

Preparation and Properties of Super-Hydrophobic Composite Film on Magnesium Alloy Surface

Xiang Liu, Ningning Chen, Yanhua Wang*

Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao Shandong
Email: *wyhazz@163.com

Received: Sep. 2nd, 2017; accepted: Sep. 21st, 2017; published: Sep. 27th, 2017

Abstract

A super-hydrophobic composite film was prepared by coating the graphene/polystyrene blends on the surface of magnesium alloy after treating by micro arc oxidation method. The scanning electron microscopy (SEM), contact angle tester and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to characterize the surface morphology, wettability and chemical composition of the super-hydrophobic composite film. In addition, the polarization curves and the electrochemical impedance spectroscopy were also employed to evaluate the anticorrosive property of the coatings. Compared with the unmodified magnesium alloy, the corrosion current density of the super-hydrophobic composite film is reduced by four orders of magnitude, which greatly improved the corrosion resistance of magnesium alloy.

Keywords

Polystyrene, Graphene, Super-Hydrophobic Composite Film, Corrosion Protection

镁合金表面超疏水复合膜层的制备及性能研究

刘翔, 陈宁宁, 王燕华*

中国海洋大学化学化工学院, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛
Email: *wyhazz@163.com

收稿日期: 2017年9月2日; 录用日期: 2017年9月21日; 发布日期: 2017年9月27日

*通讯作者。

摘要

本文通过将石墨烯/聚苯乙烯共混溶液涂覆在微弧氧化处理后的AZ91镁合金表面,得到了一种超疏水复合膜层。采用了扫描电子显微镜(SEM)、接触角测试仪、傅里叶红外分析(FTIR)进行表征,研究了超疏水复合膜层的表面形貌、润湿性能和化学组成。采用极化曲线和电化学阻抗方法评价了膜层的耐蚀性能。与未加修饰的镁合金试样比较,超疏水复合膜层的腐蚀电流密度降低了4个数量级,提高了镁合金的耐蚀性能。

关键词

聚苯乙烯, 石墨烯, 超疏水复合膜, 腐蚀保护

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

镁合金具有比重低、强度和刚度高、易重新利用等优势,是现今金属功能材料中最轻的[1],广泛应用于交通运输、航天航空和电子产品等方面[2]。然而,由于镁金属的标准电极电位较低,因此在腐蚀体系中容易发生点蚀、电偶腐蚀等[3]。提升镁合金的耐蚀性能已成为其广泛应用必须解决的关键所在。

微弧氧化(MAO)通过在镁合金表面形成一层硬度高、耐蚀、绝缘性好的氧化物陶瓷膜,已经成为镁合金常用的腐蚀防护手段之一。但是,由于微弧氧化过程中的气体喷射[4],形成的陶瓷膜中有大量的微孔和细缝,抑制了其耐蚀性能的提升。为提高微弧氧化膜层的耐蚀性,须对其进行封孔处理或研发双层复合膜层[5]。微弧氧化膜表面粗糙多孔,有利于封孔材料的依附,微弧氧化结合超疏水处理成为一种新型的封孔后处理方式[6] [7] [8]。

而近年流行的石墨烯材料,因其优秀的化学稳定性、良好的导电性和疏水性,在金属防腐方面有着重大的应用潜力[9] [10]。

因此,本文采用石墨烯对微弧氧化处理后的镁合金进行封孔后处理,并对制备的复合膜层进行性能研究。

2. 实验方法

2.1. 实验试剂

实验过程中所用的主要化学试剂见表1所示。

实验中所使用的基体材料为AZ91镁合金,其化学成分见表2。

2.2. 电极制备

将AZ91镁合金($\text{Ø}10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$)连接铜导线,用环氧树脂灌封制成电极。电极用SiC砂纸逐级打磨至2000#,再用蒸馏水冲洗、无水乙醇清洗除油,冷风吹干待用。

2.3. 膜层制备

微弧氧化采用恒电流模式,电流密度 20 mA/cm^2 ,采用硅酸盐体系,反应温度 10°C 左右,反应时间

Table 1. Experiment reagents**表 1.** 实验试剂一览表

试剂名称	化学式	规格	产地
氯化钠	NaCl	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
环氧树脂	无	分析纯	镇江丹宝树脂有限公司
丙酮	C ₃ H ₆ O	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙醇	CH ₃ CH ₂ OH	分析纯	天津迪博化工股份有限公司
九水硅酸钠	Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氟化钠	NaF	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	NaOH	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	分析纯	天津市巴斯夫化工有限公司
六水硝酸铈	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
还原氧化石墨烯	无	分析纯	利特纳米有限公司
聚苯乙烯	(C ₈ H ₈) _n	分析纯	励才科教仪器有限公司

