

引文格式: 李鑫, 张弛, 王俊升, 等. 镁合金腐蚀行为与防护技术研究进展[J]. 航空制造技术, 2021, 64(19): 59-70.

LI Xin, ZHANG Chi, WANG Junsheng, et al. Research progress on corrosion behavior and protection technology of magnesium alloys[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(19): 59-70.

镁合金腐蚀行为与防护技术研究进展*

李鑫¹, 张弛¹, 王俊升^{1,2}, 田光元¹

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081;

2. 北京理工大学前沿交叉科学研究院, 北京 100081)

[摘要] 由于镁电极电势较低, 造成耐腐蚀性能较差, 已经成为制约其大规模工程应用的核心难题。探索镁表面的腐蚀机理以及经过表面转化与涂镀之后表面的腐蚀速率变化, 可为研发耐腐蚀镁合金及其表面防护技术提供重要的理论支撑。总结了镁合金腐蚀的特征及其防护方法, 概括了镁合金耐腐蚀技术研究进展, 展望了未来镁合金表面防护的研究方向。此外, 重点突出了计算机模拟方法在腐蚀机理研究领域的潜力。

关键词: 镁合金; 腐蚀; 表面防护; 润湿; 计算机模拟

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2021.19.059



李鑫

硕士研究生, 主要从事镁合金腐蚀机理及腐蚀防护技术研究。

随着世界各国对飞机、汽车等交通工具轻量化、智能化的需求日益迫切, 结构材料创新朝着低密度、高比强度、比刚度、低能耗、易回收方向发展。尤其是经历环境能源危机后, 节能减排和绿色环保成为全球性的问题。轻量化结构材料因能明显降低能耗, 减少排放而得到广泛的关注^[1-4]。据统计^[5], 在结构设计变化不大的情况下, 军机整机质量若减轻15%, 则可缩短滑跑距离15%, 增加航程20%, 提高有效载荷30%; 民用客机结构质量减轻14.6%, 飞机每年的飞行费用将节省2.2%; 发射载人深空探测器要求航天器具有更轻的质量, 而目前我国载人航天器结构质量/发射质量比约为24%~28%, 比例偏高, 结构减重需求迫切, 急需比强度更高、性能优异的金属材料将此

比例降至20%以下。此外, 轻量化还能减少飞机、车辆的惯性, 提升其机动性^[6-7]。因此, 结构轻量化所带来的经济性、环境友好性以及机动性促进了轻量化材料的发展。

目前常用轻质结构金属材料主要有钛合金($\approx 4.5\text{g}/\text{cm}^3$)、铝合金($\approx 2.8\text{g}/\text{cm}^3$)及镁合金($\approx 1.8\text{g}/\text{cm}^3$)。常见的金属结构材料的主要性质如表1所示^[8-9]。钛合金具有与钢材相比拟的强度(甚至有些钛合金强度超越钢材), 常用于飞机结构及发动机的Ti-6Al-4V钛合金抗拉强度近1GPa。此外, 钛合金表面氧化膜致密且耐酸耐碱, 这使钛合金具有优异的耐腐蚀性能(尤其是耐海洋环境腐蚀)。但是钛合金结构件焊接不易、加工困难, 导致其生产成本较高。铝合金密度更低, 高强韧 $7\times\times\times$ 铝合

* 基金项目: 国家自然科学基金(52073030); 宁波市科技创新2025(2019B10105)。

金的比强度和比刚度与钛合金相当。且铝合金的生产加工成本普遍低于钛合金,使用铝合金部分替换钛合金可显著节约成本。在有氧环境中,铝合金表面能形成天然致密的氧化膜,提供良好的抗腐蚀能力。而镁合金的密度是铝合金的 2/3,具有更加优异的减重潜力^[10]。

镁合金是目前已经被工程应用最轻的金属结构材料,具有较高的比强度($\sim 150\text{kN}\cdot\text{m}/\text{kg}$)和比刚度($\sim 25\text{MN}\cdot\text{m}/\text{kg}$)。镁合金还具有优异的吸波能力、减震性能、极高的阻尼容量以及易切削加工等特点^[11],已经被应用于航空航天、汽车、电子工业等领域,被誉为“21 世纪绿色工程材料”^[12-14]。早在 20 世纪中叶,镁合金首次被应用于汽车发动机以及变速箱壳体^[15]。美国的 B52H 轰炸机,在起落架机轮、操纵系统等非承力或次承力结构上使用镁合金材料超过 900kg^[16]。近年来,镁合金在全球汽车领域中的使用量每年增长率超过 15%,并且这种增长趋势将会长时间持续。然而,镁合金耐腐蚀性能差是制约其大规模工程应用的核心难题^[17]。此外,镁合金具有良好的生物相容性,体内可降解,且与人体骨相近的力学性能,是理想的人体

