

# 电化学法制备铜基超疏水结构及其耐蚀性能研究

张晓东<sup>1</sup>, 丰少伟<sup>1</sup>, 陈宇<sup>2</sup>, 张昭<sup>3</sup>

(1.海军工程大学 科研部, 武汉 430033; 2.滨州学院 化工与安全学院, 山东 滨州 256600;  
3.浙江大学 化学系, 杭州 310027)

**摘要:** **目的** 改善铜在海洋环境中的耐腐蚀性能。**方法** 将化学刻蚀与电化学氧化成膜相结合, 在金属铜表面制备超疏水结构, 采用单因素实验分别考察了硬脂酸浓度、苯并三氮唑浓度、电沉积电压以及电沉积时间对所制备表面结构接触角的影响规律, 通过动电位极化曲线和电化学阻抗谱研究了铜基超疏水结构在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性能。**结果** 当硬脂酸浓度为 0.02 mol/L, 苯并三氮唑质量浓度为 40 mg/L, 电沉积电压为 8 V, 腐蚀时间为 12 h 时, 所制备的铜基超疏水膜接触角达到了 158°, 滚动角为 3°。动电位极化测试表明, 超疏水表面同时抑制了阳极和阴极反应, 经超疏水处理的铜在 3.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电流密度相比未经处理时减小了约 2 个数量级, 缓蚀效率高达 99%。电化学阻抗结果表明, 电荷转移电阻由 1.61 kΩ·cm<sup>2</sup> 增大至 41.3 kΩ·cm<sup>2</sup>, 铜基超疏水膜具有优异的耐蚀性能。**结论** 通过化学刻蚀与电化学氧化成膜可在铜表面构筑超疏水结构, 使其在海洋环境下具有优异的耐蚀性能。

**关键词:** 铜; 超疏水; 电化学阻抗; 耐蚀性; 海洋环境; 化学刻蚀; 电化学氧化

**中图分类号:** TG146.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)11-0327-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.037

## Fabrication of Copper-based Superhydrophobic Structure by Electrochemical Method and Its Corrosion Resistance

ZHANG Xiao-dong<sup>1</sup>, FENG Shao-wei<sup>1</sup>, CHEN Yu<sup>2</sup>, ZHANG Zhao<sup>3</sup>

(1.MIUR, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China; 2.Department of Chemical Engineering and Safety, Binzhou University, Binzhou 256600, China; 3.Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the corrosion resistance of copper in marine environment. The superhydrophobic structure was prepared on the copper surface by chemical etching and electrochemical oxidation film formation. Single factor experiments were applied to investigate the rule of effect of stearic acid concentration, benzotriazole concentration, electrodeposition voltage and electrodeposition time on the contact angle of the prepared surface structure. The corrosion resistance of copper-based superhydrophobic structure in 3.5% NaCl solution was investigated by potentiodynamic polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Results revealed that, the contact angle of the prepared copper-based superhydrophobic structure reached 158° and the sliding angle was 3° when stearic acid concentration was 0.02 mol/L, benzotriazole concentration was 40 mg/L, electrodeposition voltage was 8 V and corrosion time was 12 h. The potentiodynamic polarization test indicated that, both the anodic and cathodic reactions were restrained by the superhydrophobic surface; the self-corrosion current density of the copper in the 3.5% NaCl solution and subject to superhydrophobic treatment was decreased

收稿日期: 2019-04-08; 修订日期: 2019-10-19

Received: 2019-04-08; Revised: 2019-10-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51771173, 21403194)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51771173, 21403194)

作者简介: 张晓东 (1969—), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向为船舶动力装置保障。

Biography: ZHANG Xiao-dong (1969—), Male, Master, Associate professor, Research focus: marine power plant support.

通讯作者: 陈宇 (1986—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为腐蚀与防护。邮箱: chen123yu123@163.com

Corresponding author: CHEN Yu (1986—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion and protection. E-mail: chen123yu123@163.com

by two orders of magnitude, compared with the untreated copper, and the corrosion inhibition efficiency was as high as 99%. The electrochemical impedance measurements suggested that, the copper-based superhydrophobic film had excellent corrosion resistance when the charge transfer resistance increased from  $1.61 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  to  $41.3 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Therefore, the superhydrophobic structure can be prepared on the copper surface by chemical etching and electrochemical oxidation film formation and exhibits excellent corrosion resistance in marine environment.

