b~图 5d)。拟合电路中, R_L 为感抗, R_s 为溶液电阻, Q_c 为

复合涂层在 3.5% 的 NaCl 溶液中测得的电化学阻抗谱和等效电路图。从图 5a 可以看出,AZ91D 镁合金基体的特征是在中高频区域的容抗弧和低频区域出现的感抗弧,低频区的感抗弧说明试样表面发生了腐蚀,出现了腐蚀点或者产生了腐蚀产物。中高频区的容抗弧半径越大,说明涂层的阻抗越大,耐腐蚀性越好^[23]。复合涂层的容抗弧直径比 AZ91D 镁合金基体要大得多。当沉积电压为 4 V 时,制备得到的 MAO/GO 复合涂层的阻抗 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 值最大。这也表明 MAO/GO 复合涂层的最佳沉积电压为 4 V,此时 AZ91D 镁合金基体能够

涂层电容, R_c 为涂层电阻, Q_{dl} 为界面双电层电容, R_{ct} 为电荷转移电阻。在等效电路图中,由于弥散效应的影响,采用常相位角元件 Q 取代双层电容 C^[24]。相关的拟合参数见表 1。

表 1 EIS 的拟合数据

Tab.1 Fitting data derived from EIS

试样	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_c/$ ($F \cdot \text{cm}^{-2}$)	n_c	$R_c/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_{dl}/$ ($F \cdot \text{cm}^{-2}$)	n_{dl}	$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
镁合金	18.53	-	-	-	1.25×10^{-6}	0.944 9	7.67×10^3
MAO 涂层	23.40	-	-	-	7.64×10^{-7}	0.944 6	1.35×10^4
3 V,MAO/GO	25.74	2.85×10^{-9}	0.71	7.02×10^2	2.40×10^{-9}	0.690 0	1.03×10^5
4 V,MAO/GO	142.8	7.13×10^{-10}	0.87	3.58×10^5	9.45×10^{-16}	0.500 0	4.41×10^5
5 V,MAO/GO	43.10	7.15×10^{-10}	0.77	1.76×10^5	9.60×10^{-9}	0.960 0	1.51×10^5
6 V,MAO/GO	29.53	7.39×10^{-9}	0.82	6.60×10^2	4.20×10^{-8}	0.990 0	1.74×10^5

可见随着电压增大,MAO/GO 复合涂层的 R_{ct} 值先增大后减小。当沉积电压为 4 V 时,MAO/GO 复合涂层的 R_{ct} 值达到了 $4.41 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,比 AZ91D 镁合金基体高了两个数量级,比 MAO 涂层提高了一个数量级。结合 SEM 推断,4 V 下的氧化石墨烯涂层不仅能够很好地覆盖 MAO 层的微孔和微裂纹,而且此时表面的褶皱结构均匀且突出排列,延长了腐蚀介质到达基体的路径。

2.4 MAO/GO/SA 复合涂层的微观形貌

在优化电压 4 V 下制得 MAO/GO 复合涂层,然后在 0.05 mol/L 硬脂酸溶液中于不同醇水比下自组装

1 h 制备 MAO/GO/SA 复合涂层。图 6 为不同醇水比下制备的 MAO/GO/SA 复合涂层的 SEM 图。当无水时,硬脂酸以尺寸明显大的片状结合在 MAO/GO 涂层表面上,见图 6a。当醇水比为 9 : 1 时,硬脂酸以尺寸明显缩小的片状杂乱结合在 MAO/GO 涂层表面上,见图 6b。当醇水比为 8 : 2 时,硬脂酸仍以片状结合在 MAO/GO 涂层表面上,但是片状结构尺寸一致且比较均匀地排列在外表面上,见图 6c。当醇水比为 7 : 3 时,硬脂酸以球形颗粒比较均匀地结合在 MAO/GO 涂层表面上,见图 6d。生长的涂层比较规整,并且能够形成连续的致密涂层。当醇水比为 6 : 4 时,硬脂酸以尺寸明显缩小的球形颗粒结合在 MAO/GO 涂层表面上,

