

# 镁合金表面自清洁、自修复防护膜研究

刘雷, 张新芳, 雷惊雷, 李凌杰, 潘复生

(重庆大学, 重庆 400044)

**摘要:** **目的** 在镁合金表面制备具有自清洁、自修复功能的防护膜, 实现镁合金的智能防护。**方法** 采用提拉法在 AZ61 镁合金表面制备含有 pH 敏感型“核/壳”纳米结构缓蚀剂的无机-有机杂化硅膜, 该膜层具有自清洁、自修复功能。利用扫描电子显微镜 (SEM) 表征膜层表面形貌, 利用接触角测量仪 (CA) 表征膜层的润湿性和粘附性, 利用粉笔灰模拟测试膜层的自清洁功能, 利用电化学工作站测试膜层的防护性能, 并结合分光光度计对缓蚀剂释放浓度的检测来评价膜层的自修复功能。**结果** 制备的膜层中含有大量 pH 敏感型“核/壳”纳米结构缓蚀剂, 且表面粗糙。水在膜层表面的静态接触角高达  $156.7^\circ$ , 而滚动角只有  $5^\circ$ , 表明膜层具有超疏水、低粘附特性, 这样水滴滚落到膜层表面时, 能够带走膜层表面的污染物, 从而实现自清洁功能。开路电位及分光光度计测试表明, 溶液 pH 的变化引起膜层中缓蚀剂释放, 从而使膜层实现自修复。极化曲线测试结果表明, 含有“核/壳”纳米结构缓蚀剂的膜层样品的腐蚀电流密度比镁合金基底样品小了接近 2 个数量级, 其缓蚀效率可达 99.36%。电化学阻抗谱 (EIS) 测试结果显示, 含有“核/壳”纳米结构缓蚀剂的膜层阻值高达  $85105 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 且具有较持久的自修复防护能力。**结论** 成功制备了含有 pH 敏感型“核/壳”纳米结构缓蚀剂的无机-有机杂化硅膜, 该膜层具有自清洁、自修复功能以及优异的防护性能。

**关键词:** 镁合金; 腐蚀; 缓蚀剂; 自清洁; 自修复; 防护

**中图分类号:** TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)03-0027-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.03.004

## Self-cleaning and Self-healing Protective Coating on Magnesium Alloy

LIU Lei, ZHANG Xin-fang, LEI Jing-lei, LI Ling-jie, PAN Fu-sheng

(Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**ABSTRACT:** The work aims to realize the intelligent protection for magnesium alloy by preparing the coating with the self-cleaning and self-healing properties on the surface. The inorganic-organic hybrid silicon coating containing pH-sensitive "core/shell" nanostructure inhibitors was prepared on the AZ61 magnesium alloy surface by dip-coating method. The obtained coating had self-cleaning and self-healing properties. The surface morphology of the coating was observed by scanning electron microscopy (SEM). The wettability and adhesion to water were evaluated by contact angle measuring instrument (CA). The

收稿日期: 2018-11-25; 修订日期: 2019-02-17

**Received:** 2018-11-25; **Revised:** 2019-02-17

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (21573028, 21773019); 重庆市杰出青年科学基金项目 (cstc2014jcyjqq100004); 重庆市研究生科研创新项目 (CYB18044)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (21573028, 21773019), the Project for Distinguished Young Scholars in Chongqing (cstc2014jcyjqq100004) and the Graduate Research and Innovation Foundation of Chongqing (CYB18044)

**作者简介:** 刘雷 (1989—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为表面工程。

**Biography:** LIU Lei (1989—), Male, Doctor, Research focus: surface engineering.

**通讯作者:** 李凌杰 (1974—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。邮箱: ljli@cqu.edu.cn

**Corresponding author:** LI Ling-jie (1974—), Female, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and protection of materials. E-mail: ljli@cqu.edu.cn

chalk ashes were used to simulate the self-cleaning property of the coating. The corrosion protection performance of the coating was analyzed by the electrochemical workstation, and the spectrophotometer was used to evaluate the self-healing property of the coating by measuring the release concentration of the inhibitors. The as-prepared coating had the rough surface, which contained a large number of pH-sensitive "core/shell" nanostructure corrosion inhibitors. The coating surface had a high static water contact angle of  $156.7^\circ$  and low roll-off angle of  $5^\circ$ , which indicated that the coating had superhydrophobic and low adhesive characteristics, so that water droplets could take away the pollutants when rolling down to the surface, thus realizing the self-cleaning property. Open-circuit potential tests and spectrophotometer measurements showed that the change of solution pH led to the release of corrosion inhibitors, thus the coating could heal. From the results of polarization curves, the corrosion current density of the coating containing "core/shell" nanostructure inhibitors was nearly two orders of magnitude smaller than that of the substrate, and the corrosion inhibition efficiency could reach 99.36%. From the electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the resistance of the coating containing "core/shell" nanostructure inhibitors was as high as  $85\ 105\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ , which had long-term self-healing protection ability. The inorganic-organic hybrid silicon coating containing pH-sensitive "core/shell" nanostructure inhibitors has been successfully prepared and has self-cleaning, self-healing and excellent protective properties.

