

doi:10.16112/j.cnki.53-1223/n.202507280001

引用格式:张晓晨,杨闯,姜旭,等.封闭循环系统下镁合金水滑石类转化膜耐蚀性能研究[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2026,51(1):34-44.

Citation:ZHANG Xiaochen, YANG Chuang, JIANG Xu, et al. Corrosion Resistance of Magnesium Alloy Hydrotalcite Conversion Coating under Closed Circulation System[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science), 2026,51(1):34-44.

封闭循环系统下镁合金水滑石类 转化膜耐蚀性能研究

张晓晨¹, 杨闯¹, 姜旭¹, 陈永生¹, 赵佳祥¹, 周鹏², 张涛², 王福会²

(1. 黑龙江工程学院材料科学与工程学院, 黑龙江哈尔滨 150050; 2. 东北大学数字钢铁全国重点实验室, 辽宁沈阳 110819)

摘要:为开发绿色、高效、高耐蚀镁合金表面处理技术,首次提出了封闭循环系统——CO₂增压法制备系统,通过CO₂分压实现水滑石转化膜成膜过程中关键参数的协同控制.利用SEM、XRD、XPS分别分析转化膜的形貌、晶体结构和成分,利用动电位极化曲线、析氢和浸泡测试研究镁合金水滑石转化膜的耐蚀性能.研究表明,封闭循环系统下,CO₂增压使镁合金水滑石转化膜更加致密,具有明显的水滑石晶体结构,转化膜的主要成分包括Mg1s、Al2p、O1s和C1s,转化膜的自腐蚀电流*i*_{corr}为(8.92±1.37)μA/cm²,自腐蚀电位*E*_{corr}为-1.36V,析氢速率只有(0.624±0.028)mL/(h·cm²),腐蚀等级7G.与现有的一步法和两步法相比,无论是从微观结构还是耐蚀性能上,利用封闭循环系统制备的AZ91D镁合金水滑石转化膜都具有明显的优越性.

关键词:封闭循环体系;水滑石转化膜;CO₂增压法;微观结构;耐蚀性能

中图分类号:TG174.4 文献标识码:A 文章编号:1007-855X(2026)01-0034-11

Corrosion Resistance of Magnesium Alloy Hydrotalcite Conversion Coating under Closed Circulation System

ZHANG Xiaochen¹, YANG Chuang¹, JIANG Xu¹, CHEN Yongsheng¹,

ZHAO Jiexiang¹, ZHOU Peng², ZHANG Tao², WANG Fuhui²

(1. School of Material Science and Engineering, Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150050, China;

2. Digital Steel National Key Laboratory, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: In order to develop a green, efficient and highly corrosion-resistant magnesium alloy surface treatment technology, this paper proposes for the first time a closed-cycle system based on CO₂ pressurization preparation. This system enables coordinated control of key parameters during the formation of hydrotalcite conversion coatings through CO₂ pressurization. The morphology, crystal structure, and composition of the conversion coatings were analyzed using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) respectively. The corrosion resistance of the hydrotalcite conversion coating was eval-

收稿日期:2025-07-28. 基金项目:国家自然科学基金项目(52201066, U21A2045);教育部重点实验室开放基金项目(NEU-ATM-2024-3*);黑龙江省自然科学基金项目(LH2024E116);黑龙江省高校科研基本经费项目(2022GJ07).

作者简介:张晓晨(1982-),女,博士,副教授.主要研究方向:金属腐蚀与防护、先进镁合金表面处理技术等.

E-mail:zxc161616@126.com

uated by potentiodynamic polarization curves, hydrogen evolution tests, and immersion tests. The results indicate that under the closed - cycle system, CO₂ pressurization facilitates the magnesium alloy hydrotalcite conversion coating more dense with a clear hydrotalcite crystal structure. The main components of the coating include Mg 1s, Al 2p, O 1s, and C 1s. The self - corrosion current density (i_{corr}) was $(8.92 \pm 1.37) \mu\text{A}/\text{cm}^2$, the corrosion potential (E_{corr}) was -1.36 V , and the hydrogen evolution rate was only $(0.624 \pm 0.028) \text{ mL}/\text{h} \cdot \text{cm}^2$, corresponding to a corrosion grade of 7G. Compared with the existing one - step and two - step methods, the hydrotalcite conversion coating prepared on AZ91D magnesium alloy using this closed - cycle system exhibits obvious advantages in both microstructure and corrosion resistance.

Keywords: closed cycle system; hydrotalcite conversion coating; CO₂ pressurization method; microstructure; corrosion resistance

0 引言

镁及镁合金由于低密度、高比强度和比刚度、高导热和导电系数,以及优良的生物性能和易回收性能,在交通运输、航空航天、3C 电子、生物医疗等领域有着广泛而巨大的发展潜力^[1-5]。但是,耐腐蚀性能差一直是镁合金面临的重要问题之一。一方面,自发在镁合金表面形成的氧化物/氢氧根膜疏松多孔,不能起到有效的防护效果;另一方面,由于电解质环境中第二相、杂质相的电位差,使基体发生电偶腐蚀。此外,残余内应力引起的应力腐蚀或疲劳也会加速镁合金的腐蚀。因此,耐蚀性差成为阻碍镁合金在的工程上进一步应用的瓶颈问题^[6-10]。人们从镁合金腐蚀机理和表面防护技术方面做了大量的工作,发现通过对镁合金表面进行表面改性和表面处理,可以实现对镁合金基体的有效防护,如:金属表面化学转化处理、电镀、阳极氧化、物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, PVD)等。其中,化学转化处理已成为镁合金重要的防腐蚀手段。在近十年的时间里,铬酸盐转化膜应用最为广泛,对合金基体具有非常好的保护效果。但是铬酸盐不仅会对生态环境造成严重污染,而且对人体健康也存在极大危害,因此近年来已逐渐被禁用。随后,人们研发了很多无铬化学转化膜,如:磷酸盐、高锰酸磷酸盐、锡酸盐、钒酸盐、铈酸盐、镧酸盐以及水滑石转化膜,其中水滑石因其绿色、环保特性而备受关注^[11-16]。Lin 等^[17-18]基于镁合金和碳酸溶液的特点,利用碳酸溶液在 AZ91D 镁合金上实现了水滑石转化膜处理。Uan 等^[19]和 Lin 等^[20]对上述的成膜工艺进行了优化,表明通过氢氧化钠调节成膜溶液的 pH 值,可以有效提高水滑石转化膜处理方法的制备效率。Chen 等^[21-23]也开发了一种在 AZ31 镁合金基体表面制备水滑石膜的方法,该方法将形成的具有网状裂纹的前驱体薄膜进行处理后,转变为致密均匀的水滑石($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)薄膜,这种致密的水滑石薄膜可以为 AZ31 合金提供有效的保护。Syu 等^[24]和 Zhang 等^[25]采用共沉淀法和水热工艺在 AZ31 镁合金基体上制备了镁合金水滑石膜层,有垂直于基材表面堆叠的纳米板和离子交换能力,具有优异的耐腐蚀性。综上所述,一步法环境友好,也无需特别的前处理,解决了膜层与基体结合差的痛点,但是,要想获得超过 10 μm 的膜层制备时间往往需要 24 h,且膜层致密性差。两步法在一步法的基础上进行了工艺优化,提升了制备效率,制备 5 ~ 10 μm 的膜层仅需要 4 h,致密性也得到了改善,但是增加了复杂的溶液 pH 调节过程,工业实施起来具有一定的困难。电化学辅助法制备的膜层均匀致密,也提升了制备效率,制备 5 ~ 10 μm 的膜层需要 6 ~ 8 h,但是成膜溶液对环境不友好,设备工艺复杂。蒸汽法也能获得均匀致密的膜层,蒸汽抑制团聚提高膜层分散性,但是需要进行前处理的同时,成膜时间长达 100 h,成膜过程难以控制、设备复杂、制备周期过长,且以上方法的成膜溶液都不能循环利用^[26-27]。