见图 6e。同时，表面上的球形颗粒出现碎裂，并且分布也不均匀。总体来说，以微观形貌来看，醇水比为 8 : 2

时得到的片状结构和醇水比为 7 : 3 时得到的球形颗粒在涂层表面上分布均匀，形成的复合涂层比较致密。

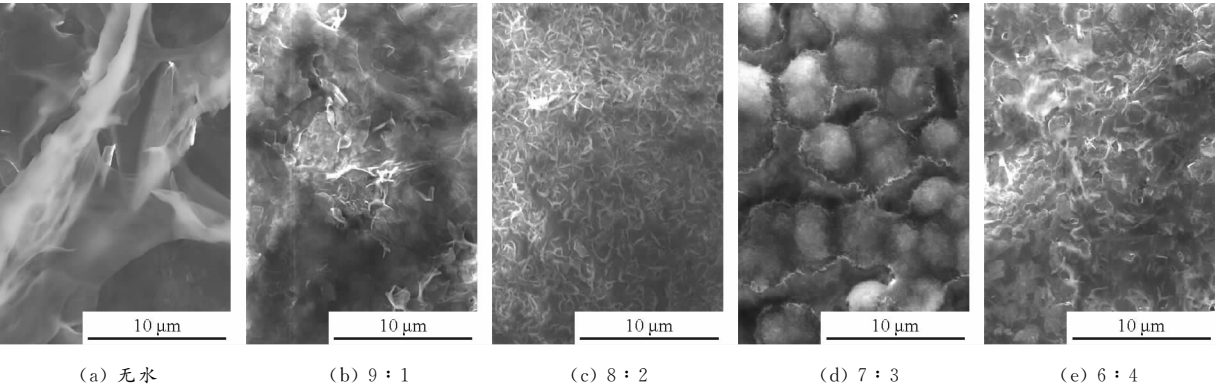


图 6 不同醇水比下制备的 MAO/GO/SA 复合涂层的表面微观形貌图

Fig.6 Surface morphologies of MAO/GO/SA coating prepared at different alcohol to water ratios

2.5 MAO/GO/SA 复合涂层的接触角测试

图 7 为不同醇水比下制备的 MAO/GO/SA 复合涂层表面上接触角情况。由图 7d 知，当醇水比为 7 : 3 时，复合涂层显示出超疏水表面，接触角为 157.38°。这可归因于硬脂酸以球形颗粒均匀地分布在 MAO/GO 涂层表面上。对于疏水性表面，接触角会随着表面粗糙度增大而增大^[25]。此种形貌粗糙度较大，从而使得复合涂层达到超疏水。从图 7c 可以看出，当醇水比为 8 : 2 时，复合涂层显示出疏水表面，接触角为 148.58°，

接近超疏水表面。可能是因为硬脂酸以片状比较均匀地结合在 MAO/GO 涂层表面上导致的。图 7a、图 7b、图 7e 表明，此时复合涂层均属于疏水表面，但接触角都小于图 7c 和图 7d，这与复合涂层的微观形貌有关。此时硬脂酸或以片状或以球状颗粒杂乱地分布在 MAO/GO 涂层表面上，微观形貌对涂层表面润湿性影响较大。在电压为 4 V 时制得的 MAO/GO 复合涂层接触角为 52.51°；在最佳醇水比为 7 : 3 时，MAO/GO/SA 复合涂层接触角为 157.38°，显示出超疏水表面。