Table 2. Chemical composition of AZ91 magnesium alloy (wt%)**表 2.** AZ91 镁合金化学组成(wt%)

元素	Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe
含量	Bal.	8.5~9.5	0.45~0.90	0.17~0.40	≤0.05	≤0.025	≤0.001	≤0.004

为 30 min。待微弧氧化后将电极取出，用蒸馏水清洗后冷风吹干待用。

室温下，配制含量为 1 mg/ml 的聚苯乙烯/乙酸乙酯分散液和石墨烯/乙酸乙酯分散液，将两者等体积混合，超声分散均匀，得到聚苯乙烯/石墨烯共混液。移取聚苯乙烯/石墨烯共混液 10 ul，滴加至微弧氧化后的镁电极表面，涂覆均匀，自然干燥，反复滴涂，直至获得厚度约为 30 μm 的超疏水复合膜层。同样方法涂覆 1 mg/ml 聚苯乙烯溶液，得到聚苯乙烯复合膜层。

2.4. 测试和表征

本实验采用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜来表征样品的表面能形貌；通过 Dataphysics OCA20 接触角测量仪进行接触角的测量和润湿性能分析；使用 Model 8700 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行表征；动电位极化和电化学阻抗测试均在 PARSTAT S2263 电化学工作站中进行，腐蚀介质均为 3.5 wt.% NaCl 溶液，极化曲线测试扫速为 0.5 mv/s，阻抗测试频率范围 10⁻¹ Hz~10⁵ Hz，扰动 20 mv。电化学测试均使用三电极体系，辅助电极为铂片电极，为参比电极为饱和甘汞电极。

3. 结果与讨论

3.1. 膜层的表面形貌和润湿性能

各试样的表面形貌和接触角见图 1，图 1(a)中的微弧氧化膜层表面粗糙多孔，孔径范围在 10~50 μm，这是因为微弧氧化的过程中不断发生的火花放电和气体喷射，膜层表面接触角为 30°，表现为超亲水。图 1(b)是经过聚苯乙烯滴涂后的表面形貌，表面呈现均匀平整，微弧氧化膜层表面的孔隙和缝隙基本被封闭，表面疏水接触角达到 99°。图 1(c)是经过聚苯乙烯/石墨烯共混液滴涂后的试样表面形貌，从图中我们可以看出，石墨烯已均匀覆盖在试样表面，膜层表面接触角达到 159°，达到超疏水的标准。这一方面是由于微弧氧化使膜层粗糙度上升，另一方面是因为石墨烯的疏水性使试样表面达到了超疏水。