因此,本文在传统水滑石转化膜的研究基础上重点解决以下几个问题:1)转化膜制备周期长的问题;2)溶液的循环利用问题;3)处理过程中不稳定的问题。本文提出了一种 CO₂ 增压制备镁合金水滑石转化膜的新方法,用以提高水滑石转化膜的制备效率和设备稳定性,并用 CO₂ 增压对水滑石转化膜的微观组织、相结构、元素组成、耐蚀性能的影响机制进行了系统的研究。

1 试验

1.1 材料

本文选择的实验材料为商用的 AZ91D 铸态镁合金,其质量百分数比分别为:8.8% Al、0.69% Zn、0.212% Mn、0.02% Si、0.002% Cu、0.005% Fe、0.001% Ni,其余的为镁基体.利用线切割将铸态下的镁合金锭切割成 20 mm × 10 mm × 5 mm 的样品,为了便于转化膜的处理及样品测试,样品边缘中间位置保留一个 Φ 2 mm 的圆孔.依次用 1000[#]、2000[#]、3000[#] SiC 水磨砂纸将样品打磨平整,利用无水乙醇超声清洗打磨好的样品,用吹风机冷风吹干备用.

本文在现有标准大气压开放体系一步法、两步法的研究基础上,提出了封闭循环体系的 CO₂ 增压法,并利用其制备镁合金水滑石转化膜,其具体参数见表 1.

表 1 AZ91D 镁合金不同方法水滑石转化膜的制备工艺参数

Tab. 1 Preparation process parameters of hydroxalite conversion coatings on cast AZ91D magnesium alloy by different methods

制备方法	制备工艺	溶液体积/L	是否循环利用	温度/℃	制备时间/h	制备效率
一步法	CO ₂ _24 h	1	否	50	24	I/24
两步法	CO ₂ _2 h/pH11.5_2 h	1	否	50	4	I/4
CO ₂ 增压法	CO ₂ _3 MPa_0.5 h	1	是	50	0.5	I/0.5

注:转化膜的制备效率,即单位时间所能完成的样品处理效率.制备效率与制备时间成反比,假制备量为定值 I ,制备时间越短,制备效率就越高^[28-29].

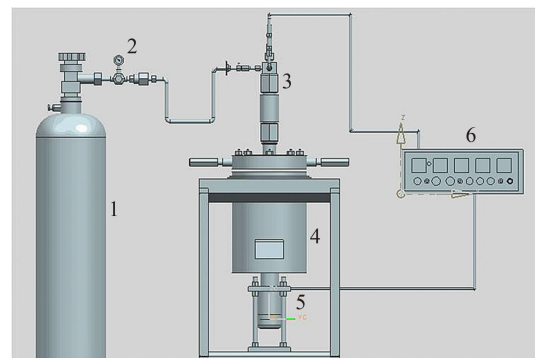
三种制备镁合金水滑石转化膜的方法都利用了同一个典型的 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 溶液,其具体制备方法为:在室温条件下,将工业 CO₂ 气体以特定的流速通入到去离子水中,持续 20 min,其中 CO₂ 气体的通入速度为 1 dm³/min,去离子水的体积为 1 000 mL.上述方法制备的过饱和 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 离子溶液,pH 值保持在 4.3.一步法制备镁合金水滑石膜层的方法:将处理好的镁合金样品静置在 50 ℃ 的 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 离子溶液中 24 h,记为 CO₂_24 h 处理^[17-18].两步法制备镁合金水滑石膜层的方法:首先将处理好的镁合金样品静置在 50 ℃ 的 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 离子溶液中,并连续通入工业 CO₂ 保持 2 h;随后,将 1.25 mol/L NaOH 滴入预先准备好的 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 离子溶液中,充分搅拌,使 pH 值保持在 11.5,将之前处理好的样品立即置于此溶液中静置 2 h,记为 CO₂_2 h/pH11.5_2 h^[19-20].CO₂ 增压法:将 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 离子溶液和处理好的样品置于高压釜的制膜室中,利用工业 CO₂ 气体将制膜室的分压调节至 3 MPa、温度 50 ℃、静置 0.5 h,记为 CO₂_3 MPa_0.5 h.

1.2 CO₂ 增压法

CO₂ 增压法的制备室属于中高压釜体,其选择的材料是 0Cr18Ni9Ti,耐压等级中级,压力范围在 1.6 ~ 10 MPa,恒压维持,波动范围在 ±0.01 MPa,加压速率 0.1 ~ 0.5 MPa/min,无需搅拌,CO₂ 纯度为工业 CO₂ (≥99.5%)即可满足实验要求.实验中的气体是可回收的,封闭体系的体积为 5 L,不需要特别的缓冲和除气步骤.其设备特点在于制备效率高、制膜系统稳定、整个制备过程零污染,其设备如图 1 所示.

1.3 微观结构测试及腐蚀评价

样品的表面形貌和截面形貌特征通过扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 进行观察分析.镁合金水滑石转化膜导电性能差,在进行表面形貌和截面形貌测试分析前需要喷金处理.在观



1. 加压装置; 2. 气体流量安全阀; 3. 热电偶;
4. 制膜室; 5. 加热装置; 6. 控制系统

图 1 CO₂ 增压法制备系统的结构图

Fig. 1 Structure diagram of the preparation system for CO₂ pressurization method

察样品的截面形貌前需用环氧树脂对样品进行镶嵌. 首先将样品置于硅胶中, 将混合均匀的固化剂与环氧树脂倒入硅胶中, 其比例为 1:3, 样品在室温下固化 12 h 后从硅胶套中取出; 然后, 依次利用 1000[#]、2000[#]、3000[#] 号 SiC 砂纸将固化后的样品进行打磨、抛光; 最后将处理之后的样品用去离子水冲洗干净, 再用无水乙醇擦拭吹干备用. 扫描电子显微镜型号为 Sigma-500(卡尔蔡司, 耶拿, 德国).