**KEY WORDS:** magnesium alloy; corrosion; inhibitor; self-cleaning; self-healing; protection

镁合金具有比强度高、导电导热性能好、切削加工性和热成形性好等优点,在汽车、航天、电子、化工、医学等行业具有广泛的应用前景<sup>[1-2]</sup>。但是,镁合金化学性质活泼,极易发生腐蚀,常需进行表面防护处理<sup>[3]</sup>。涂层防护是目前应用较广泛的防护手段之一,如化学转化膜<sup>[4]</sup>、阳极氧化膜<sup>[5]</sup>和有机涂层<sup>[6]</sup>等。虽然镁合金涂层已经能够基本满足耐蚀性要求<sup>[7]</sup>,但是在使用过程中,涂层可能会遭到划伤等机械性破坏,导致涂层不再具有防护能力。模仿自然界生物体自修复现象和原理,使涂层遭受损伤后进行自修复,则能够延长涂层使用寿命,实现长久防护<sup>[8]</sup>。将对金属腐蚀具有明显抑制作用的缓蚀剂添加到涂层中,可以在涂层遭受损伤后释放出内部的缓蚀剂,从而及时修复损伤,实现自修复功能,是改善涂层防护质量、延长涂层寿命的有效方法。目前添加缓蚀剂的涂层已有很多报道<sup>[9-11]</sup>,但都是以  $\text{Cr}^{6+}$  作为缓蚀剂填充在涂层中,由于  $\text{Cr}^{6+}$  会造成环境污染并有致癌作用<sup>[12]</sup>,已经被限制使用。另外,目前非  $\text{Cr}^{6+}$  作为缓蚀剂的涂层存在缓蚀剂释放不可控的问题,甚至没有发生腐蚀,缓蚀剂也会释放,因此涂层寿命很短,不能提供长久防护<sup>[13]</sup>。因此,开发一种智能响应自修复涂层十分重要,可以在涂层遭受损伤后自发响应,释放缓蚀剂,修复涂层的损伤部位。

同时,一些镁合金的应用场合较为恶劣,会有雨水及尘土大量沉积,如果不能及时清洁除去,则混有尘土的雨水会成为腐蚀性很强的介质,对镁合金构件进行腐蚀破坏而引发事故。自清洁表面由于其表面的污染物或灰尘能在雨水等外力作用下自动脱落,因而可以有效防止雨水及尘土大量沉积对镁合金造成的腐蚀破坏<sup>[14-21]</sup>。如果能使镁合金智能响应自修复涂层同时具有自清洁功能,则该涂层必将具有更好的服役质量和更长久的使用寿命。

本文以 AZ61 镁合金为目标防护金属,采用提拉

法制备了无机-有机杂化膜层,并将 pH 敏感型“核/壳”纳米结构缓蚀剂引入到杂化膜层中,制备了具有自清洁、自修复功能的智能防护膜层。

## 1 试验

### 1.1 膜层制备

镁合金基底预处理:面积为  $1.0\ \text{cm}^2$ 、厚度为  $0.5\ \text{cm}$  的圆形 AZ61 镁合金工件,依次用 400#、600#、800#、1200# 无锡金相砂纸打磨至光亮,然后用纯水冲洗干净,在无水乙醇中超声清洗  $5\ \text{min}$  (额定功率的 60%),取出后用超纯水冲洗干净,冷风吹干,备用。

pH 敏感型“核/壳”纳米结构缓蚀剂的制备:将  $0.4\ \text{g}$  对苯乙烯磺酸钠和  $0.1\ \text{g}$  碳酸氢钠溶解在  $180\ \text{mL}$  纯水中,在剧烈搅拌下加热到  $75\ ^\circ\text{C}$ ,然后加入  $20\ \text{mL}$  苯乙烯 (PS) 搅拌  $1\ \text{h}$ ,接着通入氮气,确保空气完全排除后加入  $2.7\ \text{g}$  硅酸钠 (SS) 和  $0.1\ \text{g}$  过硫酸钾,氮气氛围中搅拌  $24\ \text{h}$ ,冷却后加入  $8\ \text{mL}$  聚乙烯亚胺 (PEI) 水溶液 ( $0.05\ \text{g/mL}$ ,  $\text{pH}=5$ ),即可形成核为 PS-SS (其中 SS 为缓蚀剂)、壳为 pH 敏感型高分子材料 PEI 的“核/壳”纳米结构缓蚀剂分散液,干燥后得到相应粉末,简称为 PS-SS/PEI。

膜层的制备:称取  $0.3\ \text{g}$  PS-SS/PEI 粉末于烧杯中,加入  $10\ \text{mL}$  无水乙醇,超声处理使其均匀分散,再加入  $2.6\ \text{mL}$  正硅酸乙酯和  $1.0\ \text{mL}$  硅烷偶联剂,摇匀后放入  $25\ ^\circ\text{C}$  水浴锅中静置  $3\ \text{h}$ 。将预处理后的镁合金工件浸入上述溶液中  $1\ \text{min}$ ,取出后,在空气中干燥  $1\ \text{min}$ ,再重新浸入溶液中,重复此过程直到得到合适厚度的膜层,最后在室温下自然干燥  $24\ \text{h}$  即得相应膜层,简称为 HC@PS-SS/PEI。直接添加缓蚀剂硅酸钠 SS 的膜层对照样,简称为 HC@SS。不加任何缓蚀剂的膜层对照样,简称为 HC。