**KEY WORDS:** copper; superhydrophobic; electrochemical impedance; corrosion resistance; marine environment; chemical etching; electrochemical oxidation

铜及铜合金材料具有质轻, 导电、导热和机械性优良等性能, 广泛应用于国民经济各个领域。然而, 当铜及铜合金材料暴露于大气或海水介质时, 容易引起严重的腐蚀。腐蚀不仅会给环境带来严重的污染, 也会对国民经济的发展带来巨大的损失。超疏水膜技术是根据“荷叶效应”<sup>[1-2]</sup>而提出的一种新型的表面改性技术, 其具有自清洁、防腐蚀、油水分离等特殊功能。一般认为, 在金属材料表面构筑双尺寸的微/纳米结构, 是获得超疏水特性的根本途径<sup>[3]</sup>。

人工合成超疏水表面需要有两个重要条件, 分别是超疏水表面粗糙的形貌和低表面能。目前主要有两类技术路线被广泛应用: 1) 在接触角大于  $90^\circ$  的疏水材料表面构建双尺寸的微/纳米粗糙结构; 2) 在具有微/纳米的粗糙表面, 采用表面能低的材料进行改性<sup>[4]</sup>。从这两种不同的路线出发, 近些年来已经研发出了多种制备超疏水表面的方法, 如蚀刻法<sup>[5]</sup>、腐蚀法<sup>[6]</sup>、静电纺丝法<sup>[7]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[8]</sup>、化学气相沉积法<sup>[9]</sup>以及其他的很多方法<sup>[10]</sup>。Sarkar 等<sup>[11]</sup>采用等离子体增强电化学沉积方法, 制备了氟化烃和碳氢化合物层, 并在光滑的硅基片和铝基片上沉积了微纳结构, 其接触角大于  $150^\circ$ 。Kang 等<sup>[12]</sup>在不同的纤维基体上, 通过静电纺丝构建了四种超疏水纤维膜。栗常红等人<sup>[13]</sup>通过传统的机械处理和分散纳米二氧化硅的方法, 在金属表面制备出了具有微-纳米双微观结构的类荷叶的超疏水表面涂膜, 该涂膜的接触角高达  $173^\circ$ 。然而, 上述方法均存在各自的缺点, 需要的设备昂贵, 使用的化学试剂对人体和环境有害, 或者生产成本太高, 难以满足实际应用需求。

采用电沉积的方法在金属材料表面制备超疏水结构具有相当多的优点, 如工艺简单, 所需设备便宜, 反应条件温和, 可通过调节电沉积电压或电流, 得到沉积颗粒的尺寸及表面形态<sup>[14]</sup>。本工作拟采用一步快速电沉积方法在纯铜表面制备超疏水结构, 同时分别采用动电位极化曲线和电化学阻抗谱评价其耐蚀性能。

## 1 实验

### 1.1 仪器和试剂

实验过程中均以纯铜作为工作电极材料 ( $>99.9\%$ )。电解液的组成为不同浓度的硬脂酸-乙醇溶液, 并在其中加入适当浓度的苯并三氮唑 (Aladdin,  $99\%$ )。首

先称取不同质量的硬脂酸溶解于无水乙醇中, 用玻璃棒搅拌至完全溶解, 再定容至所需体积。采用  $3.5\%$  NaCl 溶液作为腐蚀性介质, 评价超疏水膜层的耐蚀性能,  $3.5\%$  NaCl 溶液由分析纯 NaCl 和去离子水配制而成。

### 1.2 实验方法

制备铜基超疏水表面, 先将纯铜电极经不同目数的金相砂纸由粗到细逐级打磨, 然后机械抛光至镜面状态, 再分别用丙酮和无水乙醇擦洗除油, 并经去离子水清洗干净, 最后用  $\text{N}_2$  吹至表面干燥。电沉积法采用常规的两电极体系, 其中阳极为纯铜电极, 阴极为大面积铂片, 铂片面积至少为纯铜电极工作面积的 2 倍。本实验过程主要考察电解液的化学组成、电沉积电位和电沉积时间对改性铜表面的影响。