利用 X 射线衍射仪对样品进行物相分析. 镁合金水滑石膜层厚度偏薄, 在进行物相分析时需采用小角度掠射来确定薄膜样品的衍射峰. 本实验采用 Cu 靶材, 靶材的 X 射线波长 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ 、平行光模式、掠射角为 0.5° 、工作电压为 40 kV、电流为 30 mA. X 射线衍射仪型号为 D8-Discover(布鲁克, 斯图加特, 德国).

利用 X 射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)对膜层中元素的存在价态进行定性分析, 从而推断膜层中化合物的种类和成膜过程中可能发生的化学反应. 首先将待分析的样品膜层表面正对放入 XPS 测试仪器腔室内进行全谱扫描, 然后对膜层中主要元素(Mg、Al、O、C)作精确扫描, 利用 XPSPEAK(version 4.1)软件对 XPS 谱图进行分峰拟合处理. 本研究使用的 X 射线能谱仪型号为 AXIS-URA DLD(XPS, 克雷多斯, 英国).

采用 Zahner Zennium 电化学工作站对样品进行电化学测试分析. 本文的电化学测试主要采用三电极体系, 其中测试样品为工作电极, 铂片为对电极, 饱和氯化钾为参比电极. 电化学测试的溶液为质量百分数为 3.5% 的氯化钠溶液, 测试温度为 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$. 采用硅橡胶对电化学腐蚀试样进行密封, 并预留出 1.0 cm^2 腐蚀电极表面, 用导线接引牢固. 在进行电化学测试之前, 将样品浸泡在测试溶液中 15 min, 待开路电位处于平稳后才能进行样品的测试. 本文电化学测试的扫描速度为 0.333 mV/s , 阳极极化曲线扫描的起始电位是从开路电位(Open-Circuit Potential, OCP)开始, 扫描至电流密度达到 1 mA/cm^2 时停止, 阴极极化曲线扫描至相对于开路电位 -300 mV 时停止.

由镁合金的腐蚀机理可知, 镁合金在腐蚀过程中, 每消耗同样摩尔数的镁, 就会产生同样摩尔数的氢气. 通过收集镁合金腐蚀过程中产生的氢气并计算其体积就可以得到镁合金的腐蚀速率. 本文采用自制的析氢装置进行析氢测试, 其具体装置如图 2 所示. 测试时首先将 3.5% NaCl 溶液沿滴定管壁缓慢注入至刻度线零位, 然后迅速将滴定管倒置并垂直固定于装有同浓度 500 mL 烧杯的 NaCl 溶液中, 待管内液面稳定 10 min 后, 读取初始液面刻度, 最后分别再浸泡 1、6、12、24、30、36、48 及 72 h, 记录滴定管液面高度, 相邻时间点的液面差经温度压力校正后换算为析氢体积. 为避免溶液浓度衰减影响测试精度, 每 48 h 更换一次 NaCl 溶液, 换液过程中保持试样在密闭环境中快速转移, 确保测试连续性.

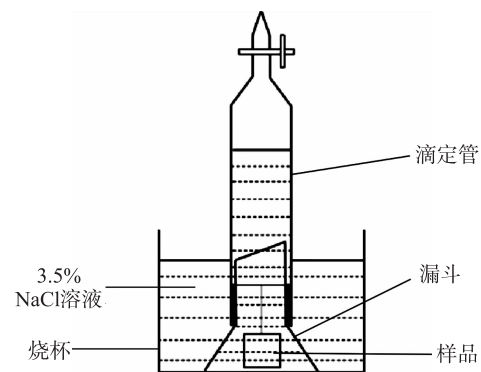


图 2 析氢测试装置图

Fig. 2 Hydrogen evolution test device diagram

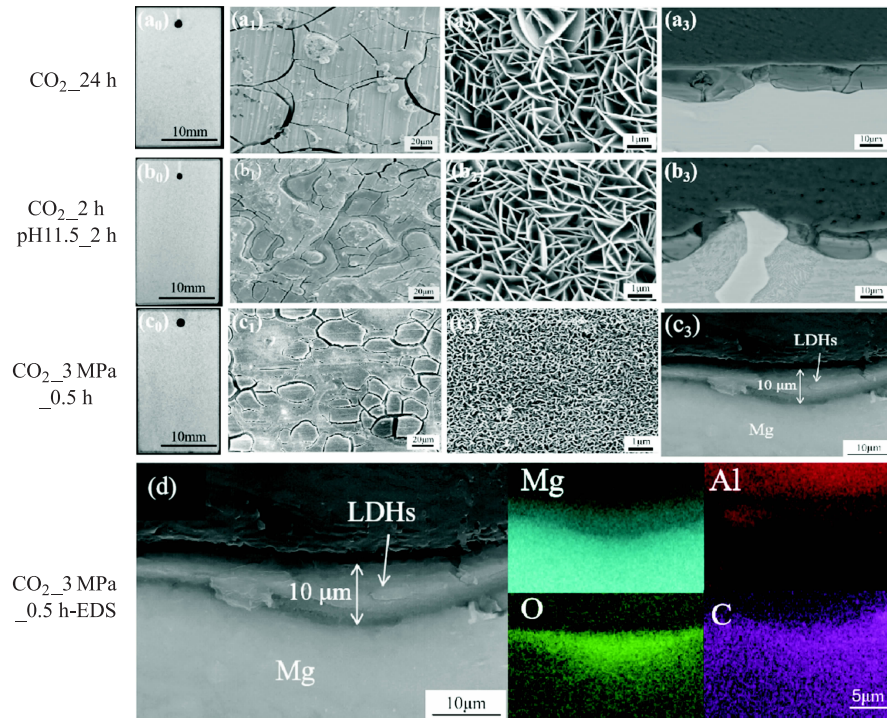
为了阐明膜层发生腐蚀的初始位置和腐蚀的演变过程, 本文选用 3.5% NaCl 溶液对不同方法制备的样品进行了为期 72 h 的浸泡实验. 具体的试验操作是: 将试样悬挂并浸泡于装有 3.5% NaCl 溶液的 500 mL 广口瓶中, 每 24 h 更换一次 3.5% NaCl 溶液. 记录膜层表面腐蚀点的变化, 膜层一旦遭到破坏, 在镁合金基体和膜层之间就会构成电偶腐蚀, 腐蚀的真实形貌就可以用数码相机记录下来.