1.2 膜层表征

利用德国蔡司 LIBRA 200 型高分辨率透射电子显微镜 (TEM) 观察 PS-SS/PEI “核/壳” 纳米结构。利用日本电子株式会社 JSM-7800F 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察膜层表面形貌。利用北京普析公司 TU-1810 型紫外-可见分光光度计检测膜层中缓蚀剂的释放。利用德国 Dataphysics 公司 OCA20 型接触角测量仪表征膜层表面润湿性和粘附性。自清洁功能测试是将粉笔灰模拟污染物均匀地撒在膜层样品表面, 然后将水滴逐滴滴在样品表面, 直至粉笔灰被完全带走, 用数码相机记录整个过程。

利用瑞士万通公司 Autolab PGSTAT302N 型电化学工作站测试膜层的自修复防护性能: 采用三电极体系, 其中不同的 AZ61 镁合金试样 (工作面积均为  $1.0\text{ cm}^2$ ) 作为工作电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 铂电极 ( $3\text{ cm}\times 3\text{ cm}$ ) 作为对电极, 电解液为 3.5%NaCl 溶液, 测试温度为  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。开路电位测试持续 24 h。极化曲线测试前先进行开路电位扫描至电压稳定, 扫描速率为  $0.5\text{ mV/s}$ 。电化学阻抗谱 (EIS) 测试频率范围为  $10^{-2}\sim 10^5\text{ Hz}$ , 所加的交流信号幅值为  $\pm 5\text{ mV}$ , 采用仪器自带的软件对阻抗谱进行拟合。

2 结果及分析

2.1 硅酸钠的缓蚀作用

图 1 为 AZ61 镁合金样品在含有不同浓度硅酸钠的 3.5%NaCl 溶液中测得的极化曲线, 结果显示, 相对于空白 AZ61 镁合金而言, 添加硅酸钠的镁合金样品腐蚀电位明显正移, 腐蚀电流密度减小。由表 1 可知, 当硅酸钠浓度增加到  $0.05\text{ mol/L}$  时, 腐蚀电流密度减小为  $3.78\times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$ , 比空白镁合金样品降低了约 2 个数量级, 缓蚀效率可达 98.15%。

2.2 形貌表征

图 2a 为纳米结构缓蚀剂的 TEM 图, 图中可以看

到明显的核壳分界线, PS-SS/PEI 纳米结构缓蚀剂为粒径分布均匀的球状结构, 直径大约在  $150\text{ nm}$ , 壳厚大约为  $20\sim 30\text{ nm}$ , 说明合成的 PS-SS/PEI 纳米结构缓蚀剂为 “核/壳” 结构。图 2b、c 分别为 HC 和 HC@PS-SS/PEI 样品的表面形貌。由图 2b 可见, HC 表面致密平整, 说明 HC 膜层完整均匀地覆盖在镁合金基底上。图 2c 显示, HC@PS-SS/PEI 膜层中含有大量的球状 “核/壳” 纳米结构缓蚀剂, 这些球状缓蚀剂紧密堆积, 致使膜层表面较粗糙。

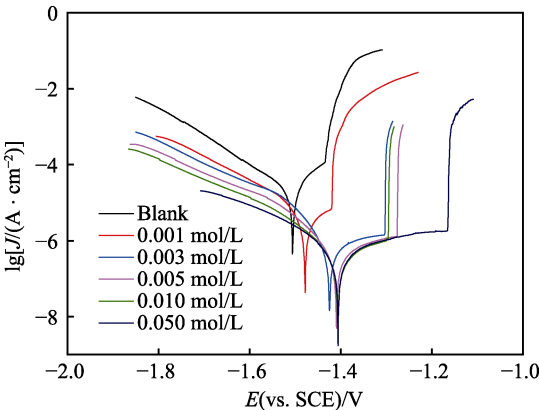


图 1 AZ61 镁合金在未添加和添加不同浓度硅酸钠的 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of AZ61 Mg in 3.5wt% NaCl solution without and with sodium silicate at different concentrations

表 1 解析图 1 极化曲线所得电化学参数  
Tab.1 Electrochemical parameters derived from polarization curves shown in Fig.1

$C_{ss}$ $/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}$ (vs. SCE)/V	$b_c$ $/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$J_{\text{corr}}$ $/(\times 10^{-5}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$
Blank	-1.506	142.0	2.04	
0.001	-1.478	158.5	0.681	66.62
0.003	-1.425	100.9	0.131	93.58
0.005	-1.409	101.2	0.0532	97.39
0.01	-1.406	105.0	0.0439	97.85
0.05	-1.390	108.8	0.0378	98.15