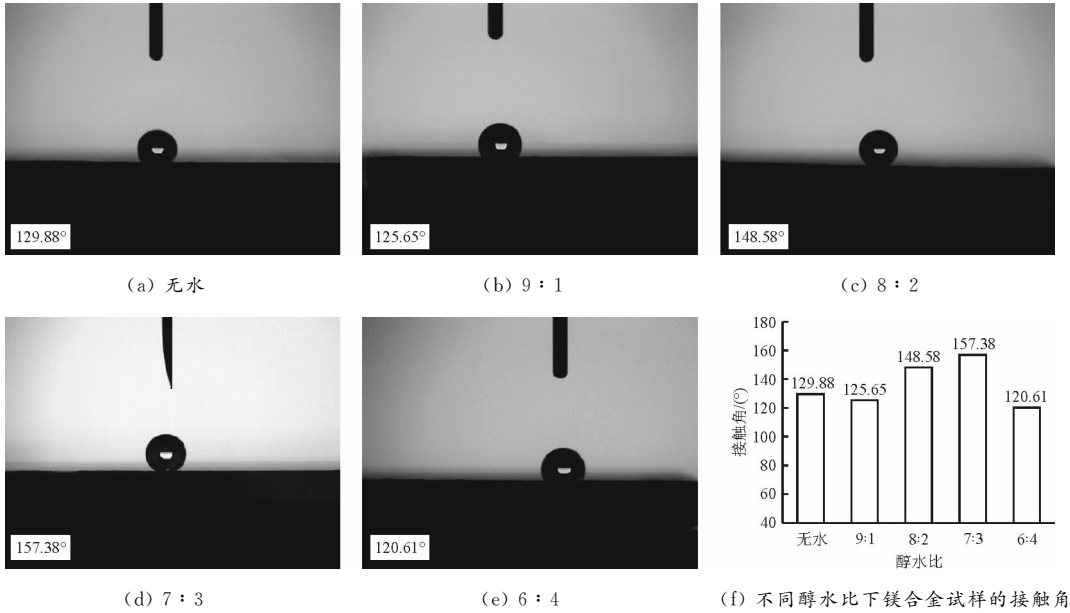


图 7 不同醇水比下制备的 MAO/GO/SA 复合涂层的静态接触角测试图

Fig.7 Static contact angle test of MAO/GO/SA coating prepared at different alcohol to water ratios

2.6 MAO/GO/SA 复合涂层的耐蚀性能研究

图 8 为不同醇水比下制备的 MAO/GO/SA 复合涂层的极化曲线图。可以看出，当醇水比为 7 : 3 时，MAO/GO/SA 复合涂层腐蚀电流密度最小，为 $3.02 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ；醇水比为 8 : 2 时，MAO/GO/SA 涂层腐

蚀电流密度变大，为 $7.08 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ，其他醇水比下的试样 J_{corr} 值升高到 10^{-7} 级。表明当醇水比为 7 : 3 时制备的 MAO/GO/SA 复合涂层具有较好的耐蚀性能，能有效阻挡腐蚀性离子的入侵。电压为 4 V 时制得的 MAO/GO 复合涂层腐蚀电流密度为 3.88×10^{-7}

A/cm²,而在最佳醇水比 7 : 3 时,MAO/GO/SA 复合涂层腐蚀电流密度为 3.02×10⁻⁸ A/cm²,相比 MAO/GO 复合涂层腐蚀电流密度降低了一个数量级。

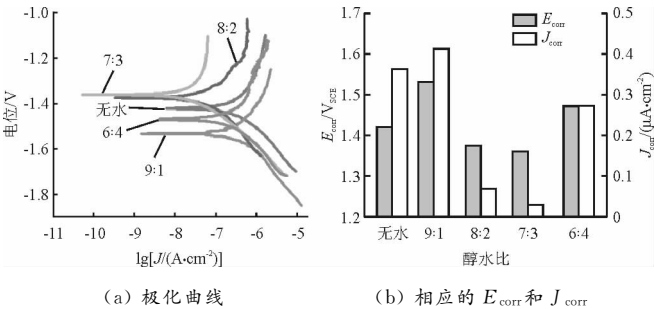
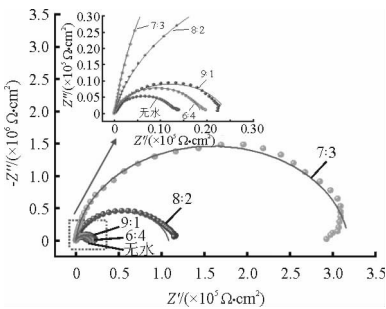