2 结果

2.1 微观结构测试结果

利用扫描电镜(SEM)分别对不同样品的表面形貌和截面形貌进行测试, 其测试结果如图 3 所示.

三种方法制备水滑石转化膜的宏观形貌差别不大(图 3(a₀)、(b₀)、(c₀)), 但是三种方法制备水滑石转化膜微观裂纹的分布、最小粒子的形态尺寸、截面的致密度等却存在很大的差别. 利用 CO₂-24 h 制备的



(a₀) 宏观形貌; (a₁) 表面形貌; (a₂) 微观粒子特征; (a₃) 截面形貌 - CO₂_24 h; (b₀) 宏观形貌; (b₁) 表面形貌; (b₂) 微观粒子特征; (b₃) 截面形貌 - CO₂_2 h/pH11.5_2 h; (c₀) 宏观形貌; (c₁) 表面形貌; (c₂) 微观粒子特征; (c₃) 截面形貌; (d) EDS 能谱图 - CO₂_3 MPa_0.5 h

图 3 不同方法制备水滑石转化膜的结构形貌测试结果

Fig. 3 The micromorphologies of hydrotalcite conversion coatings prepared by different methods

水滑石转化膜样品的表面清晰可见网状的裂纹(图 3(a₁)),放大时清晰可见层片状的结构(图 3(a₂)),在同一成膜工艺的截面形貌特征中(图 3(a₃))清晰可见存在着裂纹,且部分裂纹直至基体. CO₂_2 h/pH11.5_2 h 样品的表面网状裂纹消失(图 3(b₁)),网状裂纹变成了不规则的细小裂纹,放大时清晰可见层片状的结构(图 3(b₂)),在同一成膜工艺的截面形貌特征中(图 3(b₃))水滑石转化膜在垂直于截面方向上高低起伏,且也分布着一些裂纹. CO₂_3 MPa_0.5 h 样品表面相对于 CO₂_24 h 样品和 CO₂_2 h/pH11.5_2 h 样品来说更加平整(图 3(c₁)),外表面呈现着龟状裂纹,放大时清晰可见均匀细小的蜂窝状结构(图 3(c₂)).在同一成膜工艺的截面形貌特征中(图 3(c₃)),CO₂ 增压法制备的转化膜微观结构表现得更加均匀、致密(图 3(d)).

利用 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)对不同方法制备的水滑石转化膜层的晶体结构进行研究,如图 4 所示. 由图 4 可以看出,三种方法制备的转化膜都具备明显的水滑石晶体结构,在 10.9016°角可以清晰地观察到水滑石转换涂层的特征峰. 水滑石相的(0 0 3)反射基距为 0.73 nm,与已发现的含碳酸盐阴离子 Mg-Al 水滑石载荷的(0 0 3)反射值非常吻合^[17-18]. 利用 XPS 研究了水滑石转化涂层的元素组成和表面化学状态. CO₂_3 MPa 下水滑石转化涂层的 XPS 测量谱中(图 5(a)),Mg 1s、Al 2p、O 1s 和 C 1s 的峰显示了膜

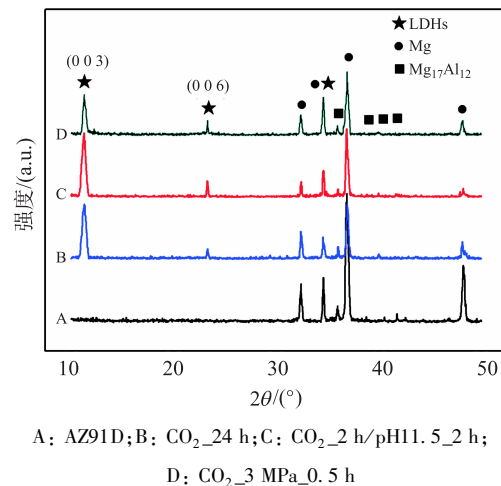
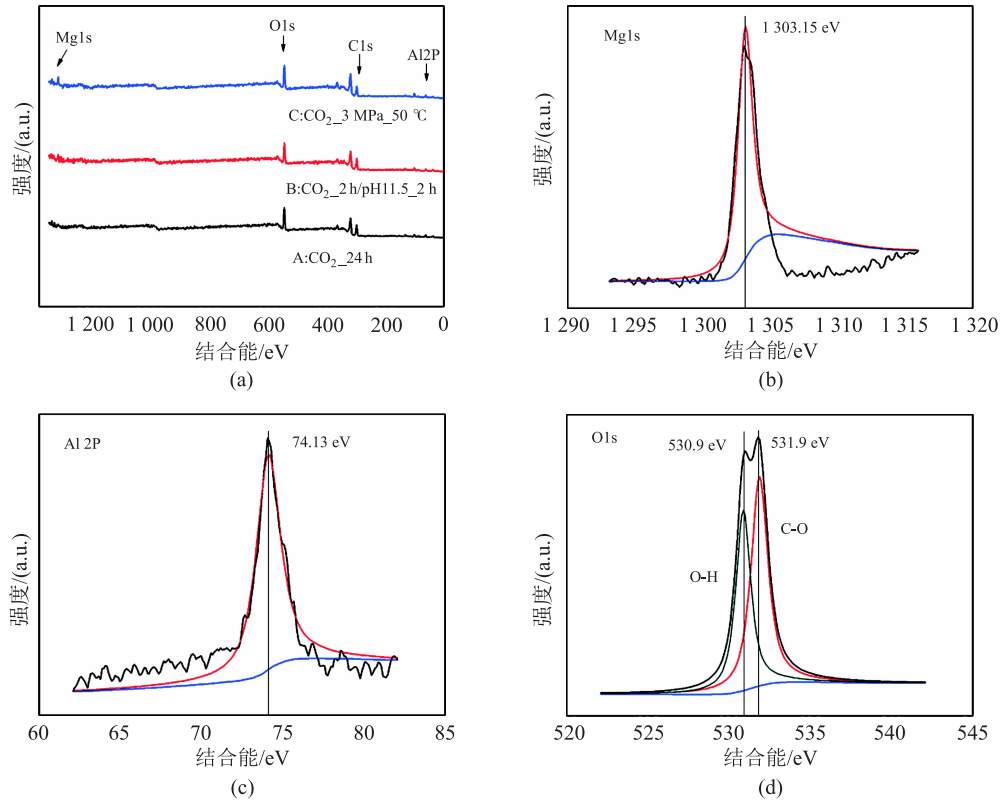


图 4 不同方法制备镁合金水滑石转化膜的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of hydrotalcite conversion coatings prepared by different methods

层的成功沉积(图 5(b) ~ (d)). 由图 5 可知, AZ91D 镁合金上水滑石转化涂层的主要成分为 O、C、Al 和 Mg 元素, 这也说明 CO₂ 增压促进了水滑石转化膜层的生长.