植入材料。但是,在体液环境中,较快的降解速度导致的力学性能下降过快以及大量的氢气析出是目前的主要问题^[18-20]。因此,揭示镁合金腐蚀机理,并开发有效的腐蚀防护方法成为极具挑战性的关键科学问题。

镁合金腐蚀机制

镁合金的腐蚀是一个多因素影响的复杂的化学过程。因此,研究镁合金腐蚀机理应从纯镁腐蚀开始。

1 纯镁腐蚀特征

镁耐腐蚀性能较差,主要归因于以下几个关键因素。

(1) Mg 化学活泼性较高,其标准电极电势为 $-2.37V_{\text{SHE}}$ 。镁锭可以在空气中直接燃烧,而镁粉有自燃性。即使在水中,阴极水还原反应在这种负电势下也能主导镁腐蚀的进行。

(2) 根据 PB (Pilling-Bedworth) 原理^[22],即金属在氧化过程中形成的氧化物膜的体积 V_{MO} 比所消耗金属的体积 V_{M} 大 ($V_{\text{MO}}/V_{\text{M}} > 1$) 时,氧化膜具有保护作用。但是, MgO/Mg 的 PB 比为 $0.81 < 1$,表面形成的氧化层不能完全覆盖镁基体,存在严重的缺陷。

(3) 此外,在室温下的干燥空气

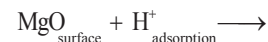
中, Mg 表面形成的 MgO 会在一定程度上阻碍氧气与镁合金基体的接触^[21]。而在大多数水性环境中或潮湿空气中, Mg 表面形成的氧化膜 MgO/Mg(OH)₂ 都是可溶的,基本不具备保护作用。如图 1 所示,当 Mg 暴露于水性环境时,水分子在氧化膜表面形成化学吸附,并解离形成 OH⁻ 和 H⁺,使 MgO 表面羟基化,其过程为^[22-24]:

表面水解离:



吸附于 MgO 表面的水分子解离产生 H⁺ 和 OH⁻。

MgO 质子化:



反应式(1)中产生的 H⁺ 吸附在 MgO 的 O²⁻ 上方。

表面羟基化:

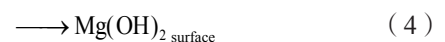
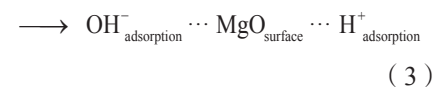
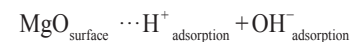


表1 典型金属结构材料主要性质

Table 1 Main properties of typical metallic structural materials

类别	型号	密度/(g·cm ⁻³)	抗拉强度/MPa	弹性模量/GPa	比强度/(kN·m·kg ⁻¹)	比刚度/(MN·m·kg ⁻¹)
钢铁	304L	7.93	520	197	65.6	24.8
	316L	7.98	586	206	73.4	25.8
	1045	7.85	600	210	76.4	26.8
钛合金	Grade 4 Ti-6Al-4V	4.50	539	113	119.8	25.1
		4.51	1012	110	224.4	24.4
铝合金	5182	2.84	272	69	95.8	24.3
	6111	2.89	290	69	100.3	23.9
	7075	2.81	524	72	186.5	25.6
镁合金	WE43	1.84	220	44	119.6	23.9
	AZ31	1.78	256	45	143.8	25.3
	AZ91	1.82	280	45	153.8	24.7
	ZK60	1.82	280	45	153.8	24.7

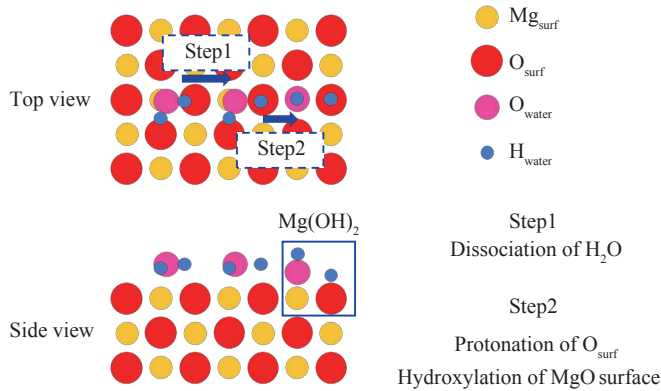


图1 水分子在MgO(001)表面吸附与解离行为示意图

Fig.1 Schematic diagram of adsorption and dissociation behavior of water molecules on surface of MgO(001)

