

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.07.002

## 镁合金表面 Ni-P/Cu-Zn 超疏水复合涂层制备及耐蚀性研究

宋政伟\*, 丁莉峰, 王沛霖, 刘永强

(太原工业学院 化学与化工系, 山西 太原 030008)

**摘要:** 本文主要研究了镁合金表面 Ni-P/Cu-Zn 超疏水复合涂层的制备和耐蚀性。复合涂层通过化学镀镍磷、电镀铜锌合金、阳极氧化、表面修饰后获得, 化学镀 Ni-P 层为内层, 电镀 Cu-Zn 层为中间层, 超疏水层为外层。对复合涂层的结构和性能进行了表征。实验结果表明, 复合涂层与基底结合力强, 无鼓泡脱落现象, 涂层厚度约为 34  $\mu\text{m}$ 。Ni-P/Cu-Zn 涂层氧化后表面形成微纳米结构, 用十八烷基硫醇修饰后的涂层具有优良的超疏水性, 水的表面接触角约为 155°, 涂层的自腐蚀电流密度相对于未修饰涂层和基底下降低 1~2 个数量级, 阻抗大幅提升, 说明涂层具有很好的耐蚀性, 能够为镁合金提供较好的保护。

**关键词:** 镁合金; 超疏水涂层; 耐蚀性

中图分类号: TB304

文献标识码: A

## Preparation and Corrosion Resistance of Ni-P/Cu-Zn Super-Hydrophobic Composite Coating on the Surface of Mg Alloy

SONG Zhengwei\*, DING Lifeng, WANG Peilin, LIU Yongqiang

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

**Abstract:** The preparation and corrosion resistance of Ni-P/Cu-Zn super-hydrophobic composite coating on the surface of magnesium alloy was studied in this paper, the composite coating was obtained via electroless Ni-P plating, Cu-Zn alloys plating, anodic oxidation, and surface modification processes, electroless Ni-P as inner layer, electroplating Cu-Zn alloys as interlayer and super-hydrophobic coating as outer layer. The structure and properties of composite coating were characterized. The test results shown that the obtained composite coating has strong binding force with the substrate, no bubbling and falling off phenomenon was detected, the thickness of coating was about 34  $\mu\text{m}$ . Micro/nano structure was formed on the surface of Ni-P/Cu-Zn coating after anodic oxidation treatment. The coating modified by octadecanethiol showed excellent super-hydrophobicity with a water contact angle of about 155°, the corrosion current density ( $i_{\text{corr}}$ ) of the modified coating decreases by 1-2 orders of magnitude relative to the unmodified coating and substrate, and the impedance was greatly improved, which indicates that the coating has good corrosion resistance which can provide better protection for magnesium alloys.

**Keywords:** Mg alloy; super-hydrophobic coating; corrosion resistance

收稿日期: 2020-07-25

修回日期: 2020-10-10

\*通信作者: 宋政伟, adsszw@163.com.

基金项目: 山西省教育厅科技创新项目(2020L0656)

镁合金具有质轻、较高比强度、良好的阻尼减振性能、电磁屏蔽性能、优良的延展性、较强的抗辐射性能等优点<sup>[1]</sup>,被誉为21世纪的绿色工程材料<sup>[2]</sup>。但是,由于镁的活性较高,镁合金极易被氧化,且自然条件下产生的氧化膜多孔,有较强的吸水性,不能对镁合金起到腐蚀防护作用。因此,提高镁合金的耐蚀性能进一步拓展镁合金的应用范围<sup>[3,4]</sup>。

镁合金的腐蚀多发生在水性电解质中,隔断镁合金基底与电解质的接触能够有效降低镁合金的腐蚀速率。这类防护方法很多,如化学转化膜<sup>[5]</sup>、阳极氧化<sup>[6]</sup>、金属镀层<sup>[7]</sup>、超疏水层<sup>[8]</sup>等,诸多方法各有优劣。其中,超疏水层能够在镁合金和水交界处形成空气垫,具有更好的阻隔效率。

本文旨在在镁合金表面制备一层Ni-P/Cu-Zn超疏水复合涂层,以化学镀Ni-P层为内层,化学镀Ni-P层硬度高,镀层致密,当镀层厚度高于18 μm时,镀层的孔隙率接近于0,能够为基底提供较好的防护<sup>[9]</sup>;电镀Cu-Zn层为中间层,通过阳极氧化使得Cu-Zn层表面脱Zn,获得微纳米粗糙结构;用十八烷基硫醇修饰后表面能降低,形成的超疏水层作为最外层,能够有效阻隔腐蚀溶液的进入,内外层协同作用为镁合金提供更好的保护。并对复合涂层的结构和耐蚀性进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 复合涂层制备流程