首先采用上海中晨设备有限公司的 JC2000C 接触角测试仪, 测量电沉积铜电极样品静态水接触角。采用  $2 \text{ mL}$  体积的去离子水进行测试, 测试时分别选取铜电极表面 3 个不同的区域, 并且每个区域均读取 5 个接触角的数值, 并取平均值。

制备的铜基超疏水表面的耐蚀性能通过动电位极化曲线和电化学阻抗谱以及相应的数据分析得到。电化学测试时均采用传统的三电极体系, 其中工作电极为改性后的铜电极样品, 分别选用大面积铂片和饱和甘汞电极 (SCE) 作为辅助电极和参比电极, 腐蚀性介质为  $3.5\%$  NaCl 溶液。在测试前, 先将制备的超疏水铜电极浸泡于  $3.5\%$  NaCl 溶液中  $1 \text{ h}$ , 以获得稳定的开路电位 ( $E_{\text{ocp}}$ )。动电位极化曲线通过上海辰华 CHI660A 电化学工作站记录, 电位扫描范围为  $E_{\text{ocp}}-250 \text{ mV}$  至  $E_{\text{ocp}}+250 \text{ mV}$ , 扫描速率为  $1 \text{ mV/s}$ 。电化学阻抗谱测试在 Parstat 2273 电化学工作站 (普林斯顿公司, 美国) 上进行, 设置其交流激励信号幅值为  $5 \text{ mV}$ , 扫描频率范围为  $100 \text{ kHz}\sim 10 \text{ mHz}$ , 测试时由高频扫至低频, 电化学阻抗相关参数通过 Z-View2 软件拟合得到。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电解液组成对疏水性的影响

首先研究了电解液组成对构筑铜基超疏水表面的影响。表 1 为实验中选用的不同成分的电解液, 图 1 为不同电解液条件下得到的铜电极表面的接触角与滚动角测量值。由图 1 可以看出, 电解液中加入苯并

三氮唑，可以提高制备的纯铜电极样品的接触角，同时降低滚动角。随着苯并三氮唑的浓度逐渐增加，其接触角先增大后减小，而滚动角则先减小后趋于平稳。当苯并三氮唑质量浓度为 40 mg/L 时，接触角达到最大值，为 158°，并且滚动角达到最小值，为 3°。这可能是由于苯并三氮唑在铜电极表面生成聚合物膜，引起其表面粗糙度增加。然而当苯并三氮唑浓度过大时，形成的聚合物膜变得致密，使得表面变得平整。因此，加入的苯并三氮唑浓度不宜过大。

表 1 电解液组成  
Tab.1 Electrolyte composition

Number	Electrolyte
1	0.02 mol/L stearic acid
2	0.1 mol/L stearic acid
3	0.02 mol/L stearic acid + 20 mg/L benztriazole
4	0.02 mol/L stearic acid + 40 mg/L benztriazole
5	0.02 mol/L stearic acid + 80 mg/L benztriazole

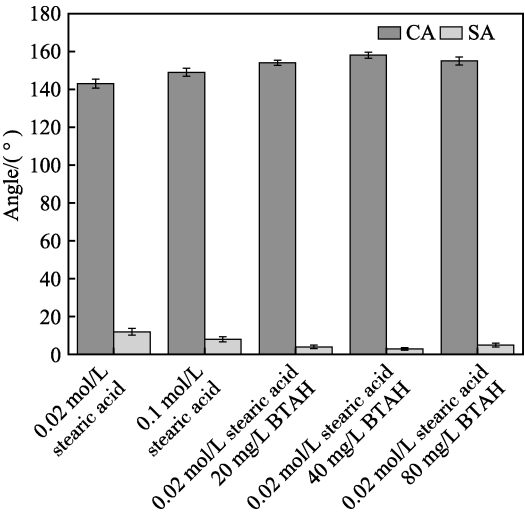


图 1 不同电解液得到接触角（CA）和滚动角（SA）的值  
Fig.1 Contact angels (CA) and sliding angles (SA) with different electrolytes