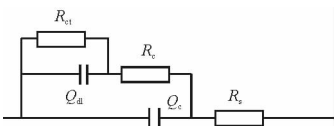
图 8 不同醇水比下制备的 MAO/GO/SA 复合涂层的极化曲线图

Fig.8 Polarization curves of MAO/GO/SA coating prepared at different alcohol to water ratios

图 9 为不同醇水比条件下制备的 MAO/GO/SA 复合涂层在 3.5% 的 NaCl 溶液中测得的电化学阻抗谱和等效电路图。高频区容抗弧的出现表明体系中的电化学反应是一个电荷转移控制的过程,从而证明了反应发生在涂层和电解液的界面处^[26]。一般来说,容抗弧半径越大代表着涂层具有更优异的耐腐蚀性。当醇水比为 7 : 3 时,制备得到的 MAO/GO/SA 复合涂层的阻抗 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 值最大,表明此时 MAO/GO/SA 复合涂层的耐蚀性最大,此时该复合涂层具有超疏水性,也证实了超疏水复合涂层具有良好的耐腐蚀性。电压为 4 V 时制得的 MAO/GO 复合涂层的 R_{ct} 值为 $4.41\times10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$;在最佳醇水比 7 : 3 时,MAO/GO/SA 复合涂层的 R_{ct} 值为 $3.07\times10^6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$,相比 MAO/GO 复合



(a) MAO/GO/SA 复合涂层不同不同醇水比下 Nyquist 图



(b) MAO/GO/SA 复合涂层等效电路图

图 9 不同醇水比下制备的 MAO/GO/SA 复合涂层的电化学阻抗谱及等效电路图

Fig.9 Electrochemical impedance spectra and equivalent circuit diagrams of MAO/GO/SA coating prepared at different alcohol to water ratios

涂层腐蚀电流密度提高了一个数量级。
为便于分析电化学阻抗谱,对 EIS 数据进行了等效电路拟合(见图 9b)。相应的拟合参数见表 2。随着醇水比的减小,MAO/GO/SA 复合涂层的 R_{ct} 值先增大后减小。当醇水比为 7 : 3 时,MAO/GO/SA 复合涂层的 R_{ct} 值达到了 $3.07\times10^6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$,比 AZ91D 镁合金基体高了 3 个数量级。这可能是因为当醇水比为 7 : 3 时,MAO/GO/SA 复合涂层具有超疏水性,使得腐蚀性离子难以穿透此涂层。结合 SEM 观察,醇水比为 7 : 3 下制备的复合涂层表面规整且致密,能够有效地阻挡腐蚀介质,达到隔绝腐蚀介质与基体直接接触的效果。

表 2 EIS 的拟合数据

Tab.2 Fitting data derived from EIS							
醇水比	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_c/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_c	$R_e/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_{dl}	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
无水	5.96	2.64×10^{-9}	0.89	1.25×10^5	7.67×10^{-10}	0.53	1.13×10^5
9 : 1	48.23	2.02×10^{-9}	0.77	1.28×10^4	1.23×10^{-8}	0.91	2.30×10^5
8 : 2	19.86	1.42×10^{-9}	0.89	9.90×10^3	1.42×10^{-10}	0.88	1.07×10^6
7 : 3	22.27	5.30×10^{-9}	0.94	1.12×10^5	1.38×10^{-9}	0.98	3.07×10^6
6 : 4	32.79	7.36×10^{-9}	0.88	5.32×10^3	3.42×10^{-9}	0.98	1.82×10^5