镁合金→打磨→碱洗→酸洗→一次活化→二次活化→化学镀镍→电镀铜锌→阳极氧化→表面修饰。

### 1.2 复合涂层制备

#### 1.2.1 化学镀镍层的制备

实验采用镁合金AZ31B,其成分主要为Mg、Al、Zn,镁合金片尺寸为3 cm×2 cm×0.3 cm。依次用600#、1000#、1200#的金相砂纸打磨表面,去除表面脏污及氧化层,水冲洗备用。

化学镀镍的步骤为:碱洗→酸洗→一次活化→二次活化→化学镀镍。各个步骤之间用蒸馏水进行冲洗。化学镀镍液组成为NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 20 g/L, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 20 g/L, HF 12 g/L, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 10 g/L,

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O 5 g/L, CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S 1 mg/L。用氨水将镀液pH值调至约5.3,施镀温度85℃,施镀时间为90 min。

#### 1.2.2 电镀铜锌镀层

以化学镀镍试样为阴极,以黄铜板为阳极,阴阳极间距3 cm,采用恒电流方式电镀铜锌合金。镀液的组成为CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 12 g/L, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 30 g/L, NaKC<sub>4</sub>O<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 90 g/L, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O 20 g/L, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 g/L。用氢氧化钠溶液调节溶液pH至约13,施镀温度35℃,电流密度1 A/dm<sup>2</sup>,施镀时间30 min。

#### 1.2.3 阳极氧化

为了构建疏水层,需要表面具有微纳米粗糙结构。采用氧化的方式,将表面部分易腐蚀元素溶解,获得粗糙表面结构。将电镀后的试样作为阳极,铜作为阴极,电解液为4 mol/L氢氧化钠水溶液,进行0.1 A/dm<sup>2</sup>恒电流氧化30 min后烘干。

#### 1.2.4 表面修饰

氧化后的试样放入0.01 mol/L的十八烷基硫醇的乙醇溶液中,常温浸泡24 h后取出,烘干。

## 1.3 复合涂层的表征

### 1.3.1 固液接触角

接触角的测量采用JC2000D3(上海中晨数字技术设备有限公司),所用水为去离子水,每次滴落的水滴等量,大约为5 μL,测量静态固液接触角。

### 1.3.2 微观形貌及成分

微观形貌和成分分别采用JSM 7200F(日本电子)扫描电镜和其附件能量散射谱仪(EDS,赛默飞世尔科技有限公司,美国)进行表征。

### 1.3.3 耐蚀性测定

试样的耐蚀性采用电化学工作站(PARSTAT MC1000,普林斯顿)进行测定,分别测量试样在3.5%氯化钠溶液中的极化曲线和交流阻抗。交流阻抗在开路电位下测定,频率范围0.01~100000 Hz。极化曲线测定以开路为基准,浮动±400 mV,扫描速率1 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层形貌及成分

图1为镁合金AZ31B上复合涂层阳极氧化前后的表面形貌。图1(a)为Ni-P/Cu-Zn的表面形貌,从图1(a)看出,镀层表面平滑,有化学镀镍花椰菜型的晶胞结构,无明显裂痕和孔洞,说明电镀层较薄,没有起到整平的效果,镀层显示的还是化学镀镍层的形貌。图1(b)为Ni-P/Cu-Zn涂层氧化后表面形貌,表面粗糙,形成明显的微纳米结构,为疏水涂层的形成打下基础。图1(c)为镀层表面成分,从成分表中可以看出,电镀铜锌的主要成分为铜和锌,有少量氧存在,说明表面部分被空气中的氧所氧化。图1(d)为氧化处理后的表面成分,外层镀铜层主要成分为Cu,氧含量相对于氧化前有所提高,说明氧化后Zn脱离镀层进入溶液,剩余的主要是铜,有部分氧存在,存在轻微氧化。氧化后形成图1(b)中的粗糙结构,且铜与十八烷基硫醇更容易产生反应,接枝上长链烷基,降低镀层的表面能,获得疏水涂层。