2.2 电沉积电压对疏水性的影响

由电解液组成对构筑铜基超疏水表面影响的实验结果，选定 0.02 mol/L 硬脂酸+40 mg/L 苯并三氮唑作为后续实验的电解液组成。图 2 为不同电沉积电压下得到的铜电极超疏水表面的接触角和滚动角。由图 2 测试结果可以看出，接触角随着电沉积电压的增大，呈现先增大后减小的趋势。当电沉积电压由 0.5 V 增大到 8 V 时，接触角由 143°增大至 158°，对应的滚动角由 8°下降至 3°。而当电沉积电压由 8 V 继续增大至 12 V 时，接触角和滚动角均变化较小。当电沉积电压较小时，铜电极表面蚀刻作用不明显，无法构筑良好的微纳结构。而当电沉积电压过高后，表面的微纳分级结构反而会发生坍塌，从而引起接触角的减小。因此，实验过程中选定电沉积电压为 8 V，此时制备的纯铜电极表面超疏水效果最好。

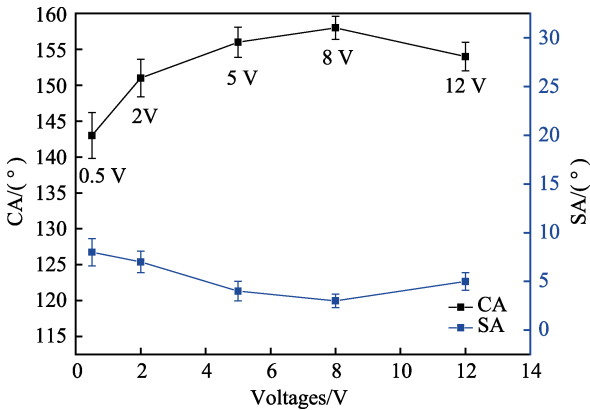


图 2 不同电沉积电压下接触角（CA）和滚动角（SA）的值  
Fig.2 Contact angels (CA) and sliding angles (SA) at different electrodeposition voltages

2.3 电沉积时间对疏水性的影响

图 3 为 0.02 mol/L 硬脂酸+40 mg/L 苯并三氮唑电解液中，电沉积电压为 8 V，不同电沉积时间下接触角和滚动角的数值。从图中可以看出，随着电沉积时间增加，接触角先增大后减小。腐蚀时间为 4 h 时，接触角约为 148°，滚动角为 4.6°；腐蚀时间为 12 h 时，接触角达到最大值，为 158°，滚动角达到最小值为 3°。当电沉积时间较短时，铜电极表面腐蚀深度不够，电极表面虽然变得粗糙，但尚未形成微纳结构。随着电沉积时间延长，腐蚀程度增大，粗糙的微纳结构慢慢形成，在 12 h 形成了超疏水粗糙表面。继续延长电沉积时间，接触角缓慢下降，而滚动角缓慢上升。

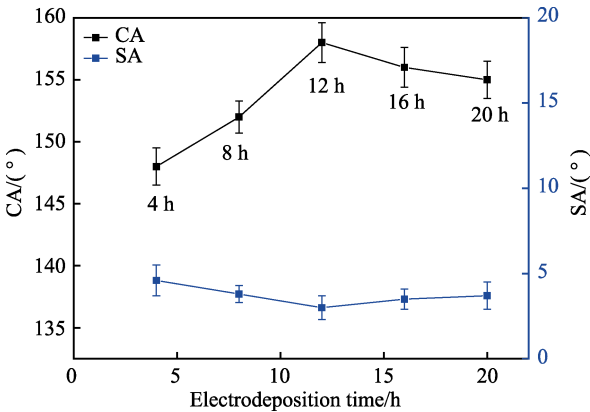


图 3 不同电沉积时间下的接触角（CA）和滚动角（SA）的值  
Fig.3 Contact angels (CA) and sliding angles (SA) at different electrodeposition time

2.4 超疏水结构耐蚀性能

图 4 为水滴在普通铜电极表面和铜基超疏水表面的形态。观察图 4 可知，水滴在抛光的纯铜表面偏向于亲水状态。当纯铜电极经本实验条件的电沉积处理后，其静态疏水角可达 158°，说明本实验条件可制备超疏水铜电极表面。