(a) XPS 测量光谱; (b ~ d) CO₂_3 MPa_50℃ 的卷积

图 5 不同方法制备的水滑石转换涂层的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of hydrotalcite conversion coatings prepared by different methods

2.2 耐蚀性能测试结果及分析

利用电化学测试手段分别测试 AZ91D 镁合金基体、一步法、两步法、CO₂ 增压法所制备样品在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为, 其测试结果如图 6 所示. 由图 6 可以看出, CO₂_3 MPa_0.5 h 样品的阴极过程和阳极过程均发生了相应的转变, 其样品膜层的破坏行为主要表现为“阴极的活性溶解”. 动电位极化曲线中的自腐蚀电位、自腐蚀电流等参数可以对材料的耐蚀性能进行评价. 其中, 自腐蚀电位为热力学参数, 代表材料耐蚀性倾向的大小, 其数值越正, 耐腐蚀的倾向性越好; 自腐蚀电流为动力学参数, 代表材料在所处环境中的腐蚀速度, 其数值越小, 腐蚀速度越小. 推算不同样品的自腐蚀电位(E_{corr})、自腐蚀电流密度(i_{corr})和效率百分比等电化学参数, 其统计结果见表 2.

CO₂_3 MPa_0.5 h 样品的自腐蚀电位 E_{corr} 为 -1.36 V, 更加趋于正值, 其自腐蚀电流 i_{corr} 为 $(8.92 \pm 1.37) \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 比 AZ91D 镁合金基体低近一个数量级. 动电位极化曲线测试分析结果说明, CO₂ 增压法处

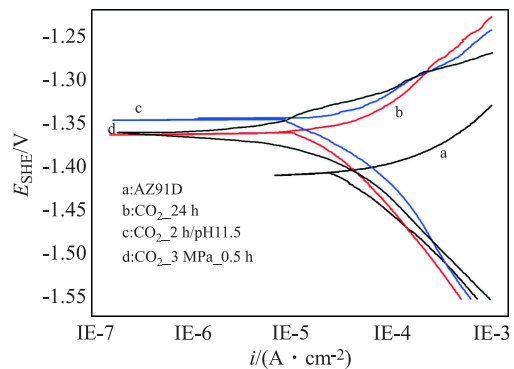


图 6 铸态 AZ91D 镁合金和不同方法制备 AZ91D 镁合金水滑石转化膜在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of cast AZ91D magnesium and the hydrotalcite conversion coating with on AZ91D magnesium alloy prepared by different methods in 3.5% NaCl solution

说明, CO₂ 增压法处

理 AZ91D 镁合金水滑石类转化膜可有效地增强其耐腐蚀性能. 依据电化学参数的推算结果, 封闭循环体系下, CO_2 _3 MPa_0.5 h 样品的自腐蚀电流更小、自腐蚀电位更加趋正, 对应的效率百分比也最大; 而标准大气压下, 一步法 CO_2 _24 h 与两步法 CO_2 _2 h/pH11.5_2 h 样品的自腐蚀电流较大, 对应的耐蚀性能不如封闭循环体系下 CO_2 _3 MPa_0.5 h 样品好.

表 2 AZ91D 镁合金不同方法水滑石转化膜的电化学测试结果

Tab. 2 Electrochemical test results of the hydrotalcite conversion coating on AZ91D magnesium alloy prepared by different methods

电化学参数	样品			
	AZ91D	CO_2 _24 h	CO_2 _2 h/pH11.5_2 h	CO_2 _3 MPa_0.5 h
$E_{\text{corr}}/(\text{V}, \text{SCE})$	-1.41(±0.059)	-1.34(±0.054)	-1.36(±0.026)	-1.36(±0.034)
$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	83.62(±1.67)	17.34(±1.78)	15.81(±1.69)	8.92(±1.63)
效率百分比/%	-	79.3	81.1	89.3

注: 样品中动电位极化曲线的阳极/阴极扫描方向分别是开路电位到 ± 300 mVvs. OCP, 扫描速率 0.333 mV/s, 极化起止电位分别为 ± 1.6 V, 计算 Tafel 区方法的先行拟合区间分别是自腐蚀电位到 -300 mV 的区间. 样品扫描的电流上限为 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

利用析氢装置测试不同样品的析氢速率结果如图 7 所示. 由图 7 可以看出, 不同样品的析氢速率表现出明显的差异. 经过处理的样品, 其表面生成一层保护性的水滑石膜层, 导致其样品的析氢速率明显小于 AZ91D 镁合金基体. CO_2 增压法样品的析氢速率最低, 与两步法样品的析氢速率相近, 两种方法都明显低于一步法. CO_2 _3 MPa_0.5 h 样品的 HER 值为 $(0.624 \pm 0.028) \text{ mL}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$, 比 AZ91D 镁合金基体的析氢反应 (Hydrogen Evolution Reaction, HER) 值低了近 3 倍, 其具体参数见表 3.

全浸泡测试可以最直接、最真实地反映样品的腐蚀特征. 本文利用全浸泡实验对铸态 AZ91D 镁合金、一步法、两步法、 CO_2 增压法所制备样品进行了测试, 测试结果如图 8 所示. 根据国际腐蚀标准评定办法: ASTM D610-08^[30], 估算 AZ91D 镁合金基体、一步法、两步法、 CO_2 增压法所制备样品在浸泡后的点蚀表面积百分比, 并预测了其腐蚀等级. 从测试结果可以看出, 经过处理的样品表面生成一层水滑石膜层, 该膜层对样品的耐蚀性能都有一定的改善. 但是由于处理方法不同以及膜层微观结构的差异, 其样品表面腐蚀面积的百分比明显不同. 利用 Pro Plus6.0 的涂层渲染工具统计图 7 中铸态 AZ91D 镁合金和不同方法制备 AZ91D 镁合金水滑石转化膜在 0.6 mol/L NaCl 溶液中浸泡 72 h 后样品表面的腐蚀点, 具体统计依据及统计结果见表 4 和表 5.

表 3 AZ91D 镁合金不同方法水滑石转化膜的析氢测试结果

Tab. 3 Hydrogen evolution test results of the hydrotalcite conversion coatings on AZ91D magnesium alloy prepared by different methods

样品	AZ91D	CO_2 _24 h	CO_2 _2 h/pH11.5_2 h	CO_2 _3 MPa_0.5 h
析氢速率/ $(\text{mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	1.920 ± 0.114	0.756 ± 0.212	0.658 ± 0.031	0.624 ± 0.028

注: 重复次数为 3 次.