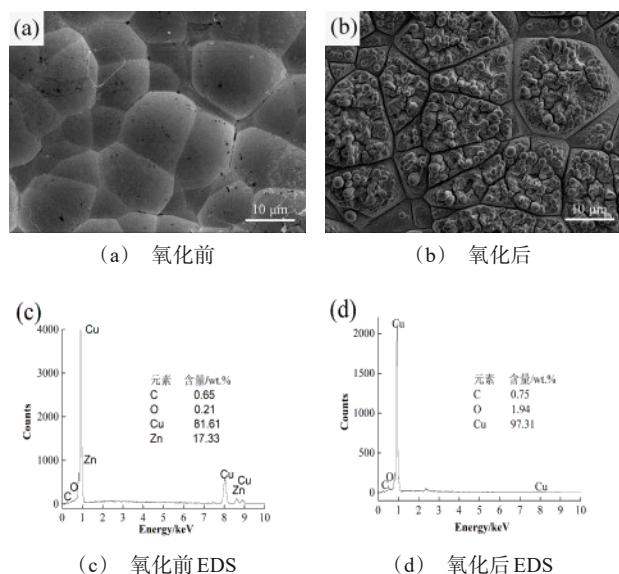


图1 氧化前后涂层的表面形貌及成分

Fig.1 Surface morphology of coatings before and after oxidation

图2为复合涂层截面的形貌及元素面扫分布图。从图2(a)可以看出,复合镀层厚度约为34 μm,镀层厚度均一,且与基底有明显分界线,Ni-P和基

底及Ni-P与Cu-Zn镀层之间均无明显间隙,说明镀层之间及镀层与基底结合较为紧密,无明显的孔洞,具有较好的防护作用。从图2(b)和2(c)可以看出,内层主要成分为磷和镍,镀层中镍和磷分布均匀,镀层厚度约为23 μm,根据我们前期的研究<sup>[10]</sup>和相关文献报道<sup>[9]</sup>,该镀层为Ni-P合金镀层,且含磷量较高,为非晶镀层,无明显的晶界,腐蚀溶液更难通过晶界缺陷处腐蚀镀层,因此具有更好的耐蚀性;从图2(d)和2(e)可以看出,外层的铜锌层铜和锌的分布均匀,无明显孔洞,镀层厚度约为11 μm。

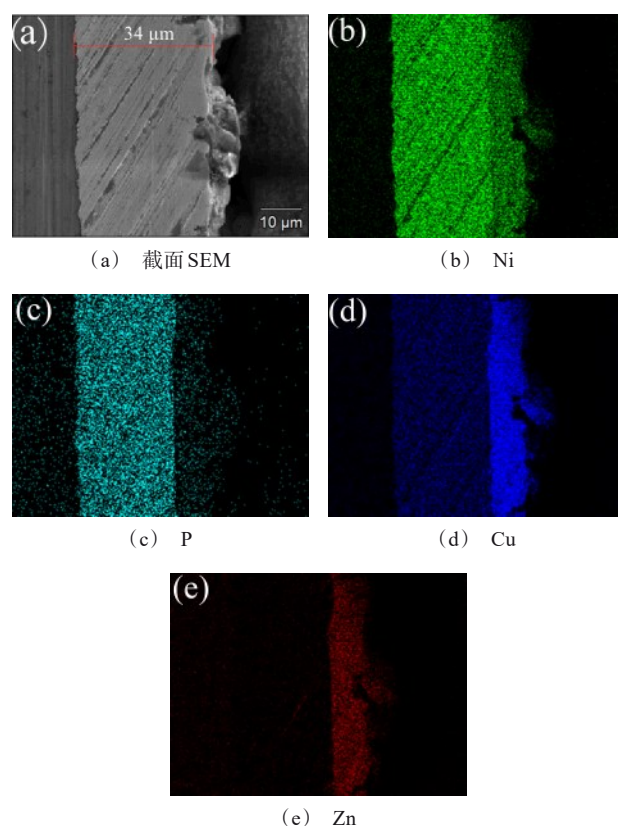


图2 复合涂层截面形貌及元素面扫图

Fig.2 Cross section morphology and corresponding elemental mapping of the composite coating

图3为复合涂层XRD图谱,从XRD图中可以看出,复合涂层在42.6°和49.6°处有明显的衍射峰,与Cu<sub>2</sub>Zn标准卡片(No.65-6567)衍射峰位置相符,相对于Cu的标准衍射峰(No.04-0836)来看,这两处衍射峰向低角度移动,说明Zn进入Cu的晶格内,导致晶面间距变小。在40°~50°之间存在一个较平的馒头