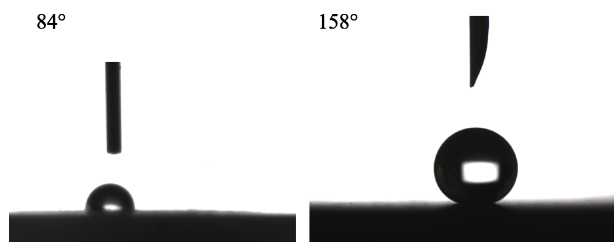


图 4 普通表面和超疏水表面的接触角  
Fig.4 Contact angles of bare surface and superhydrophobic surface

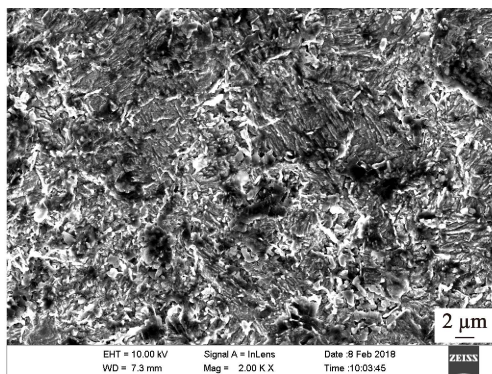
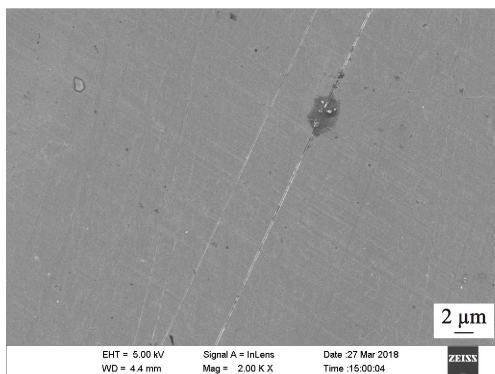


图 5 普通表面和超疏水表面的形貌  
Fig.5 Morphology of bare surface and superhydrophobic surface

铜基超疏水表面在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性能首先采用动电位极化曲线来评价,动电位极化曲线测试结果如图 6 所示。由图可以看出,当纯铜电极经超疏水处理后,自腐蚀电位明显正移,表明铜基超疏水表面在 3.5% NaCl 溶液中更难发生腐蚀。同时可观察到阳极和阴极支的腐蚀电流均明显减小,表明超疏水改性能同时减缓铜的阳极腐蚀反应及阴极反应。由动电位极化得到的相关电化学参数——自腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ )、自腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ )、阳极 Tafel 斜率 ( $\beta_a$ ) 和阴极 Tafel 斜率 ( $\beta_c$ ),均通过 Tafel 线性区外推法计算,其结果列于表 2 中。

铜基超疏水表面的缓蚀效率通过式 (1) 计算得到,并列于表 2 中。

$$\eta = (1 - J_{\text{superhydrophobic}} / J_{\text{bare}}) \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $J_{\text{superhydrophobic}}$  和  $J_{\text{bare}}$  分别表示超疏水表面和普通表面的自腐蚀电流密度。

通表面的自腐蚀电流密度。

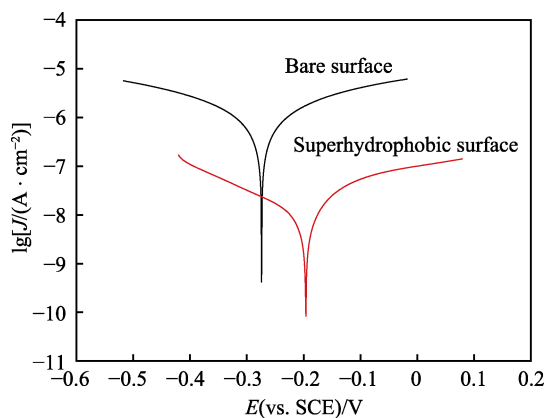


图 6 普通表面和超疏水表面的极化曲线  
Fig.6 Polarization curves for bare surface and superhydrophobic surface

表 2 极化曲线的相关参数  
Tab.2 Relevant parameters obtained by polarization curves

Condition	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\beta_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$-\beta_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\eta/\%$
Superhydrophobic	-0.189	5.36	249	264	
Bare	-0.272	0.042	254	278	99.2