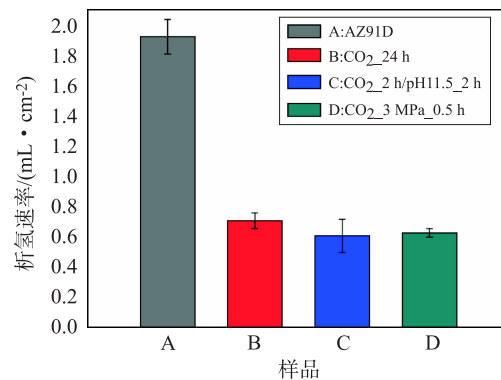
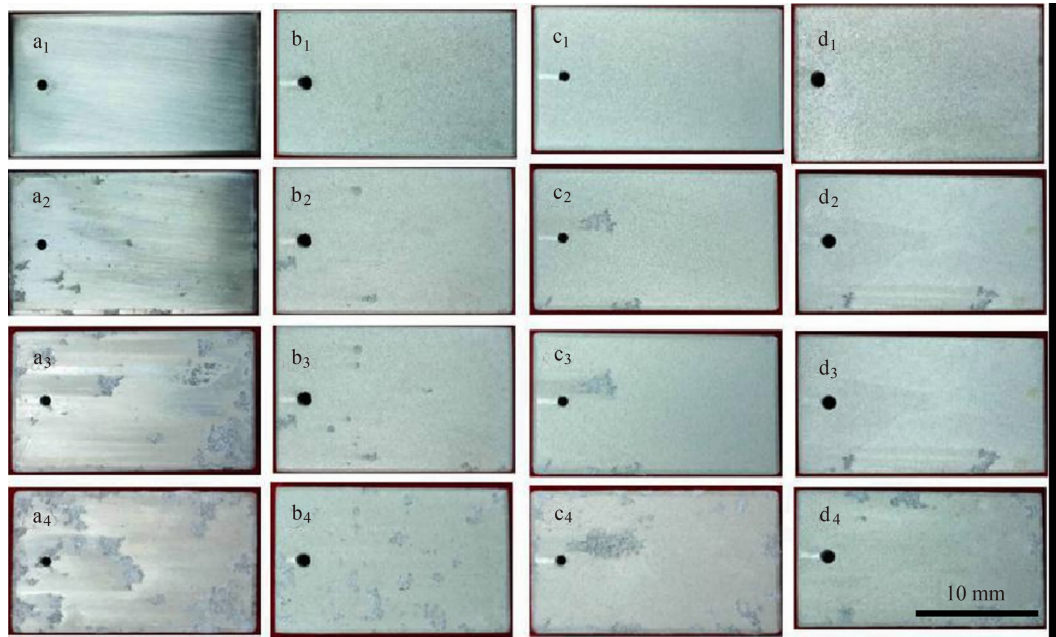


图 7 AZ91D 镁合金不同方法制备 AZ91D 镁合金水滑石转化膜在 0.6 M NaCl 溶液中的析氢曲线
Fig. 7 Hydrogen evolution curve the specimens AZ91D magnesium and the hydrotalcite conversion coatings on AZ91D alloy prepared by different methods in 0.6 M NaCl solution



(a₁) 0 h; (a₂) 24 h; (a₃) 48 h; (a₄) 72 h 铸态 AZ91D 镁合金样品; (b₁) 0 h; (b₂) 24 h; (b₃) 48 h; (b₄) 72 h CO₂_24h 样品; (c₁) 0 h; (c₂) 24 h; (c₃) 48 h; (c₄) 72 h CO₂_2h /pH11.5_2h 样品; (d₁) 0 h; (d₂) 24 h; (d₃) 48 h; (d₄) 72 h CO₂_3MPa_0.5 h 样品

图 8 铸态 AZ91D 镁合金和不同方法制备 AZ91D 镁合金水滑石转化膜在 0.6 mol/L NaCl 溶液中的腐蚀形貌

Fig. 8 Optical corrosion morphologies of the cast AZ91D magnesium and the hydrotalcite conversion coatings on AZ91D alloy prepared by different methods in 0.6 mol/L NaCl solution

表 4 ASTM D610 - 08 的对应点蚀面积百分比

Tab. 4 percentage of pitting area corresponding to ASTM D610 - 08

锈蚀等级	表面锈蚀百分数	目视试样		
		点(S)	一般(G)	针(P)
10	≤0.01%	-	-	-
9	(0.01% ,0.03%]	9 - S	9 - G	9 - P
8	(0.03% ,0.1%]	8 - S	8 - G	8 - P
7	(0.1% ,0.3%]	7 - S	7 - G	7 - P
6	(0.3% ,1.0%]	6 - S	6 - G	6 - P
5	(1.0% ,3.0%]	5 - S	5 - G	5 - P
4	(3.0% ,10.0%]	4 - S	4 - G	4 - P
3	(10.0% ,16.0%]	3 - S	3 - G	3 - P
2	(16.0% ,33.0%]	2 - S	2 - G	2 - P
1	(33.0% ,50.0%]	1 - S	1 - G	1 - P
0	>50.0%	-	-	-

全浸泡测试结果显示, AZ91D 镁合金基体在浸泡 72 h 后发生了严重的腐蚀, 金属表面存在着大量的腐蚀点和腐蚀坑, 腐蚀等级约为 3G 级; 而经过水滑石转化膜处理的样品, CO₂_3 MPa_0.5 h、CO₂_2 h/pH11.5_2 h 样品表面仅观察到少量的腐蚀点, 锈蚀等级均为 7G; 而 CO₂_24 h 样品表面腐蚀相对较为严重, 腐蚀点大面积分布, 腐蚀等级为 6G. 综合分析浸泡测试结果、极化曲线和析氢曲线, 发现其腐蚀规律一致. 耐蚀性能测试结

表 5 不同样品表面腐蚀等级统计结果

Tab. 5 Statistical results of surface corrosion grades of different samples

样品	腐蚀面积统计/%	腐蚀等级
AZ91D	15.47	3G
CO ₂ _24 h	0.85	6G
CO ₂ _2 h/pH11.5_2 h	0.29	7G
CO ₂ _3 MPa_0.5 h	0.23	7G

注: 重复次数为 3 次.

果一致显示:CO₂_3 MPa_0.5 h 和 CO₂_2 h/pH11.5_2 h 处理工艺均改善了 AZ91D 镁合金基体的耐腐蚀性能.