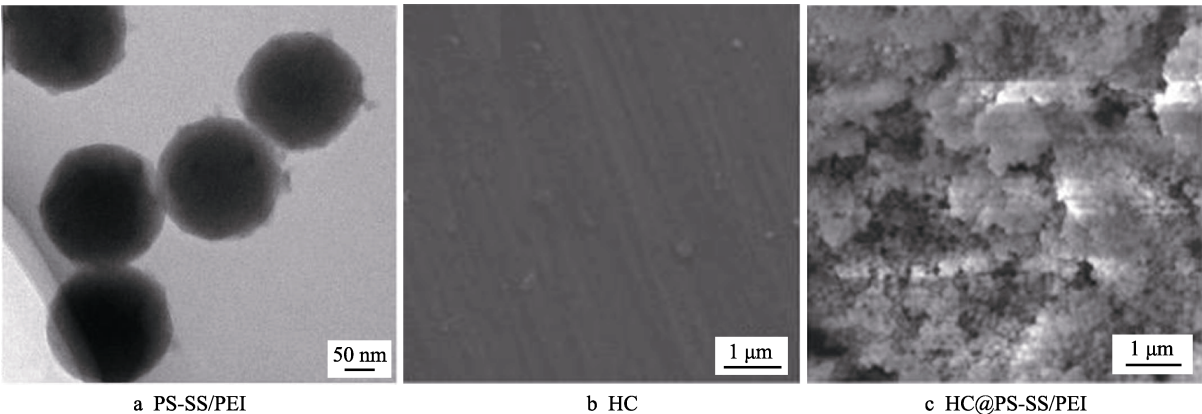


图 2 “核/壳” 纳米结构缓蚀剂 TEM 图以及 HC 和 HC@PS-SS/PEI 样品表面 FESEM 图

Fig.2 TEM images of the core-shell nanostructured corrosion inhibitor and FESEM images of HC and HC@PS-SS/PEI samples

## 2.3 膜层的润湿性和自清洁性能

图3为镁合金基底、HC、HC@SS和HC@PS-SS/PEI样品表面的润湿性测试结果,可以看出,与镁合金基底相比,三种膜层样品的接触角均有所增大。其中,HC@PS-SS/PEI样品表面的水接触角高达 $156.7^\circ$ ,呈超疏水性。适当的微观结构使表面具有足够的微观粗糙度,其与低表面能共同作用,有利于表面达到超疏水<sup>[22-23]</sup>。HC@PS-SS/PEI膜层中含有大量球状的“核/壳”纳米结构缓蚀剂,样品表面具有较大的微观粗糙度,并且PS-SS/PEI“核/壳”纳米结构缓蚀剂的壳层中含有大量的烷烃基团,而有机烷烃基

团可极大降低表面能。因此HC@PS-SS/PEI样品具有超疏水性质。超疏水膜层可最大限度地减小腐蚀介质与金属基底之间的接触,有助于增加样品的耐蚀性能。此外,HC@PS-SS/PEI样品表面还呈现低粘附性,体积为 $4\text{ }\mu\text{L}$ 的水滴在其表面的滚动角约为 $5^\circ$ ,测试结果如图4所示。一般来说,超疏水、低粘附的表面具有自清洁功能,因此测试了HC@PS-SS/PEI膜层样品的自清洁功能,如图5所示。以粉笔灰作为污染物,均匀地撒在样品表面,然后滴水,当水滴从表面滚落时,可带走表面的粉笔灰,表面没有任何残留,从而达到自清洁的目的。

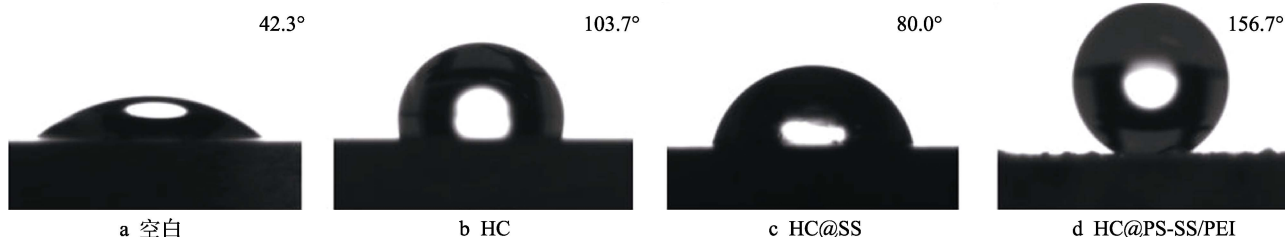


图3 不同样品表面的润湿性  
Fig.3 Wettability on different sample surfaces

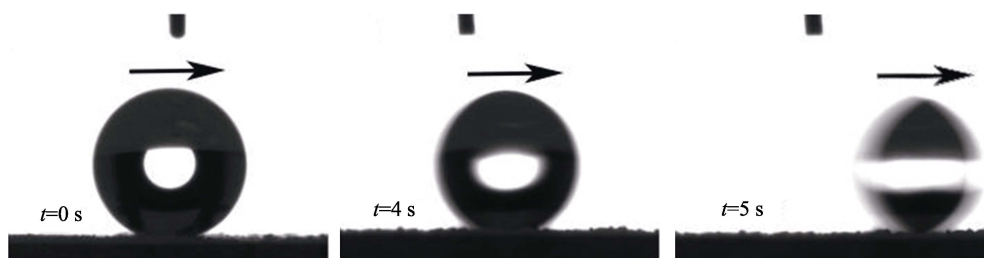


图4 水滴( $4\text{ }\mu\text{L}$ )在HC@PS-SS/PEI样品表面滚动过程  
Fig.4 Rolling process of a  $4\text{ }\mu\text{L}$  water droplet on the HC@PS-SS/PEI coating