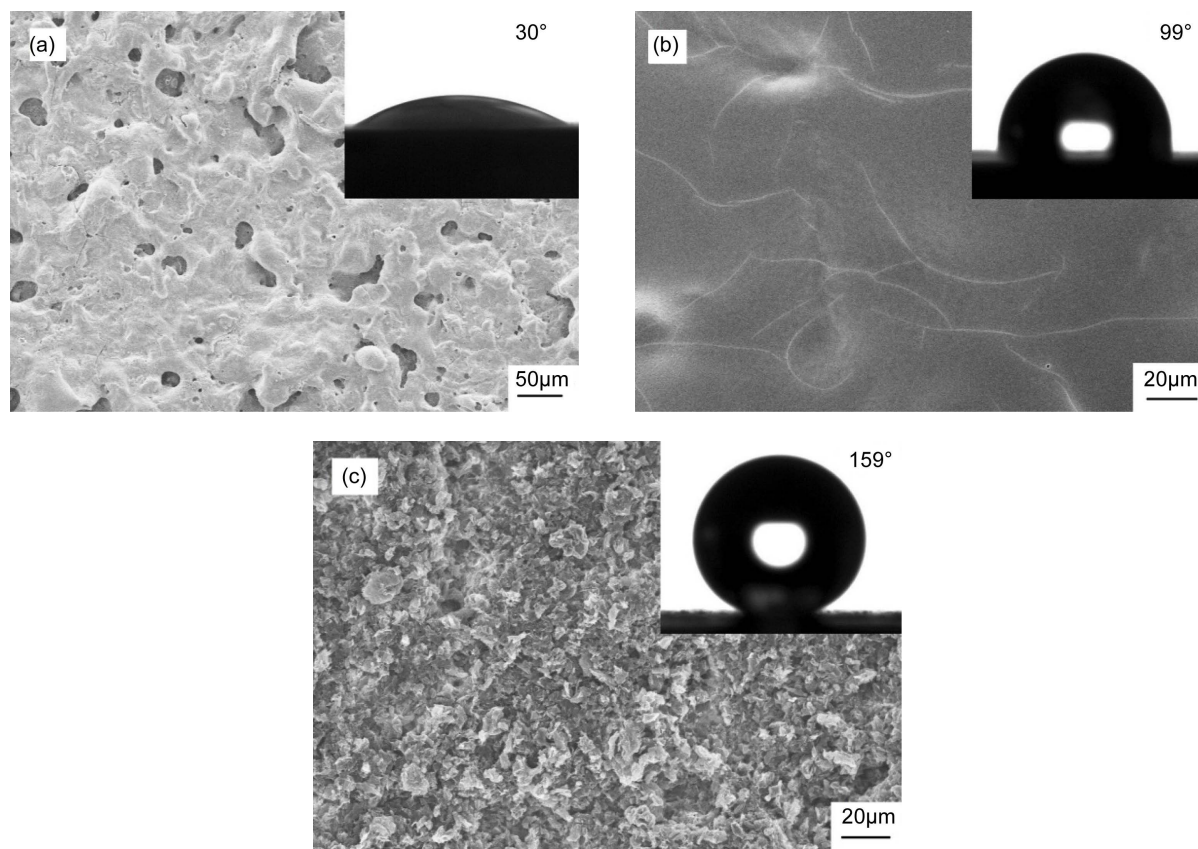


Figure 1. Surface morphologies and contact angles of MAO intermediate layer (a), polystyrene composite film (b) and graphene/polystyrene composite film (c)

图 1. 微弧氧化膜层接触角及试样表面形貌(a), 聚苯乙烯滴涂后接触角及试样表面形貌(b), 聚苯乙烯/石墨烯共混液滴涂后接触角试样表面形貌(c)

3.2. 膜层的化学组成

聚苯乙烯膜层和石墨烯/聚苯乙烯膜层的红外光谱结果见图 2。从图中我们可以得出, 在 3026 cm^{-1} 处聚苯乙烯膜层出现了苯环的 C—H 峰, 2851 cm^{-1} 和 2919 cm^{-1} 为亚甲基的 C—H 对称和不对称伸缩振动峰, 1602 cm^{-1} 、 1493 cm^{-1} 和 1453 cm^{-1} 出现了苯环的 C—C 峰, 700 cm^{-1} 为苯环上 C—H 弯曲变形振动吸收峰, 上述峰均为 PS 的特征峰[11] [12]。对比聚苯乙烯薄膜的红外光谱图, 在 3470 cm^{-1} 和 1091 cm^{-1} 处聚苯乙烯/石墨烯膜层出现了较为宽且强的峰, 这是分别是被完全还原的氧化石墨烯的 O—H 峰和 C—O 峰, 说明聚苯乙烯已经插层到石墨烯片层中。

3.3. 膜层的防腐性能

试样在 3.5 wt.% NaCl 溶液中的动电位极化曲线见图 3。镁合金试样的腐蚀电位 E_{corr} 为 -1.57 V , 腐蚀电流密度 i_{corr} 为 $1.18 \times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$, 经过微弧氧化处理后, 试样的 E_{corr} 正移至 -1.50 V , i_{corr} 降低了 2 个数量级。微弧氧化膜层在镁合金试样表面生成的陶瓷氧化层, 不仅有良好的电绝缘性, 而且与基体紧密结合, 较好地抑制了镁合金的腐蚀。

而微弧氧化膜层再经聚苯乙烯/石墨烯修饰后试样 E_{corr} 继续正移至 -1.20 V , i_{corr} 较之降低了 4 个数量级, 数值为 $1.24 \times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$, 聚苯乙烯/石墨烯膜层作为复合膜层的外层, 起到了封孔的作用, 填补了微弧氧化过程中产生的微孔和细缝, 对腐蚀具有很好的阻抑作用。外部介质难以透过外层薄膜进入基

体, 复合膜层使试样的防腐性能大大提高。

为进一步比较各试样的耐蚀性能, 将其置于 3.5 wt.% NaCl 溶液中进行电化学阻抗测试。通常来讲, 阻抗模值 $|Z|_{f \rightarrow 0}$ 越大表明材料的腐蚀速率越低, 耐蚀性能越好[13]。