2.3 CO₂ 分压对水滑石转化膜成膜的影响

CO₂ 分压的引入改变了现有水滑石转化膜成膜的物理化学过程,CO₂ 分压改变了 CO₂ 气体在去离子水中的溶解度.CO₂ 气体在去离子水中的溶解度直接决定了水滑石转化膜溶液中 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 离子的浓度,CO₂ 分压直接影响了成膜过程电离反应.此外,CO₂ 溶解度也直接影响了成膜溶液的 pH 值,CO₂ 分压影响了金属的溶解和 H⁺ 离子析出的速度,即 CO₂ 分压促进了成膜过程中的电化学反应过程.最终电离反应和电化学反应直接决定着成膜反应的进行,其成膜机制如图 9 所示.

综上所述,水滑石转化膜的成膜反应包含了电离、溶解和转化膜的沉积三个过程.最初的反应就是 CO₂ 的溶解反应生成 H₂CO₃(图 9(a)),随后开始碳酸的电离、金属的溶解,并生成前驱膜、Mg(OH)₂ 等膜层(图 9(b)、9(c)),最终在阴阳离子的共同作用下沉积出水滑石转化膜(图 9(d)).三种不同的方法制备镁合金水滑石转化膜成膜效果的关键是转化膜溶液中的 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 离子.CO₂_24 h 的制备方法只是单纯地依靠制备溶液中原有的 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 离子,随着成膜反应的进行,溶液中的 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 离子不断被消耗,没有机会补充;CO₂_2 h/pH11.5_2 h 方法中,前期成膜过程增加了持续通入工业 CO₂ 的过程,这有利于溶液中及时补充过饱和的 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 离子,因而加速了成膜反应的进行,后期又通过 NaOH 溶液调节了溶液的 pH 值,使其保持在 11.5,有利于水滑石转化膜的稳定沉积.但是,不论是 CO₂_24 h 制备方法还是 CO₂_2 h/pH11.5_2 h 制备方法,成膜溶液中溶液的离子浓度最大也只有 0.033 mol/L,而 CO₂_3 MPa_0.5 h 的制备方法却截然不同.CO₂_3 MPa_0.5 h 方法中转化膜溶液 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 离子浓度在 0.066 ~ 0.089 mol/L 之间,极大地提高了参加成膜反应的动力,因而表现出更快的反应速率,同时对应转化膜的微观结构和耐腐蚀性能也更加优越.

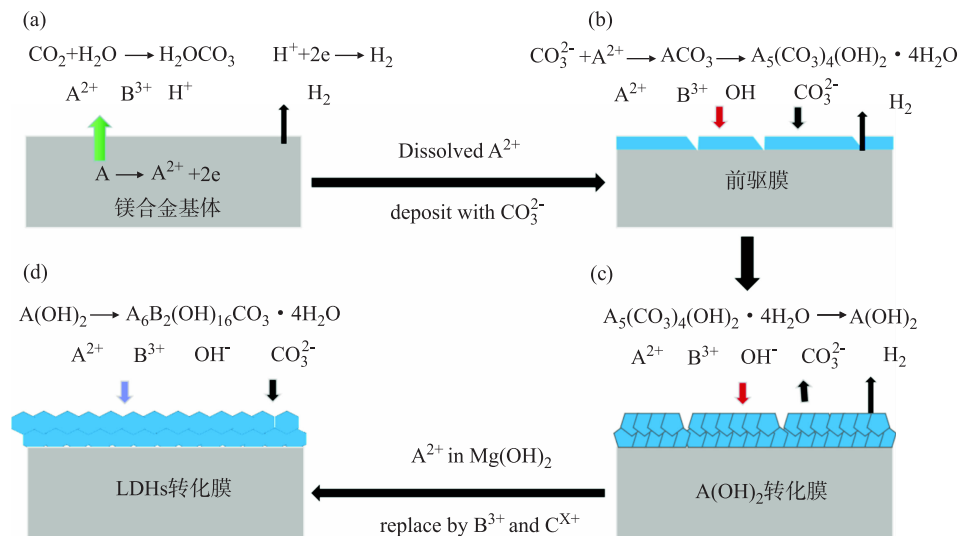
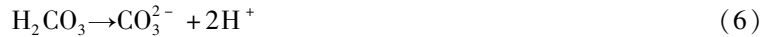
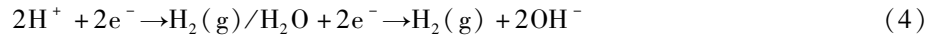


图 9 AZ91D 镁合金水滑石转化膜的成膜机制

Fig. 9 The formation mechanism of the hydrotalcite conversion coatings for AZ91D magnesium alloy

从另一个角度来说,水滑石涂层的形成过程是一种物理和化学过程.其过程主要包括电化学反应、电离反应和成膜反应.基体与水滑石涂层的具体化学反应如式(1)~(7)所示^[24-25].从勒夏特列原理的角度来说,CO₂ 分压促进了电化学反应(式(1)~(3))和电离反应(式(5)、式(6))向右进行,进而大大提升了转化膜溶液中氢离子浓度.同时,电化学反应(式(4)~(6))正向进行,使得 Al 和 Mg 的溶解加速.最终,加速溶解的镁离子、铝离子、碳酸根离子和羟基离子共同促进了成膜反应(7)的进行:





因此,无论是从成膜时间、成本,还是工艺过程上来说,CO₂ 增压法在保证成膜过程稳定的同时,都明显提高了制备效率. CO₂ 增压法制备效率是现有同类方法一步法和两步法的 48 倍和 8 倍. 通过 CO₂ 增压法制备的水滑石转化膜微观结构更加均匀、致密,膜层厚度也相对较厚,相应的硬度指标、结合力及耐蚀性能也较好.

3 结 论

为解决传统镁合金水滑石转化膜制备周期长、溶液难循环及过程不稳定等问题,本研究提出封闭循环系统下的 CO₂ 增压法制备 AZ91D 镁合金水滑石转化膜,系统探究其制备效率、微观结构、耐蚀性能及 CO₂ 分压的成膜影响,研究结论如下:

1) CO₂ 增压法是在现有同类镁合金水滑石转化膜制备的基础上提出的封闭循环体系的制备方法,目的在于提高镁合金类水滑石转化膜的制备效率,实现成膜溶液的循环利用.

2) CO₂ 增压法的制备效率是现有同类镁合金水滑石制备方法一步法和两步法的 48 倍和 8 倍.

3) CO₂ 增压法制备的镁合金水滑石转化膜和现有同类制备方法相比,膜层的微观结构更加均匀、致密,裂纹更少.