由表 2 可知,当纯铜电极表面进行超疏水处理后,自腐蚀电位由 -0.272 V 正移至 -0.189 V,表明经超疏水修饰的纯铜电极耐腐蚀能力更强。并且,自腐蚀电流密度减小了约 2 个数量级,由  $5.36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  减

小至  $0.042 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。根据自腐蚀电流密度与腐蚀速率的正比关系可知,经超疏水修饰的纯铜电极的腐蚀速率显著降低。由此计算得到的缓蚀效率高达 99.2%。同时,观察表 2 中未经修饰和经超疏水修饰的阳极 Tafel



斜率和阴极 Tafel 斜率可知，其数值几乎不变，表明未经修饰和经超疏水修饰的纯铜电极的腐蚀机理是一样的，自腐蚀电流的减小来自超疏水电极表面活性位点的减少<sup>[15]</sup>。

同时采用电化学阻抗谱进一步研究铜基超疏水表面在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为，电化学阻抗谱测试结果如图 7 所示。由图 7 可知，当纯铜表面经过超疏水处理后，电化学阻抗谱的弧半径明显增大。根据 Wit<sup>[16]</sup>提出的方法判断出，电化学阻抗谱由两个时间常数和—个 Warburg 扩散组成。并且电化学阻抗谱的圆弧为非理想型，其弧半径位于第四象限，需要使用常相位角（CPE）元件代替理想的电容 C 来绘制等效电路。因此，采用图 8 所示的等效电路图来拟合电化学阻抗谱数据。拟合得到的相关电化学参数列于表 3 中。

电化学阻抗谱测得的铜基超疏水表面的缓蚀效率通过式（2）计算得到，并列于表 3 中。

$$IE\% = (1 - R_{ct}^{bare} / R_{ct}^{superhydrophobic}) \times 100\%$$

(2)

其中， $R_{ct}^{bare}$  和  $R_{ct}^{superhydrophobic}$  分别表示普通表面和超疏水表面的电荷转移电阻。

由表 3 可知，当纯铜表面经过超疏水处理后，电荷转移电阻由 1.61  $k\Omega \cdot cm^2$  增大至 41.3  $k\Omega \cdot cm^2$ ，缓蚀效率高达 96.1%。说明超疏水改性的铜电极具有更优

的耐蚀性能。

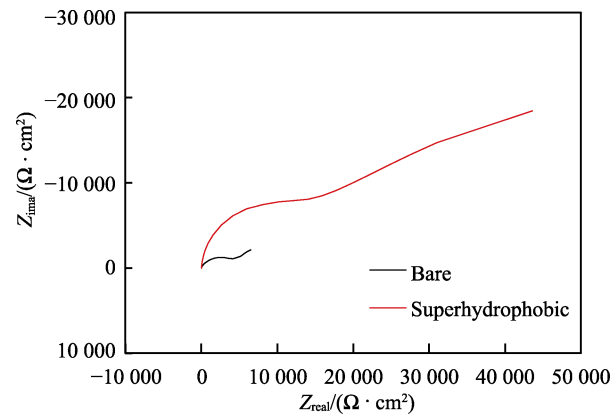


图 7 普通表面和超疏水表面的电化学阻抗谱  
Fig.7 Electrochemical impedance spectroscopy of bare surface and superhydrophobic surface

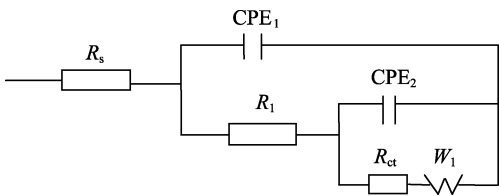


图 8 用于拟合电化学阻抗谱的等效电路  
Fig.8 EEC used for simulating the electrochemical impedance spectroscopy

表 3 电化学阻抗测试谱的相关参数  
Tab.3 Relevant parameters obtained by electrochemical impedance test

Condition	$R_1/(\Omega \cdot cm^2)$	$CPE_1/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$n_1$	$R_{ct}/(k\Omega \cdot cm^2)$	$CPE_2/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$n_{dl}$	$W/(k\Omega \cdot cm^2)$	IE/%
Superhydrophobic	642	6.80	0.92	1.61	49.2	0.64	3.27	
Bare	10238	1.24	0.97	41.3	30.1	0.68	96.5	96.1