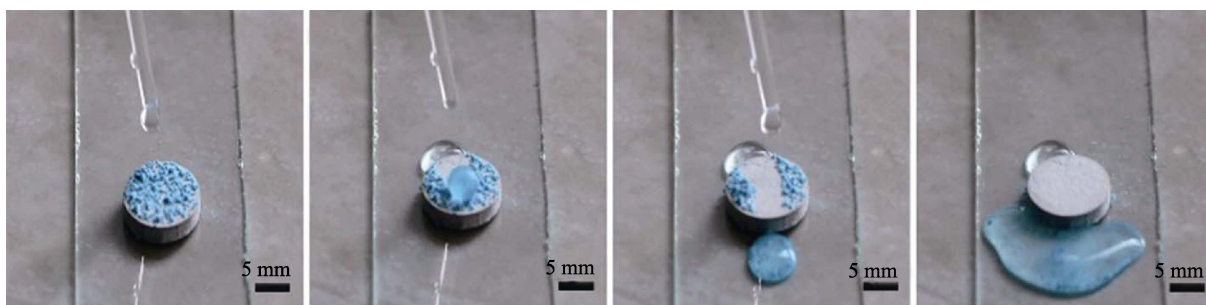


图5 HC@PS-SS/PEI样品表面自清洁功能  
Fig.5 Self-cleaning behavior of HC@PS-SS/PEI coating

## 2.4 膜层的自修复功能和防护性能

图6为HC@PS-SS/PEI膜层划伤后在3.5%NaCl介质中的开路电位随时间的变化曲线。图7为划伤膜层于不同时间释放的缓蚀剂硅酸钠的吸收光谱及对应浓度。综合图6和图7测试结果可以得出,开路电位随浸泡时间出现不同幅度的波动,说明膜层受到腐蚀介质的侵入,电位处于不稳定状态。在浸泡初期,

介质pH基本没有变化,此时膜层中缓蚀剂的释放量较少,不能及时抑制腐蚀介质对划伤位置的腐蚀。随浸泡时间的增加,2 h后测得介质的pH值升高到约9.5,开路电位逐渐变负,这是由于镁合金基体发生电化学腐蚀反应,产生 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{OH}^-$ 。此时,PS-SS/PEI“核/壳”纳米结构缓蚀剂的pH敏感型外壳响应介质pH值的变化,释放作为“核”的缓蚀剂硅酸钠,硅酸钠在介质中水解成含 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团的化合物,与



镁合金基体表面的  $\text{Mg—OH}$  基团发生脱水反应形成稳定的  $\text{Si—O—Mg}$  键，并通过分子间的交联作用，最终在镁合金表面形成一层致密的防护膜，抑制膜层的进一步破坏。9 h 后，介质的 pH 值开始下降，11 h 后介质的 pH 值降到约 7.5，开路电位开始增大，直到稳定在  $-1.57\text{ V}$  左右，说明此时划伤处已经被完全修复，膜层中缓蚀剂也不再释放，由此可见  $\text{HC@PS-SS/PEI}$  膜层可以实现智能自修复。

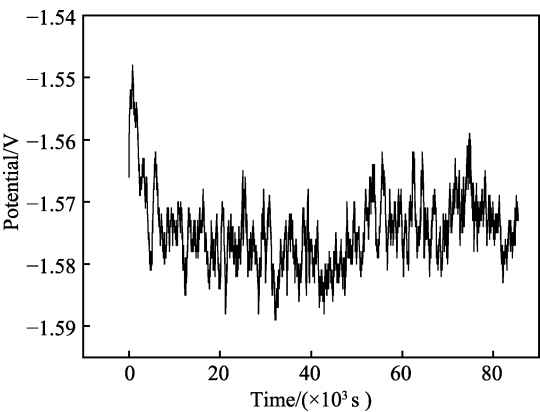


图 6  $\text{HC@PS-SS/PEI}$  膜层划伤后在 3.5%NaCl 介质中的开路电位随时间的变化  
Fig.6 Open circuit potential vs. immersion time of the scratched  $\text{HC@PS-SS/PEI}$  coating in 3.5%NaCl

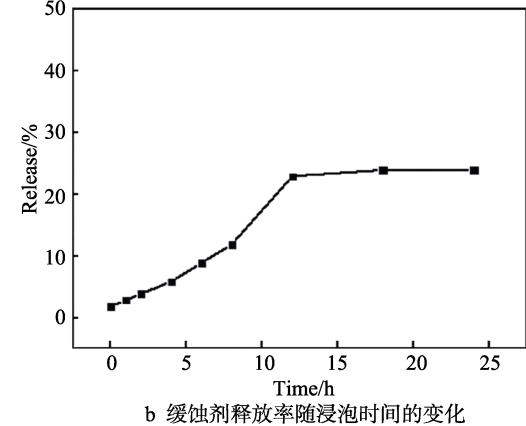
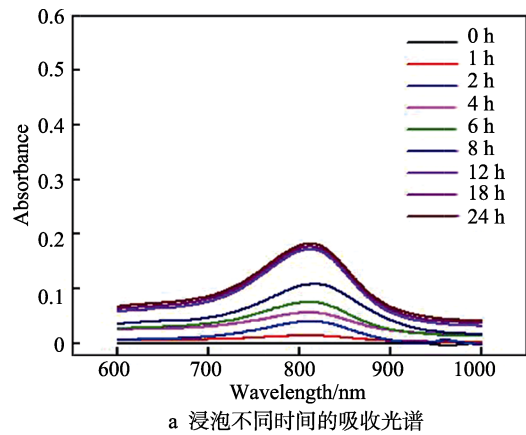