4) CO₂ 增压法制备的镁合金水滑石转化膜的自腐蚀电流 i_{corr} 和 E_{corr} 分别为 $(8.92 \pm 1.37) \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、1.36 V,析氢速率仅为 $(0.624 \pm 0.028) \text{mL}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$,全浸泡腐蚀等级为 7G,表现出了良好的耐蚀性能.

参考文献:

- [1] LI H, WEN J B, LIU Y, et al. Progress in research on biodegradable magnesium alloys: A review[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2020, 22(7): 2000213.
- [2] WANG J X, ZOU Y, DANG C, et al. Research progress and the prospect of damping magnesium alloys[J]. *Materials*, 2024, 17(6): 1285.
- [3] CAO F Y, SONG G L, ATRENS A. Corrosion and passivation of magnesium alloys[J]. *Corrosion Science*, 2016, 111: 835–845.
- [4] ZHANG Y, LIU Y, ZHENG R N, et al. Research progress on corrosion behaviors and biocompatibility of rare – earth magnesium alloys in vivo and in vitro[J]. *Journal of Rare Earths*, 2023, 41(12): 1827–1842.
- [5] ESMAILY M, BLÜCHER D B, SVENSSON J E, et al. New insights into the corrosion of magnesium alloys—The role of aluminum[J]. *Scripta Materialia*, 2016, 115: 91–95.
- [6] YIN Z Z, QI W C, ZENG R C, et al. Advances in coatings on biodegradable magnesium alloys[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8(1): 42–65.
- [7] ZENG R C, HU Y, ZHANG F, et al. Corrosion resistance of cerium – doped zinc calcium phosphate chemical conversion coatings on AZ31 magnesium alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(2): 472–483.
- [8] YANG Y, XIONG X M, CHEN J, et al. Research advances in magnesium and magnesium alloys worldwide in 2020[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, 9(3): 705–747.
- [9] PANIGRAHI S K, MISHRA R S, BRENNAN R C, et al. Achieving extraordinary structural efficiency in a wrought magnesium rare earth alloy[J]. *Materials Research Letters*, 2020, 8(4): 151–157.
- [10] PAN H C, XIE D S, LI J R, et al. Development of novel lightweight and cost – effective Mg – Ce – Al wrought alloy with high strength[J]. *Materials Research Letters*, 2021, 9(8): 329–335.
- [11] HAFEZ M A, FAROOQ A, ZANG A, et al. Phosphate chemical conversion coatings for magnesium alloys: A review[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2020, 17(4): 827–849.
- [12] LIU Z J, XI M R. Review—Revisiting the electroplating process for Zn – metal anodes: New application of traditional electro-

- plating additive in ZIBs[J]. *Journal of the Electrochemical Society*,2022,169(12):120508.
- [13] KANG Y X, YAN S F, LI Z L, et al. Influence of anodic oxidation on the organizational structure and corrosion resistance of oxide film on AZ31B magnesium alloy[J]. *Coatings*,2024,14(3):271.
- [14] MEI H Q, SONG H G, FENG K X, et al. Corrosion protection of folic acid and lauric acid modified films prepared by anodic oxidation on WE43 magnesium alloys[J]. *Applied Surface Science*,2023,638:158014.
- [15] ZHOU P, YU B X, HOU Y J, et al. Revisiting the cracking of chemical conversion coating on magnesium alloys[J]. *Corrosion Science*,2021,178:109069.
- [16] CHEN X, YU H, LIU Y B, et al. Exploration on the multi-structural morphology regulation and microwave absorption performance of LDHs[J]. *Materials Letters*,2023,352:135187.
- [17] LIN J K, HSIA C L, UAN J Y. Characterization of Mg, Al-hydroxalcite conversion film on Mg alloy and Cl^- and CO_3^{2-} -anion-exchangeability of the film in a corrosive environment[J]. *Scripta Materialia*,2007,56(11):927-930.
- [18] LIN J K, UAN J Y. Formation of Mg, Al-hydroxalcite conversion coating on Mg alloy in aqueous $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ and corresponding protection against corrosion by the coating[J]. *Corrosion Science*,2009,51(5):1181-1188.
- [19] UAN J Y, LIN J K, TUNG Y S. Direct growth of oriented Mg-Al layered double hydroxide film on Mg alloy in aqueous $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ solution[J]. *Journal of Materials Chemistry*,2010,20(4):761-766.
- [20] LIN J K, JENG K L, UAN J Y. Crystallization of a chemical conversion layer that forms on AZ91D magnesium alloy in carbonic acid[J]. *Corrosion Science*,2011,53(11):3832-3839.
- [21] CHEN J, SONG Y W, SHAN D Y, et al. In situ growth of Mg-Al hydroxalcite conversion film on AZ31 magnesium alloy[J]. *Corrosion Science*,2011,53(10):3281-3288.
- [22] CHEN J, SONG Y W, SHAN D Y, et al. Study of the in situ growth mechanism of Mg-Al hydroxalcite conversion film on AZ31 magnesium alloy[J]. *Corrosion Science*,2012,63:148-158.
- [23] CHEN J, SONG Y W, SHAN D Y, et al. Study of the corrosion mechanism of the in situ grown Mg-Al- CO_3^{2-} hydroxalcite film on AZ31 alloy[J]. *Corrosion Science*,2012,65:268-277.
- [24] SYU J H, UAN J Y, LIN M C, et al. Optically transparent Li-Al- CO_3 layered double hydroxide thin films on an AZ31 Mg alloy formed by electrochemical deposition and their corrosion resistance in a dilute chloride environment[J]. *Corrosion Science*,2013,68:238-248.
- [25] ZHANG F, LIU Z G, ZENG R C, et al. Corrosion resistance of Mg-Al-LDH coating on magnesium alloy AZ31[J]. *Surface and Coatings Technology*,2014,258:1152-1158.
- [26] THEISS F L, AYOKO G A, FROST R L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitation methods—A review[J]. *Applied Surface Science*,2016,383:200-213.
- [27] WANG L D, ZHANG K Y, HE H R, et al. Enhanced corrosion resistance of MgAl hydroxalcite conversion coating on aluminum by chemical conversion treatment[J]. *Surface and Coatings Technology*,2013,235:484-488.
- [28] CHOI M, PORTER S C, MEISEN A. Interrelationships between coating uniformity and efficiency in pan coating processes[J]. *AAPS PharmSciTech*,2021,22(8):265.
- [29] ZHANG N, ZHANG Y M, DUAN C J, et al. Supercritical CO_2 -assisted microfluidization as ultra-high efficiency strategy for graphene preparation[J]. *Journal of Materials Science*,2021,56(28):15653-15666.
- [30] Department of Defense. Standard Practice for evaluating degree of rusting on painted steel surfaces:D610-08[S]. ASTM,2012.

(编辑:陈菊)