各试样的电化学阻抗膜值对比见图 4, 如图所示, 各试样阻抗低频模值从小到大依次为 $|Z|_{\text{bare}} < |Z|_{\text{MAO}} < |Z|_{\text{PS}} < |Z|_{\text{G/PS}}$, 与裸镁合金试样比较, 聚苯乙烯/石墨烯修饰的微弧氧化镁合金试样的 $|Z|_{f \rightarrow 0}$ 提升了 4 个数量级, 很好的说明了它的腐蚀速率最小, 防护性能最优, 验证了动电位极化曲线测试的结果。

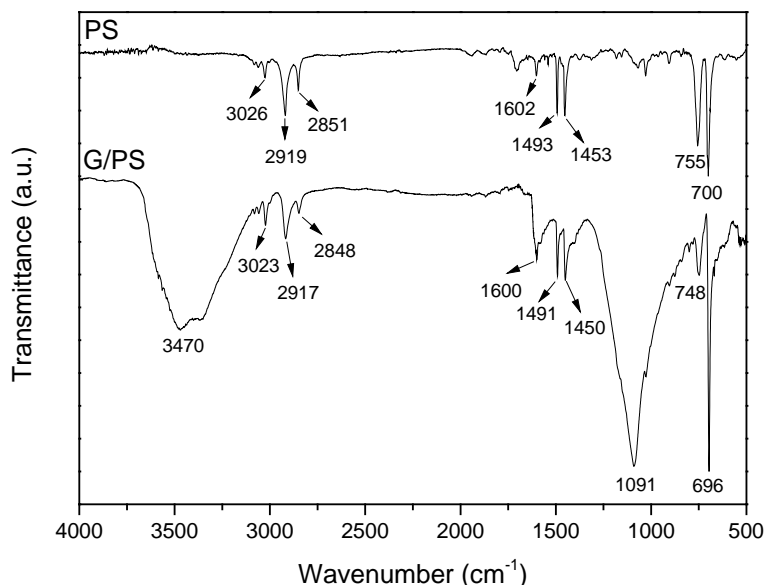


Figure 2. FTIR images of polystyrene film and graphene/polystyrene film

图 2. 聚苯乙烯薄膜和石墨烯/聚苯乙烯薄膜 FTIR 图

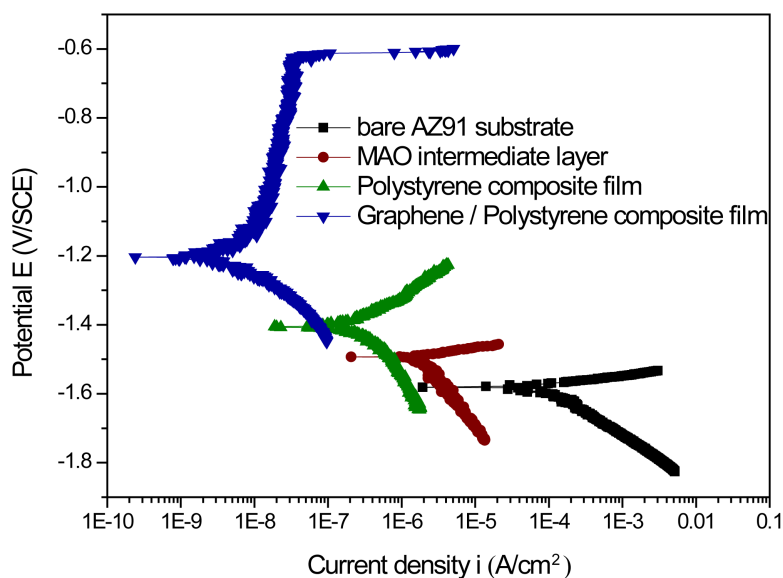


Figure 3. Potentiodynamic polarization curves of various samples in 3.5 wt.% NaCl solution