头峰,该峰位化学镀 Ni-P 的衍射峰<sup>[9]</sup>,为典型的非晶衍射峰。

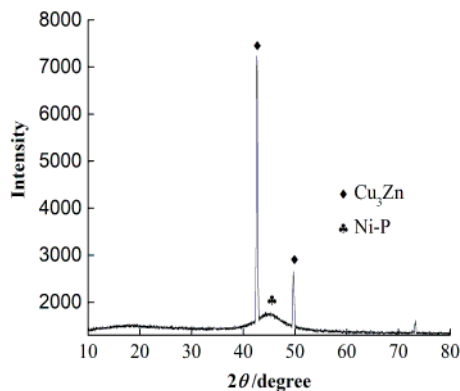


图 3 复合涂层 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of composite coating

## 2.2 固液接触角

图 4 为不同试样表面固液接触角。图 4(a)为未经表面处理的镁合金表面,接触角约为 72°,表现出亲水性;图 4(b)为经过十八烷基硫醇修饰后的镀层,接触角约为 155°,表现出超疏水性。

超疏水涂层获得需具备两个条件,第一个条件是在表面构建微纳米结构;第二个条件是表面材料具有很低的表面能<sup>[11]</sup>。在镁合金上制备了 Ni-P/Cu-Zn 复合涂层,通过阳极氧化使表面具备获得超疏水涂层的第一个条件;根据 Cassie Baxter 模型,表面涂层的表面能较低,才能形成超疏水涂层。实验采用十八烷基硫醇进行表面修饰后,十八烷基硫醇的长链烷基接枝到铜表面,使表面能大幅降低,达成第二个条件,复合涂层的接触角大幅增加。

## 2.3 涂层耐蚀性

图 5 为不同试样在 3.5% 氯化钠溶液中的极化曲线。极化曲线的拟合结果如表 1 所示。从表中可

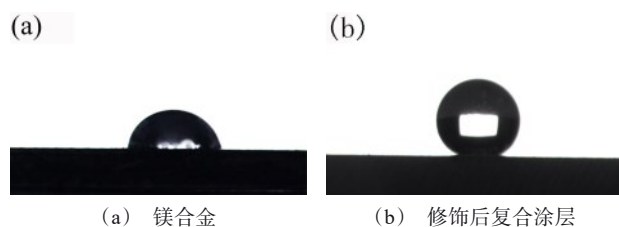


图 4 试样的固液接触角

Fig.4 Solid-liquid contact angle of specimens

以看出,氧化前后试样的腐蚀电位和腐蚀电流差别不大,表面修饰后,腐蚀电位基本未变,但是腐蚀电流密度从  $9.38 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  下降到  $1.72 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ,腐蚀电流密度减少了近一个数量级,腐蚀速率大幅下降。相对于基底,氧化前后试样的腐蚀电流密度降低 1 个数量级,修饰后的试样的腐蚀电流密度降低了两个数量级以上,因此,表面修饰后涂层对基底具有更好的保护作用。

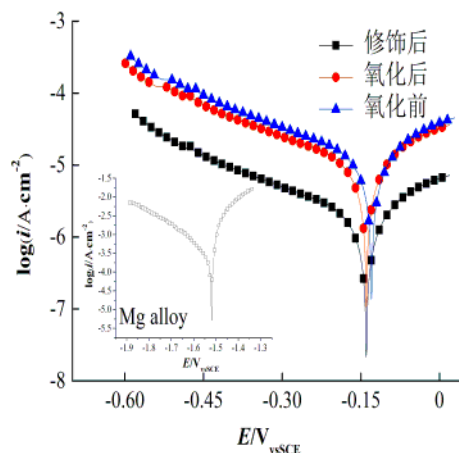


图 5 试样在 3.5% NaCl 溶液的电化学极化曲线

Fig.5 Electrochemical polarization curves of sample in 3.5% NaCl solution

表 1 极化曲线拟合结果

Tab.1 Results of potentiodynamic polarization curves

试样	$E_{\text{corr}}/V_{\text{vsSCE}}$	$i_{\text{corr}}/(A \cdot \text{cm}^{-2})$
镁合金	-1.52	$3.27 \times 10^{-4}$
阳极氧化前	-0.13	$1.01 \times 10^{-5}$
阳极氧化后	-0.14	$9.38 \times 10^{-6}$
经过表面修饰	-0.14	$1.72 \times 10^{-6}$