图 7  $\text{HC@PS-SS/PEI}$  膜层划伤后的吸收光谱和缓蚀剂释放率随浸泡时间的变化  
Fig.7 Evolution of absorption spectrum (a) and inhibitor release rate (b) of  $\text{HC@PS-SS/PEI}$  coating with soak period

图 8 为镁合金基底(Blank)、HC 和  $\text{HC@PS-SS/PEI}$  样品在 3.5%NaCl 腐蚀介质中的极化曲线。分析可得到腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ )、阴极 Tafel 斜率 ( $b_c$ ) 和腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ ) 等参数，如表 2 所示。通常认为，腐蚀电流密度能够反映腐蚀速率的大小，腐蚀电流密度越小，腐蚀速率越小，样品的耐腐蚀性越好<sup>[24,25]</sup>。可以看出， $\text{HC@PS-SS/PEI}$  样品的腐蚀电流密度比镁合金基底小了接近 2 个数量级，比 HC 样品小了超过 1 个数量级，表明  $\text{HC@PS-SS/PEI}$  膜层可以对镁合金基底提供优异的防护能力。

进一步，根据缓蚀效率的计算公式(式 1)，可计算得出  $\text{HC@PS-SS/PEI}$  膜层的缓蚀效率高达 99.36%，远高于 HC 膜层的缓蚀效率 (68.28%)，进一步证实了  $\text{HC@PS-SS/PEI}$  样品的优异耐蚀性能。

$$\eta = \frac{J_{\text{corr}} - J'_{\text{corr}}}{J_{\text{corr}}} \times 100\%$$

( 1 )

式中： $J_{\text{corr}}$  和  $J'_{\text{corr}}$  分别为镁合金基底和膜层样品的腐蚀电流密度。

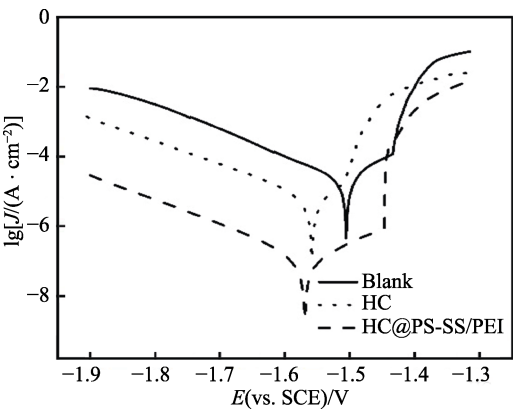


图 8 不同镁合金样品在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线  
Fig.8 Polarization curves for different magnesium alloy samples in 3.5% NaCl solution

表 2 解析图 8 极化曲线所得的电化学参数

Tab.2 Electrochemical parameters derived from polarization curves shown in Fig.8

Samples	$E_{\text{corr}}$ (vs. SCE)/V	$b_c$ (mV·dec <sup>-1</sup> )	$J_{\text{corr}}$ (A·cm <sup>-2</sup> )	$\eta/\%$
Blank	-1.506	142	$2.04 \times 10^{-5}$	
HC	-1.558	134	$6.47 \times 10^{-6}$	68.28
$\text{HC@PS-SS/PEI}$	-1.569	125	$1.30 \times 10^{-7}$	99.36

图 9a 为镁合金基底 (Blank)、HC 和  $\text{HC@PS-SS/PEI}$  样品在 3.5%NaCl 腐蚀介质中的电化学阻抗谱。对应的等效电路如图 9b 所示，其中  $R_s$  为溶液电阻， $R_t$  为电荷转移电阻， $C_{dl}$  为双电层电容， $R_c$  为膜层电阻， $\text{CPE}_c$  为膜层电容的常相位角元件，解析结果列于表 3 中。通常认为，阻抗值的大小可以反映电解质的扩散难易程度，阻抗值越大，表明电解质越难扩散，则膜层的耐蚀性能就越好<sup>[26]</sup>。可以看出，相较于镁合金基底样品，HC 样品和  $\text{HC@PS-SS/PEI}$

样品的  $R_t$  值明显增大, 表明膜层的存在可以有效增强镁合金的耐腐蚀性能。HC@PS-SS/PEI 样品的  $R_c$  值高达  $85\ 105\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 远大于 HC 样品的  $R_c$  值 ( $7484\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), 充分证实了 HC@PS-SS/PEI 膜层优异的防护性能。