3 结论

1) 采用电沉积方法在纯铜电极表面成功构筑超疏水膜，得到最佳电沉积工艺条件为：电解液由 0.02 mol/L 硬脂酸和 40 mg/L 苯并三氮唑组成，电沉积电压为 8 V，电沉积时间为 12 h。

2) 铜表面经过超疏水处理后，电荷转移电阻由 1.61  $k\Omega \cdot cm^2$  增大至 41.3  $k\Omega \cdot cm^2$ ，超疏水改性的铜电极具有更优的耐蚀性能。

参考文献

[1] BARTHLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. Planta, 1997, 202(12): 1-8.

[2] 陈晓彤, 王鹏, 张盾. 仿生超疏水表面在海洋腐蚀防护中的应用[J]. 装备环境工程, 2018, 15(10): 1-7.

CHEN Xiao-tong, WANG Peng, ZHANG Dun. Applica-

tions of bioinspired super-hydrophobic surfaces on marine corrosion and protection[J]. Equipment environmental engineering, 2018, 15(10): 1-7.

[3] 连峰, 谭家政, 张会臣. 表面形貌对润湿性及抗附着性能的影响[J]. 功能材料, 2014, 45(2): 2105-2109.

LIAN Feng, TAN Jia-zheng, ZHANG Hui-chen. The impacts of surface pattern on its wettability and antifouling performance[J]. Journal of functional materials, 2014, 45(2): 2105-2109.

[4] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 化工进展, 2003, 22(12): 1258-1264.

JIANG Lei. Nanostructured materials with superhydrophobic surface-from nature to biomimesis[J]. Chemical industry and engineering progress, 2003, 22(12): 1258-1264.

[5] 刘为凯, 李双芝, 曾小翠, 等. 超疏水铜表面的电化学制备及其耐腐蚀性能[J]. 武汉纺织大学学报, 2016, 29(6): 67-71.

LIU Wei-kai, LI Shuang-zhi, ZENG Xiao-cui, et al. Electrochemical fabrication and corrosion resistance of performance of superhydrophobic copper surface[J]. Journal of Wuhan Textile University, 2016, 29(6): 67-71.

- [6] 徐文骥, 宋金龙, 孙晶. 金属基体超疏水表面制备及应用的进展[J]. 材料工程, 2011, 4(5): 93-98.  
XU Wen-ji, SONG Jin-long, SUN jing. Progress in fabrication and application of superhydrophobic surfaces on metal substrates[J]. Journal of material engineering, 2011, 4(5): 93-98.
- [7] 郭建, 俞昊, 朱树琦, 等. 静电纺氧化铝纤维的制备工艺[J]. 合成纤维, 2011, 40(7): 14-17.  
GUO Jian, YU Hao, ZHU Shu-qi, et al. Study on the preparation of electrospun alumina fibers[J]. Synthetic fiber in China, 2011, 40(7): 14-17.
- [8] 曲爱兰, 文秀芳, 皮丕辉, 等. 超疏水涂膜的研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(11): 1434-1439.  
QU Ai-lan, WEN Xiu-fang, PI Pi-hui, et al. Studies on superhydrophobic films[J]. Progress in chemistry, 2006, 18(11): 1434-1439.
- [9] CRIKCK C R, PARKIN I P. Super-hydrophobic polymer films via aerosol assisted deposition: taking a leaf out of nature's book[J]. Thin solid films, 2010, 518(15): 4328-4335.
- [10] LIU K S, WU J T, JIANG L, et al. Superhydrophobic gecko feet with high adhesive force towards water and their bio-inspired materials[J]. Nanoscale, 2012, 4(7): 768-772.
- [11] SARKA D K, FARZANEH M, PAYNTER R W. Wetting and super-hydrophobic properties of PECVD grown hydrocarbon and fluorinated hydrocarbon coating[J]. Applied surface science, 2010, 256(11): 3698-3701.
- [12] KANG M S, KIM H S. Preparation of super-hydrophobic polystyrene membranes by electrospinning[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2008, 313-314(8): 411-414.
- [13] 栗常红, 肖怡, 崔喆, 等. 一种多尺度仿生超疏水表面制备[J]. 无机化学学报, 2006, 22(5): 785-788.  
SU Chang-hong, XIAO Yi, CUI Zhe, et al. A simple way to fabricate multi-dimension bionic superhydrophobic-surface[J]. Chinese journal of inorganic chemistry, 2006, 22(5): 785-788.
- [14] CHEN A, PENG X, KOCZKUR K et al. Superhydrophobic tin oxide nanoflowers, Chemical communications[J]. 2004, 17(1): 1964-1965.
- [15] SATAPATHY A K, GUNASEKARAN G, SAHOO S C, et al. Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid[J]. Corrosion science, 2009, 51(9): 2848-2856.
- [16] WEIJDE D H V D, WESTING E P M V, WIT J H W D. Electrochemical techniques for delamination studies[J]. Corrosion science, 1994, 36(4): 643-652.