图 6 为不同试样在氯化钠溶液中的电化学阻抗谱图。由图可以看出,镁合金基底出现一个容抗弧和一个感抗弧,容抗弧半径很小,说明镁合金基底在氯化钠溶液中存在点蚀的情况,耐蚀性很差;氧化前后的试样都有一个容抗弧,容抗弧半径相近;修饰后试样出现一个容抗弧,低频区出现扩散特征,且容抗弧半径远远大于未修饰的试样,说明修饰后的试样对镁合金基底的防护效果更佳,这个结果与极化曲线结果一致。



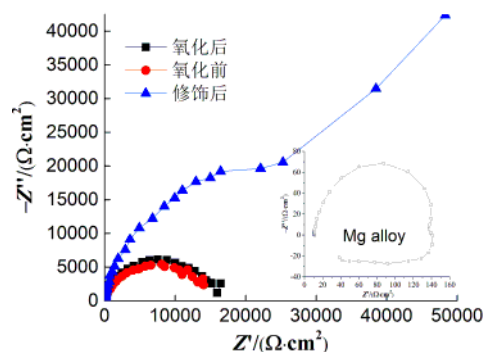


图6 试样在3.5%氯化钠溶液中的交流阻抗

Fig.6 EIS plots of sample in 3.5% NaCl solution

### 3 结论

(1) 镁合金前处理后, 经过化学镀镍 90 min 和电镀铜锌 30 min 获得复合镀层, 镀层经过阳极氧化 30 min 后获得粗糙表面, 然后经过十八烷基硫醇修饰 24 h, 得到超疏水复合涂层。

(2) 涂层厚度约 34  $\mu\text{m}$ , 涂层与基底结合力良好, 水的表面接触角约为 155°。

(3) 镀层在氯化钠溶液中的腐蚀电流密度为  $1.72 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , 比基底腐蚀电流密度降低 2 个数量级, 且具有更大的阻抗, 能够为基底提供更好的防护作用。

### 参考文献

- [1] 潘复生. "镁合金腐蚀与防护"专题序言[J]. 表面技术, 2019, 48: 11-12.  
Pan F S. Thematic introduction of corrosion and protection of Mg alloy[J]. Surface Technology, 2019, 48: 11-12 (in chinese).
- [2] 王福会. 镁合金防护涂层技术[C]// 2018 中国铸造活动周. 2018.  
Wang F H. Protective coating technology of magnesium alloy[C]// China Foundry week 2018, 2018(in chinese).
- [3] Chen J L, Fang L, Wu F, et al. Corrosion resistance of a self-healing rose-like MgAl-LDH coating intercalated with aspartic acid on AZ31 Mg alloy[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 136: 105234.
- [4] Ghavidel N, Allahkaram S R, Naderi R, et al. Corrosion and wear behavior of an electroless Ni-P/nano-SiC coating on AZ31 Mg alloy obtained through environmentally-friendly conversion coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 382: 125156.
- [5] Han J P, Tang S W, San H S, et al. Formation mechanism of calcium phosphate coating on a plasma electrolytic oxidized magnesium and its corrosion behavior in simulated body fluids[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 818: 152834.
- [6] Xu Z, Eduok U, Szpunar J. Effect of annealing temperature on the corrosion resistance of MgO coatings on Mg alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 357: 691-697.
- [7] Zhang J, Xie Z H, Chen H, et al. Electroless deposition and characterization of a double-layered Ni-B/Ni-P coating on AZ91D Mg alloy from eco-friendly fluoride-free baths[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 342: 178-189.
- [8] Zhang Z Q, Zeng R C, Yan W, et al. Corrosion resistance of one-step superhydrophobic polypropylene coating on magnesium hydroxide-pretreated magnesium alloy AZ31 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 821: 153515.
- [9] 宿辉, 栾柏瑞. AZ91D 镁合金表面无铬无氟前处理工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(1): 14-18.  
Xu H, Luan B R. Study on Chromium-Free and Fluorine-Free Pretreatment Process of AZ91D Magnesium Alloy [J]. Electroplating and Finishing, 2019, 41(1): 14-18(in chinese).
- [10] Song Z W, Xie Z H, Yu G, et al. A novel palladium-free surface activation process for electroless nickel deposition on micro-arc oxidation film of AZ91D Mg alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 623: 274-281.
- [11] 牟世辉, 尹鸿鹄, 代肇一. 镀铜优化对 AZ91D 镁合金疏水膜性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(6): 29-32.  
Mu S H, Yin H K, Dai Z Y. Effect of Copper Plating Optimization on the Performance of AZ91D Magnesium Alloy Hydrophobic Membrane[J]. Electroplating and Finishing, 2019, 41(6): 29-32(in chinese).