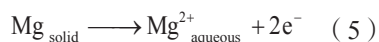
反应式(1)中产生的OH⁻吸附在式(2)中MgO的Mg²⁺上方,并进一步形成Mg(OH)₂。这导致Mg表面膜由底部MgO与上层Mg(OH)₂共同组成^[25]。此外,在水性环境中,MgO与Mg(OH)₂发生溶解,使Mg基体重新暴露于腐蚀介质中,不能为Mg基体提供有效的保护。

综上所述,金属镁的化学性质活泼,表面氧化膜不能完全包覆镁基体,以及表面氧化膜的水溶性是镁金属差的耐腐蚀能力的主要原因。

2 镁合金腐蚀特征

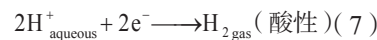
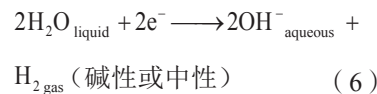
金属镁质地较软,且力学性能差,合金化是增强其力学性能的重要途径。镁合金是一个多相共存的体系,基体相(α-Mg)中分散有许多金属间化合物。由于电化学性质差异,物相之间可形成微腐蚀电池,发生微电池腐蚀。其中,α-Mg的标准电极电势比较低,通常被阳极极化而加速溶解。因此,研究镁的阳极极化过程是探索镁合金腐蚀的基础,受到腐蚀科学技术领域的广泛关注。

镁电化学腐蚀过程可分为阳极反应和阴极反应,如图2所示。其中,阳极反应为:



由于Mg的标准电极电势为-2.37 V_{SHE},远低于水还原反应的电

势范围(-0.83~0V_{SHE}),在E-pH相图中始终处于氢稳定区。因此,在水性环境中,析氢反应是镁腐蚀主要的阴极反应,即使在开路情况下,也可在Mg表面自发发生,即



在阳极极化过程中,阳极端的阳极反应和阴极反应动力学可由Butler-Volmer方程表示:

$$i_{\text{MDR}} = i_0 \times \left[\exp\left(\frac{\beta n F}{RT}(U - U_e)\right) - \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT}(U - U_e)\right) \right] \quad (8)$$

$$i_{\text{HER}} = i_0 \times \left[\exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT}(U - U_e)\right) - \exp\left(\frac{\beta n F}{RT}(U - U_e)\right) \right] \quad (9)$$

式中, i_{MDR} 和 i_{HER} 分别为镁溶解反应和析氢反应的电流密度; i_0 为交换电流密度(平衡电流密度); α 和 β 为阴极和阳极传递系数; n 、 F 、 R 和 T 分别表示单位反应转移电子数、法拉第常数、理想气体常数和温度; U 和 U_e 为外加电势和平衡电极电势。

根据Butler-Volmer方程的描述(式(8)和式(9)),当进行阳极极化($U > U_e$,且 U 增大)时,阳极端的镁

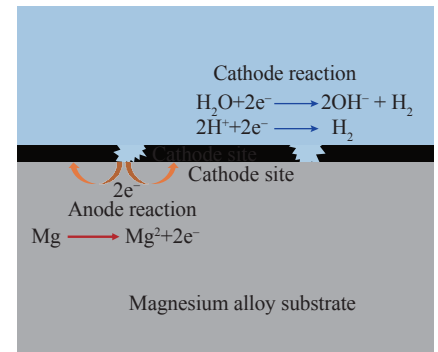


图2 镁合金电化学腐蚀原理示意图

Fig.2 Schematic diagram of magnesium alloys electrochemical corrosion principle

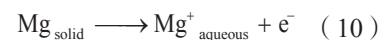
溶解反应电流密度呈指数上升,析氢电流呈指数趋势下降,即阳极镁溶解速率升高,阳极析氢速率降低。然而,试验中却观测到阳极基体溶解速率与析氢速率同时增加,这种现象被称为镁合金阳极极化过程中的异常析氢现象,即在Mg阳极溶解过程产生的一部分电子直接在阳极部位Mg表面用于析氢反应,不通过恒电位仪到达阴极,不符合法拉第定律,因此无法通过电化学方法计算溶解量。

3 异常析氢理论模型

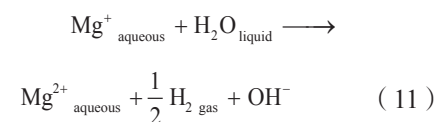
目前解释Mg阳极极化异常析氢的理论主要有单价镁(Mg⁺)理论^[26-29]、表面腐蚀产物与杂质聚集理论^[30-34],以及催化活性增强理论^[35]。