3 结 论

(1)采用微弧氧化、电沉积、自组装相结合方法,在镁合金 AZ91D 表面成功制备了 MAO/GO/SA 超疏水复合涂层,优化了电沉积电压和自组装溶液的醇水比等工艺参数。优化的工艺参数:电沉积电压为 4 V,自组装溶液的醇水比为 7 : 3。
(2)在沉积电压为 4 V 下,MAO/GO 复合涂层不仅能够很好地覆盖 MAO 层的微孔,涂层表面的褶皱结构均匀且突出排列。经电化学性能测试,MAO/GO 涂层的 R_{ct} 值达到 $4.41\times10^5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$,与 AZ91D 镁合金基体相比增大 2 个数量级。此外,复合涂层的腐蚀电流密度为 $3.88\times10^{-7}\text{ A/cm}^2$,与 AZ91D 镁合金基体相比降低了 2 个数量级,具有良好的耐腐蚀性。
(3)在最佳醇水比 7 : 3 下,MAO/GO/SA 复合涂层生长比较规整,并且能够形成连续的致密涂层,而且涂层表面达到了超疏水,接触角为 157.38°。经电化学性能测试,MAO/GO/SA 复合涂层的 R_{ct} 值达到 $3.07\times10^6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$,与 AZ91D 镁合金基体相比增大 3 个数量级。此外,复合涂层的腐蚀电流密度为 $3.02\times10^{-8}\text{ A/cm}^2$,与 AZ91D 镁合金基体相比降低了 3 个数量级,具有优异的耐腐蚀性。

参 考 文 献

[1] FENG B, YAN C J, FENG X W, et al. A novel approach to improve corrosion resistance of Mg alloy by co-extrusion[J]. Materi-