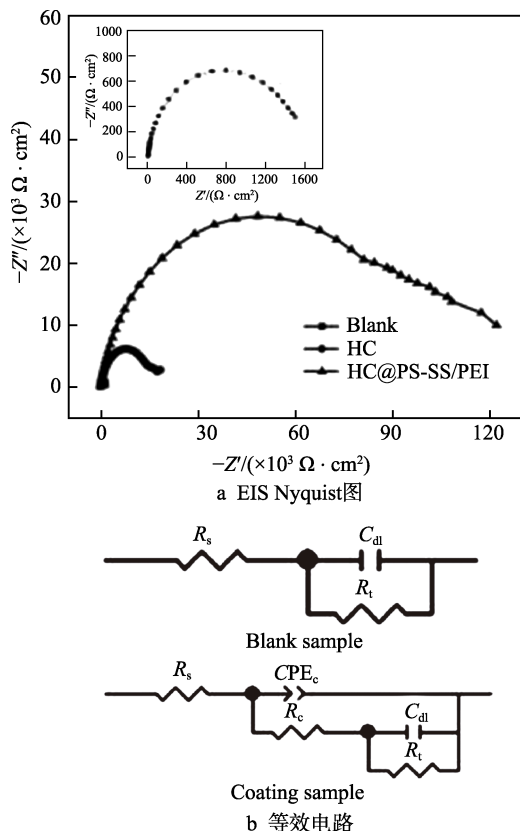


图 9 不同镁合金试样在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱和相应的等效电路图

Fig.9 EIS Nyquist diagrams (a) for different samples in 3.5% NaCl corrosive medium and equivalent circuits used for fitting EIS experimental data (b)

表 3 解析图 9 电化学阻抗谱所得的各参数值

Tab.3 Electrochemical parameters derived from EIS Nyquist diagrams shown in Fig.9

Samples	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_c/(\times 10^6 \text{ s}^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	$n$	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_c/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$
Blank	5.70					1514	0.46
HC	9.07	7.92	0.83	7484	4.62	3630	1.55
HC@PS-SS/PEI	6.91	5.02	0.59	85105	3.15	24302	2.02

表 4 解析图 10 电化学阻抗谱所得的各参数值

Tab.4 Electrochemical parameters derived from EIS Nyquist diagrams shown in Fig.10

Immersion time/h	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_c/(\times 10^6 \text{ s}^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	$n$	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_c/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$
1	12.52	0.74	0.76	69 463	0.30	30 692	2.06
2	9.67	4.60	0.70	32 982	2.00	18 470	1.08
3	9.56	10.1	0.61	30 361	3.60	9161	2.62
4	8.45	10.3	0.55	34 608	3.57	12 811	2.36
5	8.78	11.2	0.68	45 367	4.65	11 674	1.34
6	8.08	12.3	0.54	90 902	5.48	22 052	1.41

为进一步考察 HC@PS-SS/PEI 膜层的稳定性和耐久性, 测试了样品在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱, 如图 10 所示。相应的等效电路如图 9b 所示, 各参数物理意义同前, 解析结果列于表 4 中。可以看出, 浸泡 1 h 后的膜层电阻仍然很大, 说明膜层对镁合金基底具有很好的防护作用。随浸泡时间的延长, 由于  $\text{Cl}^-$  的侵入, HC@PS-SS/PEI 样品的  $R_t$  和  $R_c$  不断减小, 说明膜层遭到破坏。但是浸泡 5 h 后, 膜层的  $R_t$  和  $R_c$  又逐渐增大, 这是由于膜层破坏后引起周围介质 pH 增大, 膜层中的“核/壳”纳米结构缓蚀剂的“壳”材料响应介质 pH 值的变化, 释放作为“核”的缓蚀剂硅酸钠, 对破坏处进行修复, 从而抑制膜层的进一步破坏。浸泡 6 h 后, 膜层的  $R_t$  和  $R_c$  基本恢复到初始水平, 说明膜层完全实现了修复。由此可见, 这种膜层能够实现对镁合金长久的智能防护。

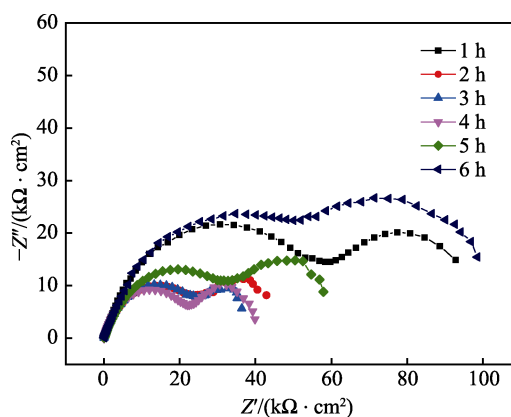


图 10 HC@PS-SS/PEI 样品在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱

Fig.10 EIS Nyquist diagrams of HC@PS-SS/PEI sample immersed in 3.5wt % NaCl solution for different time

### 3 结论

1) 采用提拉法在 AZ61 镁合金表面成功制备了含有 pH 敏感型“核/壳”纳米结构缓蚀剂的无机-有机杂化硅膜。

2) 制备的膜层具有超疏水、低粘附特性, 由此赋予镁合金表面自清洁功能。

3) 膜层中的“核/壳”纳米结构缓蚀剂可以灵敏响应膜层破坏引起的周围介质 pH 增大, 释放作为“核”的缓蚀剂硅酸钠, 修复膜层, 从而实现膜层的自修复及持久防护。