3.1 单价镁理论

单价镁理论认为,在阳极极化过程中,阳极反应分两步进行。首先是阳极溶解产生反应活性极强且寿命极短的单价镁离子(Mg⁺):



这部分阳极反应产生的电子通过恒电位仪能够被测量到。然后Mg⁺被释放到电解质溶液中与溶液中的水分子快速反应:



该反应直接在溶液中发生,转移的电子无法被检测。单价镁理论上能够很好地解释异常析氢现象,并且得到了一些间接的试验验证^[36-38]。但是,由于中间体 Mg^+ 在水中的寿命极短(少于 μs),目前还没有从试验中直接探测到单价镁。

3.2 表面腐蚀产物与杂质元素聚集理论

表面腐蚀产物与杂质元素聚集理论表示,当Mg浸入电解质溶液中时,镁基体发生溶解,其表面通常会有腐蚀产物形成与生长以及杂质元素聚集,这些产物与杂质聚集对阳极的析氢反应具有催化作用。

腐蚀产物对阳极析氢反应的催化活性在试验中得到了大量的观察^[33,39]。然而,试验发现在酸性环境中(表面膜几乎不存在),仍然能观察到这种异常析氢现象^[40]。此外,阳极极化过程中,使用氢气收集法测得的析氢速率取决于施加的阳极电流密度,而不是腐蚀面积的大小。同时,杂质在腐蚀产物中的聚集效率很低。通过高纯镁的试验发现,随着阳极极化进行,其析氢速率仍然显著提高^[31,41]。因此,表面腐蚀产物与杂质元素聚集对Mg阳极极化过程异常析氢的贡献有限。

3.3 催化活性增强理论

如式(9)所示,交换电流密度 i_0 反映一个特定的界面体系的动力学性质(包括氧化还原半反应种类以及电极表面特征)。通常在平衡的纯活化控制的界面体系中,假定其交换电流密度为常数。然而,发生镁溶解的表面是一个动态演变的非平衡表面。催化活性增强理论表明,在阳极极化过程中,阴极反应的催化活性持续增加,这引起阴极反应动力学公式中的交换电流密度 i_0 持续增大,最终产生异常析氢现象。但目前还缺乏对镁表面催化活性增强的更全面的认识,需要更多的证据来支持该理论的发展。

综上所述,Mg的溶解机理是一个复杂的过程,很多因素(例如阳极溶解区域、腐蚀产物形成和表面杂质元素聚集)都可影响腐蚀过程。试验上的观测表明,阳极析氢主要受阳极溶解区域所控制^[42],但仍需要深入探究阳极极化过程中各因素对异常析氢的影响,并进一步阐明异常析氢机理。

镁合金的腐蚀防护方法

镁合金的腐蚀问题极大地限制了镁合金在工程实际中的应用,因此,发展镁合金的防腐蚀技术成为广大学者的研究热点,也是本文重点讨论的问题。实际大气环境中,镁合金的腐蚀速率通常在 $1\sim 40mm/a$,这取决于合金型号以及环境中侵蚀离子的种类与浓度。在湿度低于 $80\%RH$ 的干燥环境中,镁合金腐蚀速率小于 $1mm/a$;但是在潮湿的工业和海洋环境中,镁合金的腐蚀速率甚至达到 $40mm/a$ 。影响电化学腐蚀的因素主要可分为本征因素(材料本征属性)和非本征因素(环境因素)。因此,镁合金腐蚀防护方法同样也可分为本征防护和非本征防护方法。本征防护方法指通过合理的工艺设计,提高基体材料本征耐腐蚀能力的方法,即设计耐腐蚀镁合金,此类综述较多,本文不做详细阐述。

本文主要针对非本征防护方法,即不改变材料内部的物理、化学性质,而通过添加外部物质阻碍基体材料与腐蚀介质发生反应的腐蚀防护方法。非本征防护方法主要有腐蚀抑制剂(缓蚀剂)^[43]和表面转化与涂镀技术^[44]。

1 腐蚀抑制剂(缓蚀剂)

当材料发生腐蚀时,缓蚀剂可通过物理/化学吸附聚集在基体表面,抑制腐蚀反应,阻碍金属的腐蚀进程。腐蚀抑制剂在镁合金腐蚀防护领域得到大量研究^[45-50],主要包括磷酸盐、亚硝酸盐、钼酸盐、钨酸盐、