- als Research Express, 2020, 7(10): 106 511.
- [2] ZHANG S Y, LI Q, CHEN B, et al. Preparation and corrosion resistance studies of nanometric sol-gel-based CeO_2 film with a chromium-free pretreatment on AZ91D magnesium alloy[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(3): 870-877.
- [3] MAQSOOD M F, RAZA M A, GHOURI F A, et al. Corrosion study of graphene oxide coatings on AZ31B magnesium alloy[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2020, 17(5): 1 321-1 329.
- [4] IKHE A B, KALE A B, JEONG J, et al. Perfluorinated polysiloxane hybridized with graphene oxide for corrosion inhibition of AZ31 magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2016, 109: 238-245.
- [5] WANG Y, GU Z P, LIU J, et al. An organic/inorganic composite multi-layer coating to improve the corrosion resistance of AZ31B Mg alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 360: 276-284.
- [6] SUN M, YEROKHIN A, BYCHKOVA M Y, et al. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2016, 111: 753-769.
- [7] 韩婷婷, 龙威, 周小平. AZ31B 镁合金表面 $\text{Al-80Mg}_3\text{Sb}_2$ 涂层的腐蚀磨损性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37(12): 1 370-1 373.
- [8] MINGO B, GUO Y, NĚMCOVA A, et al. Incorporation of halloysite nanotubes into forsterite surface layer during plasma electrolytic oxidation of AM50 Mg alloy[J]. Electrochimica Acta, 2019, 299: 772-788.
- [9] 曾永香, 贺瑞, 裴锡波, 等. 电沉积制备氧化石墨烯-羟基磷灰石复合涂层[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(3): 727-731.
- [10] 王志英, 张海静, 张佩影, 等. 表面沉积化镁合金基底上超疏水聚偏氟乙烯微孔膜的制备与性能[J]. 化工进展, 2020, 39(8): 3 177-3 182.
- [11] YANG W, XU D P, WANG J L, et al. Microstructure and corrosion resistance of micro arc oxidation plus electrostatic powder spraying composite coating on magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2018, 136: 174-179.
- [12] LI C Y, FAN X L, CUI L Y, et al. Corrosion resistance and electrical conductivity of a nano ATO-doped MAO/methyltrimethoxysilane composite coating on magnesium alloy AZ31[J]. Corrosion Science, 2020, 168: 108 570.
- [13] WANG C F, HUANG Y C, LI J L, et al. Preparation of superhydrophobic Li-Al-Ala LDH/SA film with enhanced corrosion resistance and mechanical stability on AZ91D Mg alloy[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(31): 14 780-14 798.
- [14] ZHAO J M, XIE X, ZHANG C. Effect of the graphene oxide additive on the corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coating of the AZ31 magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2017, 114: 146-155.
- [15] CHU J H, TONG L B, WEN M, et al. Graphene oxide film as a protective barrier for Mg alloy: Worse or better is dependent on a chemical reduction process[J]. Carbon, 2019, 145: 389-400.
- [16] ASKARNIA R, FARDI S R, SOBHANI M, et al. Effect of graphene oxide on properties of AZ91 magnesium alloys coating developed by micro-arc oxidation process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 892: 162 106.
- [17] LI Q, YAN Y, GAO H. Improving the corrosion resistance and osteogenic differentiation of ZK60 magnesium alloys by hydroxyapatite/graphene/graphene oxide composite coating[J]. Ceramics International, 2022, 48(11): 16 131-16 141.
- [18] HE W T, ZHU L Q, CHEN H N, et al. Electrophoretic deposition of graphene oxide as a corrosion inhibitor for sintered NdFeB [J]. Applied Surface Science, 2013, 279: 416-423.
- [19] NAZEER A A, AL-HETLANI E, AMIN M O, et al. A poly(butyl methacrylate)/graphene oxide/ TiO_2 nanocomposite coating with superior corrosion protection for AZ31 alloy in chloride solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 485-498.
- [20] ZHANG Y, WANG J P, ZHANG Z, et al. Silane-modified graphene oxide composite as a promising corrosion-inhibiting film for magnesium alloy AZ31 [J]. Frontiers in Materials, 2021 (8): 737 792.
- [21] WANG D, MA C, LIU J Y, et al. Corrosion resistance and anti-soiling performance of MAO/GO/SA superhydrophobic composite on Mg alloy[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2023,30(6): 1 128-1 139.
- [22] 田一清, 杨晓禹, 毛红奎, 等. 高稀土镁合金微弧氧化电解液工艺研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39(2): 213-216.
- [23] 安景花, 齐玉明, 彭振军, 等. AZ31 镁合金表面含纳米 SiC 氟化镁膜层的制备及耐腐蚀性能[J]. 中国表面工程, 2020, 33(1): 24-33.
- [24] SHANG W, WU F, WANG Y, et al. Corrosion resistance of micro-arc oxidation/graphene oxide composite coatings on magnesium alloys[J]. ACS Omega, 2020, 5(13): 7 262-7 270.
- [25] KUANG J, BA Z X, LI Z Z, et al. The study on corrosion resistance of superhydrophobic coatings onmagnesium[J]. Applied Surface Science, 2020, 501: 144 137.
- [26] ZHANG M, CAI S, ZHANG F, et al. Preparation and corrosion resistance of magnesium phytic acid/hydroxyapatite composite coatings on biodegradable AZ31 magnesium alloy[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2017, 28(6): 82-89.

(编辑:张正贺)

欢迎关注
“特种铸造”
微信公众号



- | | | |
|--------|---------|--------|
| ● 微官网 | ● 行业动态 | ● 联系我们 |
| ● 微商城 | ● 铸造前沿 | ● 免费推广 |
| ● 本刊会议 | ● 经典案例 | ● 铸造职场 |
| ● 收录动态 | ● 铸造学堂 | ● 产品库 |
| ● 稿件系统 | ● 专利与发明 | ● 企业库 |