(上接第 326 页)

- [10] XU Jia-ying, ZOU Bing-lin, TAO Shun-yan, et al. Fabrication and properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2\text{-TiC/Al}$  metal matrix composite coatings by atmospheric plasma spraying of SHS powders[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 672(5): 251-259.
- [11] 李卫平, 朱立群. 镁及其合金表面防护性涂层国外研究进展[J]. 材料保护, 2005, 38(2): 65.  
LI Wei-ping, ZHU Li-qun. Research progress on surface protective coatings of magnesium and its alloys[J]. Materials protection, 2005, 38(2): 65.
- [12] 钱建刚, 张家祥, 王纯. AZ91D 镁合金表面激光等离子复合喷涂  $\text{Al-Si/Al+Al}_2\text{O}_3$  涂层的研究[J]. 航空材料学报, 2011, 31(3): 60-64.  
QIAN Jian-gang, ZHANG Jia-xiang, WANG Chun. Study on laser plasma sprayed  $\text{Al-Si/Al+Al}_2\text{O}_3$  coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Journal of aeronautical materials, 2011, 31(3): 60-64.
- [13] FAN Xi-zhi, GU Li-jian, ZENG Shui-bing, et al. Improving stability of thermal barrier coatings on magnesium alloy with electroless[J]. Surface & coatings technology, 2012, 206(12): 4471-4480.
- [14] FAN Xi-zhi, WANG Ying, ZOU Bing-lin, et al. Preparation and bond properties of thermal barrier coatings on Mg alloy with sprayed Al or diffused Mg-Al intermetallic interlayer[J]. Journal of thermal spray technology, 2013, 23(3): 304-316.
- [15] SHAO Zhong-cai, SHAO Zhi-qiang, HU Rong, et al. The study of electroless nickel plating directly on magnesium alloy[J]. Surface & coatings technology, 2014, 249(25): 42-47.
- [16] SONG Guang-ling, ATRENS Andrej, WU Xian-liang, et al. Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride[J]. Corrosion science, 1998, 40(10): 1769-1791.
- [17] HU Rong, SU Yong-yao, LIU Hong-dong. Deposition behaviour of nickel phosphorus coating on magnesium alloy in a weak corrosive electroless nickel plating bath [J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 658(15): 555-560.
- [18] PORTER D A. Phase transformations in metals and alloys[M]. New York: Van Nostrand Reinhold Co, 1981.
- [19] HUANG W, CHANG Y A. A thermodynamic analysis of the Ni-Al system[J]. Intermetallics, 1998, 6(6): 487-498.
- [20] SONG Y W, SHAN D Y, HAN E H. High corrosion resistance of electroless composite plating coatings on AZ91D magnesium alloys[J]. Electrochimica acta, 2008, 53(5): 2135-2143.
- [21] CARBONERAS M, LÓPEZ M D, RODRIGO P, et al. Corrosion behaviour of thermally sprayed Al and  $\text{Al/SiC}_p$  composite coatings on ZE41 magnesium alloy in chloride medium[J]. Corrosion science, 2010, 52(3): 761-768.
- [22] SONG Guang-ling, ATRENS A. Understanding magnesium corrosion—A framework for improved alloy performance [J]. Advanced engineering materials, 2003, 5(12): 837-858.