图 3. 试样在 3.5 wt.% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

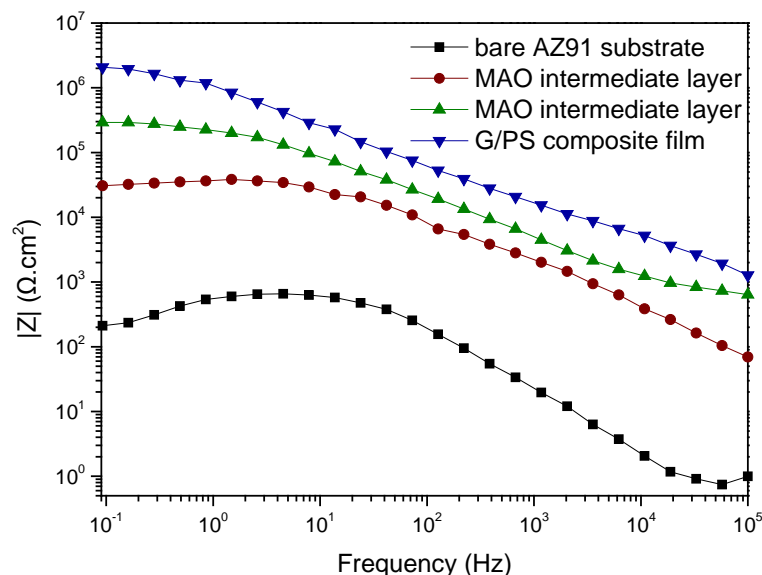


Figure 4. Impedance values of various samples in 3.5 wt.% NaCl solution
图 4. 各试样在 3.5 wt.% NaCl 溶液中的阻抗膜值图

4. 结论

(1) AZ91 镁合金经过微弧氧化处理, 获得一层表面粗糙多孔的亲水性氧化层; 经聚苯乙烯修饰后, 得到了疏水性复合膜层; 而经聚苯乙烯/石墨烯滴涂后, 形成了超疏水复合膜层, 接触角达到 159° 。

(2) 镁合金经过微弧氧化后防腐性能获得了一定的提升, 但表面的微孔和裂缝结构使外部介质容易进入产生局部腐蚀, 聚苯乙烯膜层和聚苯乙烯/石墨烯膜层均能使微弧氧化处理后的镁合金的防腐性能进一步的提高, 但后者的防腐性能更高。

参考文献 (References)

- [1] Lorimer, G.W. and Robson, J. (2008) Review on Research and Development of Magnesium Alloys. *Acta Metallurgica Sinica*, **21**, 313-328. [https://doi.org/10.1016/S1006-7191\(08\)60054-X](https://doi.org/10.1016/S1006-7191(08)60054-X)
- [2] Polmear, I.J. (1994) Magnesium Alloys and Applications. *Materials Science and Technology*, **10**, 1-16. <https://doi.org/10.1179/mst.1994.10.1.1>
- [3] 朱绒霞. 服役环境下镁合金材料腐蚀的研究[J]. 装备环境工程, 2006, 3(2): 50-52.
- [4] 董凯辉, 宋影伟, 单大勇, 等. 镁合金微弧氧化技术的研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 74-80.
- [5] Krishna, L.R., Poshal, G., Jyothirmayi, A., et al. (2013) Compositionally Modulated CGDS + MAO Duplex Coatings for Corrosion Protection of AZ91 Magnesium Alloy. *Journal of Alloys & Compounds*, **578**, 355-361. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.036>
- [6] Tang, Y., Zhao, X., Jiang, K., et al. (2010) The Influences of Duty Cycle on the Bonding Strength of AZ31B Magnesium Alloy by Microarc Oxidation Treatment. *Surface & Coatings Technology*, **205**, 1789-1792. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.05.016>
- [7] 翟世伟, 李晓燕, 王梦龙, 等. 基于铸铝微弧氧化构筑超疏水表面及工艺优化[J]. 材料保护, 2016, 49(4): 36-39.
- [8] 李杰, 刘玉德, 黄雅婷, 等. 基于微/纳二元结构镁合金超疏水膜层的制备[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(7): 1707-1713.
- [9] 龚佑宁, 于连江, 潘春旭. 石墨烯及其在金属防腐中应用的研究进展[J]. 中国舰船研究, 2016, 11(1): 80-88.
- [10] Lin, G., Ding, J. and Yu, H. (2016) Research in Graphene-Based Anticorrosion Coatings. *Progress in Chemistry -Beijing-*, **28**, 737-743.
- [11] 陈霞, 翟翠萍. 乳液聚合法制备纳米金/聚苯乙烯复合粒子[J]. 化学研究, 2014, 25(1): 20-23.

-
- [12] 庞月红, 李朝霞, 沈晓芳, 等. 静电纺丝技术制备聚苯乙烯/石墨烯复合纳米纤维[J]. 化学通报, 2012, 75(11): 1040-1043.
- [13] Hao, L., Chen, Z., Wang, R., *et al.* (2012) A Non-Aqueous Electrodeposition Process for Fabrication of Superhydrophobic Surface with Hierarchical Micro/Nano Structure. *Applied Surface Science*, **258**, 8970-8973.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.130>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: ms@hanspub.org