钒酸盐、硼酸盐和稀土盐等无机缓蚀剂,以及苯并三唑、巯基苯并噻唑、咪唑啉、8-羟基喹啉和脂肪族胺等有机缓蚀剂。Yang等^[48]研究了3种有机酸钠盐(2,5-吡啶二羧酸钠,3-甲基水杨酸钠和富马酸钠)对高纯镁的影响,研究表明这3种缓蚀剂都能明显降低腐蚀速率。Su等^[49]合成了苜基三苯基磷双(三氟甲基磺酰基)酰胺缓蚀剂($[BPP][NTf_2]$)。试验结果表明,在质量分数 $0.05\%NaCl$ 溶液中对AZ31B镁合金的腐蚀抑制效率高达 91.4% 。如图3所示,Lu等^[50]研究了十二烷基硫酸钠(SDS)缓蚀剂对AZ91镁合金的缓蚀性能。图3^[50](a)表明SDS能大幅度降低析氢速率,有效地抑制镁合金的腐蚀。图3(b)和(c)展示了样品浸入质量分数 $3.5\%NaCl$ 溶液48h的形貌,可以看到添加SDS的样品表面腐蚀不明显,并且其表面具有疏水特性。结果表明,十二烷基硫酸钠(SDS)对AZ91镁合金具有优异的缓蚀性能。此外,他们还分析了SDS在AZ91镁合金表面的缓蚀机理,如图3(d)所示,SDS通过化学吸附在阴极相表面抑制阴极反应进程;同时大量的SDS物理吸附在基体表面形成疏水性的保护性腐蚀层。

2 表面转化与涂镀技术

表面转化与涂镀技术是主要的镁合金腐蚀防护方法。镁合金的表面转化与涂镀技术旨在通过处理镁合金的表面,阻止(或减少)基体与腐蚀介质的接触,达到提高镁合金的耐腐蚀性能。

2.1 基体表面转化技术

基体表面转化技术主要通过化学(或电化学)反应将镁合金外表面的基体转化成具有良好耐腐蚀能力的涂层,保护基体材料,主要包含阳极氧化法^[51]、等离子体电解氧化技术(PEO)^[52-56],以及表面合金化^[57-59]等。Chen等^[51]研究表明将镁合金置于 Cr^{4+} 的酸性溶液

中进行钝化处理能够有效提高镁合金的耐腐蚀性。Arrabal 等^[52]通过 PEO 技术对 AZ31、AZ61 和 AZ91D 等多种镁合金进行处理,并在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中进行耐腐蚀性测试,发现腐蚀速率降低了 2~4 个数量级。原位生长的镁铝层状双金属氢氧化物 (MgAl-layer double hydroxide, MgAl-LDH) 是目前转化涂层的研究热点^[53,60-62]。Zhang 等^[53]使用 PEO 处理 AZ31 镁合金,后经 Ce 掺杂及植酸改性得到了 MgAl-LDH 涂层。经 Ce 离子修饰后面变得粗糙,随后水热反应生长得到了片状形貌的 LDH 层。塔菲尔极化曲线结果表明制备样品的自腐蚀电流比初始的 AZ31 降低了 2~3 个数量级。Wang 等^[63]使用电子束催化 CO₂ 将镁合金表面天然氧化膜转变成 MgCO₃ 涂层,同时提高了材料的耐腐蚀性能和力学性能。Wei 等^[64-65]分别在镁合金表面注入 COOH⁻ 和

NH₂⁺, 研究发现镁合金的耐腐蚀性能和生物相容性均得到改善。其中,耐腐蚀性增强归因于表面钝化层成分的改变。

表面合金化通过热扩散工艺将合金元素从表面向材料内部扩散,形成表面合金层。通常镁合金中的第二相比 α-Mg 具有更优异的耐腐蚀性能,因此由大量第二相组成的表面层能为基材提供良好的保护作用。例如表面渗铝的 AZ91 镁合金其表面层比基体相中的 Al 含量高,具有 β 相保护层,可以有效阻止腐蚀的渗透^[57-58]。同样,表面含锌的 AZ91D 镁合金比未经处理的基体腐蚀更为缓慢^[59]。

2.2 表面涂镀技术

表面涂镀技术是将预先制备好的涂层材料沉积或喷涂在基体表面的技术,该方法可制备的涂层材料种类繁多。表面涂镀技术主要包括喷涂^[66-69]和化学沉积^[70-72]等。由