#### 参考文献:

- [1] GUPTA M, WANG W L E. Magnesium-based nanocomposites: Lightweight materials of the future[J]. *Materials characterization*, 2015, 105: 30-46.
- [2] 孟树昆. 中国镁工业进展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.  
MENG Shu-kun. Progress of magnesium industry in China[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [3] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.  
SONG Guang-ling. Corrosion and protection of magnesium alloys[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [4] 李玲莉, 杨雨云, 赵刚, 等. 镁合金表面钇盐化学转化膜的制备与表征[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2012, 33(12): 1553-1558.  
LI Ling-li, YANG Yu-yun, ZHAO Gang, et al. Preparation and characterization of yttrium-based chemical conversion coating for magnesium alloys[J]. *Journal of Harbin Engineering University*, 2012, 33(12): 1553-1558.
- [5] WANG Xi-mei, ZHU Li-qun, LI Wei-ping, et al. Effects of half-wave and full-wave power source on the anodic oxidation process on AZ91D magnesium alloy[J]. *Applied surface science*, 2009, 255(11): 5721-5728.
- [6] TRUONG V T, LAI P K, MOORE B T, et al. Corrosion protection of magnesium by electroactive polypyrrole/paint coatings[J]. *Synthetic metals*, 2000, 110(1): 7-15.
- [7] GHALI E, DIETZEL W, KAINER K U. General and localized corrosion of magnesium alloys: A critical review[J]. *Journal of materials engineering and performance*, 2013, 22(10): 2875-2891.
- [8] KESSLER M R, SOTTOS N R, WHITE S R. Self-healing structural composite materials[J]. *Composites part A: Applied science and manufacturing*, 2003, 34(8): 743-753.
- [9] ZHANG X, VANDENBOS C, SLOOF W G, et al. Comparison of the morphology and corrosion performance of Cr(VI)- and Cr(III)-based conversion coatings on zinc[J]. *Surface & coatings technology*, 2005, 199(1): 92-104.
- [10] LIN X, EJII A, GENRALD F, et al. Storage and release of soluble hexavalent chromium from chromate conversion coatings equilibrium aspects of Cr[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2000, 147: 2556-2562.
- [11] SHARMA A K. Chromate conversion coatings for magnesium lithium alloys[J]. *Metal finishing*, 1989, 87(2): 72-74.
- [12] OBRIEN P, KORTENKAMP A. The chemistry underlying chromate toxicity[J]. *Transition metal chemistry*, 1995, 20(6): 636-642.
- [13] SINKO J. Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings[J]. *Progress in organic coatings*, 2001, 42(3-4): 267-282.
- [14] LI Ling-jie, HE Jian-xin, LEI Jing-lei, et al. Anticorrosive superhydrophobic AZ61 Mg surface with peony-like microstructures[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 75: 240-247.
- [15] LIU Qin, CHEN De-xin, KANG Zhi-xin. One-step electrodeposition process to fabricate corrosion-resistant superhydrophobic surface on magnesium alloy[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(3): 1859-1867.
- [16] JIA Jing, FAN Jian-feng, XU Bing-she, et al. Microstructure and properties of the super-hydrophobic films fabricated on magnesium alloys[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2013, 554: 142-146.
- [17] LIU Lei, LEI Jing-lei, LI Ling-jie, et al. Robust rare-earth-containing superhydrophobic coatings for strong protection of magnesium and aluminum alloys[J]. *Advanced materials interfaces*, 2018, 5(16): 1800213.
- [18] ZHANG Jun-yi, KANG Zhi-xin. Effect of different liquid-solid contact models on the corrosion resistance of superhydrophobic magnesium surfaces[J]. *Corrosion science*, 2014, 87: 452-459.
- [19] FENG Li-bang, ZHU Ya-li, WANG Jing, et al. One-step hydrothermal process to fabricate superhydrophobic surface on magnesium alloy with enhanced corrosion resistance and self-cleaning performance[J]. *Applied surface science*, 2017, 422: 566-573.
- [20] LI Wei, KANG Zhi-xin. Fabrication of corrosion resistant superhydrophobic surface with self-cleaning property on magnesium alloy and its mechanical stability[J]. *Surface and coatings technology*, 2014, 253: 205-213.
- [21] SHE Zu-xin, LI Qing, WANG Zhong-wei. Researching the fabrication of anticorrosion superhydrophobic surface on magnesium alloy and its mechanical stability and durability[J]. *Chemical engineering journal*, 2013, 228: 415-424.
- [22] LI Ling-xiao, LI Bu-cheng, DONG Jie, et al. Roles of silanes and silicones in forming superhydrophobic and superoleophobic materials[J]. *Journal of materials chemistry*, 2016, 4: 13677-13725.
- [23] XU Chun-ling, FANG Liang, HUANG Qiu-liu, et al. Preparation and surface wettability of TiO<sub>2</sub> nanorod films modified with triethoxyoctylsilane[J]. *Thin solid films*, 2013, 531: 255-260.
- [24] LI Ling-jie, ZHANG Yue-zhong, LEI Jing-lei, et al. A facile approach to fabricate superhydrophobic Zn surface and its effect on corrosion resistance[J]. *Corrosion science*, 2014, 85: 174-182.
- [25] 郑兴睿, 刘成, 于晓华, 等. 无铬复合钝化膜的微观组织结构及耐腐蚀性能[J]. 表面技术, 2018, 47(8): 197-203.  
ZHENG Xing-rui, LIU Cheng, YU Xiao-hua, et al. Microstructure and corrosion resistance of chromium-free composite passive film[J]. *Surface technology*, 2018, 47(8): 197-203.
- [26] MICHAELIDIS N, STERGIOUDI F, MALIARIS G, et al. Influence of galvanization on the corrosion fatigue performance of high-strength steel[J]. *Surface and coatings technology*, 2014, 259: 456-464.