于镁合金的熔点比较低,为了降低对材料性能的影响,通常使用冷喷涂制备镁合金耐腐蚀涂层。Wei 等^[68]使用原位喷丸辅助的冷喷涂技术,在 AZ31B 表面制备了结合强度高 65.4MPa 的致密 Ni 涂层,该涂层厚度为 150μm。电化学测试结果表明该样品的腐蚀电流降低了 2 个数量级,表现出与金属 Ni 相当的电化学行为。同时,长时间 NaCl 盐雾测试(1000h)进一步证明了该涂层的耐腐蚀性和稳定性。同样的方法,在 AZ31B 表面制备了 Al 涂层,获得的耐腐蚀涂层与基体结合强度高 91.5MPa^[69]。Ke 等^[71]通过化学沉积在 Mg-3Al-4.3Ca-0.1Mn 合金表面制备了 SrPO₄ 涂层,并研究了涂层生长演变过程。结果表明,合理的工艺控制(涂层生长时间、溶液 pH 值、离子浓度以及温度)对制备出优异耐腐蚀性能 SrPO₄ 涂层尤为重要。Calado 等^[72]将 CeO₂ 改性的硅氧烷基涂层材料涂覆在 AZ31 合金表面,研究表明, CeO₂ 能够稳定腐蚀表面膜,降低阴极动力学,抑制腐蚀进程。

2.3 超疏水耐腐蚀涂层

上述的表面转化与涂镀技术主要关注于制备涂层材料替代基材与腐蚀介质直接接触,以达到防腐的目的。在此基础上,如果能进一步减少涂层材料与腐蚀介质的接触可能性,耐腐蚀涂层的保护效果将会更加明显。

超疏水现象因其有潜力应用于自清洁^[73]、润滑^[74]、防污^[75]、和防冰^[76-77]等领域而受到广泛关注。超疏水定义为静态接触角超过 150°。且滚动角度或接触角滞后 < 10° 的特殊润湿现象。近年来,超疏水涂层因其能明显减少样品与腐蚀介质接触,得到了腐蚀领域的极大关注^[78-80]。镁合金腐蚀防护方面, Liu 等^[81]开发了一种环保的涂层技术在 MB8 镁合金表面制备了特殊结构的涂层,再经 (Ce(NO₃)₃·6H₂O) 和肉

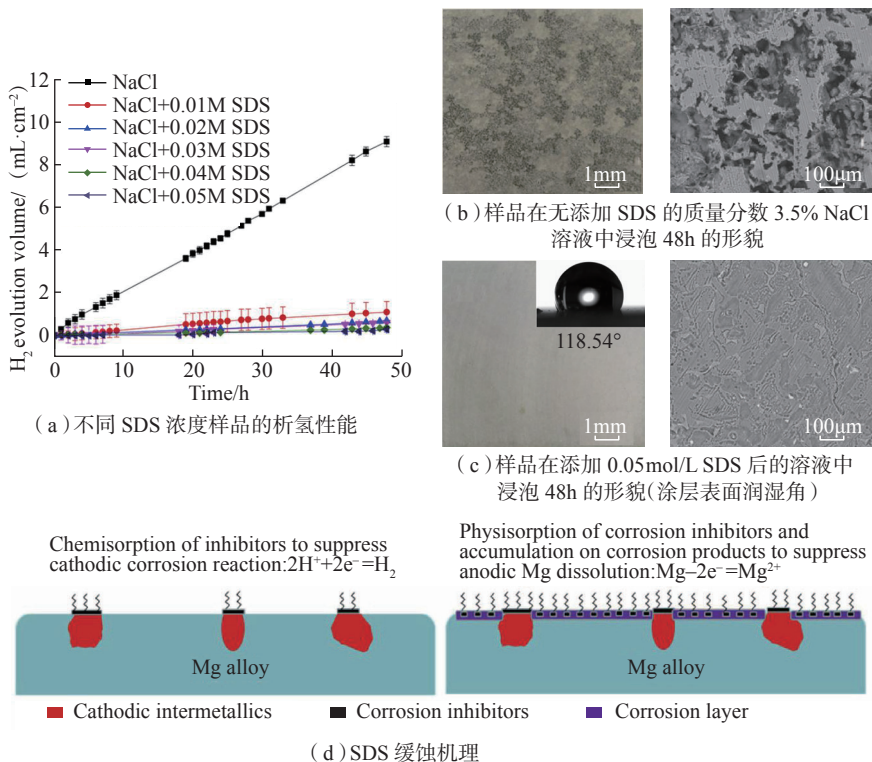


图3 十二烷基硫酸钠(SDS)缓蚀剂对AZ91镁合金耐腐蚀性能的影响

Fig.3 Effect of sodium dodecyl sulfate (SDS) corrosion inhibitors on corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy

豆蔻酸表面改性剂得到了耐腐蚀性能优异的超疏水涂层。She 等^[82]使用电沉积在 AZ91D 镁合金表面制备了微观形貌类似松果的 Ni 涂层,经硬脂酸改性后得到静态接触角高达 $163.3^\circ \pm 0.7^\circ$ 的超疏水涂层。该样品具有较低的腐蚀速率,仅为初始样品的 0.003%,并且具有良好的机械和化学稳定性。受莲蓬表面超疏水启发,Zang 等^[83]在 AZ91D 镁合金表面制备了类似莲蓬微观结构的超疏水涂层。如图 4 所示^[83],其中,图 4 (a) 中的 i 为水热合成 TiO_2 涂层, ii 为超声辅助化学镀 Cu, iii 为硫醇自组装表面改性。该涂层主要由水热法合成的下层 TiO_2 以及致密堆积的上层正十二烷硫醇和微米 Cu 球构成。样品显微形貌与莲蓬类似,接触角高达 158.7° 。极化曲线结果表明,该样品展现出优异的耐腐蚀性能,且表面的疏水性以及材料的耐腐蚀能力能可逆调控。Zheng 等^[84]使用硬脂酸硝酸镁和乙醇溶液为电解质,通过一步电沉积法在 AZ31 镁合金表面制备超疏水涂层,结果

表明制备样品的腐蚀电流密度低至 $3.74 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。

然而,如果涂层表面的稳定性不足,材料服役过程中逐渐产生缺陷(开裂、剥落等),这将使涂层的腐蚀防护能力大打折扣。近年来,自愈合涂层技术因其能解决涂层耐久性的问题而得到广泛关注^[85-89]。

Golovin 等^[86]使用聚合物黏合剂和疏水性填料设计了自愈合的超疏水涂层。经测试,该涂层具有极强的自愈合能力,即使在磨损、挤压、等离子处理,以及化学侵蚀后均能恢复其超疏水性。Ding 等^[87]在 AZ31B 镁合金表面原位生长的耐腐蚀 WO_4^{2-} -LDH 下层,再经尿素交联密封后使用月桂酸钠改性,制备了自愈合的超疏水涂层。电化学测试结果表明该涂层具有优异的耐腐蚀能力和自愈合能力。Wang 等^[88]研究表明经钼酸盐插层和月桂酸改性的 Mg-Al LDH 具有优异的耐腐蚀性能,这归因于 Mg-Al LDH 的物理保护,钼酸盐的缓蚀效果以及月桂酸的超疏水性能。近年来,Zhang 等^[89]

系统地介绍了自愈合保护涂层的自愈合机制,包括聚合填充机制、缓蚀剂辅助的自愈合机制、可逆键合机制以及形状记忆聚合物机制,这对自愈合涂层的设计具有重要指导意义。

在众多镁合金的腐蚀防护方法中,本征防护方法(包括化学成分设计和微观结构设计)通过改变材料本征的物理化学特征来提高材料的耐腐蚀能力,可从根本上解决镁合金的耐腐蚀问题。该方法需要相关学者不懈努力以开发新型耐腐蚀镁合金化学组成以及加工工艺。而非本征防护方法(尤其是表面转化与涂镀技术)是目前镁合金腐蚀防护较经济有效的方法之一。该方法普适性广,一种涂层技术通常可以用于多种牌号合金的腐蚀防护。从近期的超疏水和自愈合涂层技术可以看出,基体表面转化与表面涂镀技术相结合可以提高涂层的保护能力。通常可预先使用表面转化膜技术制备耐腐蚀涂层,然后再在其表面覆盖功能性涂层(如超疏水、自愈合材料),得到耐腐蚀性能优异的涂层。

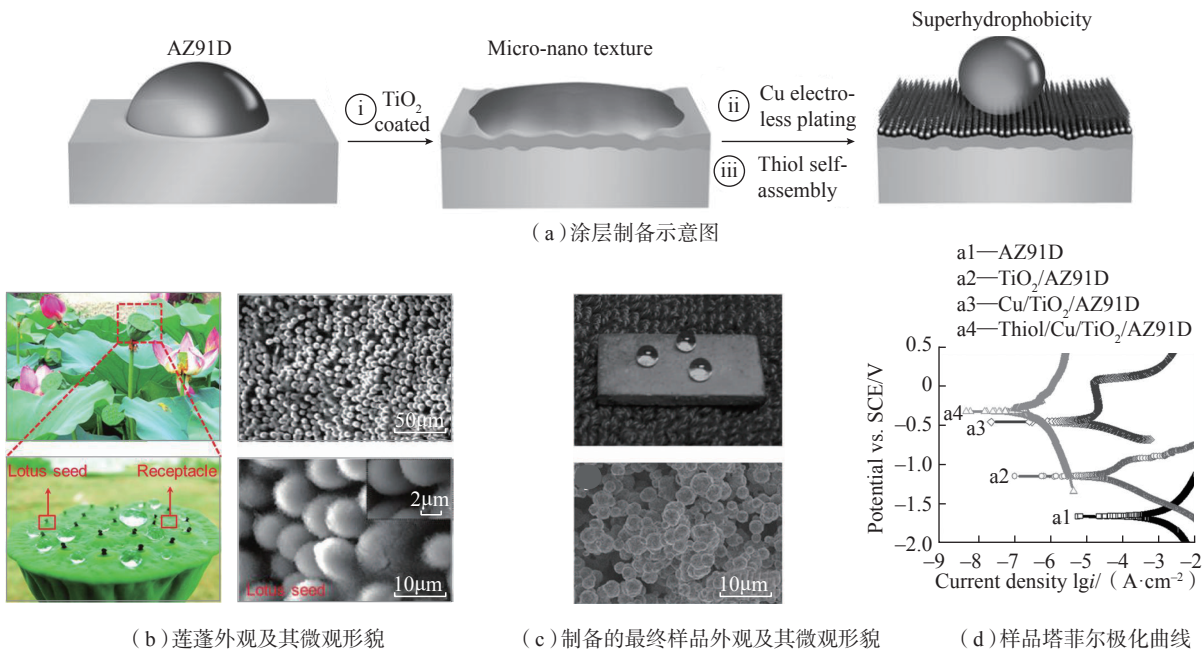


图4 AZ91D镁合金表面类莲蓬微观结构的超疏水耐腐蚀涂层制备及性能

Fig.4 Preparation and properties of superhydrophobic and corrosion-resistant coatings on surface of AZ91D magnesium alloy with shower-like microstructure

计算机模拟在 镁合金腐蚀中的应用

随着计算机技术的飞速发展,材料计算机模拟成为材料研究中的一种强有力工具。计算机模拟可作为物理试验和理论分析的补充,且不受极端条件的限制,得到了广泛的应用^[90-91]。基于牛顿力学的分子动力学模拟可用于研究腐蚀介质在基体表面的物理动力学过程,如润湿^[92]、扩散^[93]和表面吸附^[94]等。通过合适的原子力场描述,分子动力学模拟能直接获取原子级别的位点及分布信息,这对于腐蚀领域十分重要。此外,基于量子力学密度泛函方法的第一性原理计算可得到电子云交互信息用于分析化学成键。第一性原理计算还能直接获得功函数、表面能、形成焓等物理量,预测材料腐蚀趋势^[95]与过程^[96]。

通常,水性环境能加速镁合金的腐蚀,其表面水分子与材料表面原子相互作用发生结构动力学变化,例如基体表面水分子吸附、扩散以及润湿等基本的物理现象。如前文所述,超疏水表面通常展现出比亲水表面更优异的耐腐蚀性能。因此,基体表面的润湿性与镁合金耐腐蚀性能有着重要的联系,研究腐蚀介质在基体表面的润湿动力学过程至关重要。Si等^[97]表明从微观尺度(纳米级或分子级)探索润湿机理可推进更完善的润湿理论模型发展,这对于指导设计超疏水材料十分重要。分子动力学模拟能获取原子分子位点、水分子位向和氢键结构等原子水平的信息,是分析润湿过程的行为机理的重要方法。

水分子在固体表面的润湿行为得到了大量研究,他们普遍认为基板表面第1层水分子特性是影响润湿性质的主要原因。通常,有序的单层水分子导致第1层水分子平均氢键数目升高,降低第1层与上层的平均氢键数目,进而减弱第1层上层水滴

的相互作用,导致接触角升高^[98-99]。同时,也有研究表明有序水单层不一定会降低第1层与上层水滴的平均氢键数目^[100]。

影响水在基体表面润湿行为的因素众多,可将其分为基体本征特性和外部环境因素。首先,基体的本征特性是主要因素,例如表面原子电荷量^[98]、晶格常数^[100]和晶体取向^[101]等。Wang等^[98]研究了表面润湿性与表面原子电荷之间的关系,发现接触角随表面原子电荷的增加而增大,并表明水在室温下不会润湿具有规则结构的单层水,其原因在于水单层减少了其与液滴上方之间的氢键数量。Zhu等^[100]研究了基于FCC晶体结构的(111)面润湿性与晶格常数之间的关系,指出晶格常数能主导单层水结构演变,进而影响接触角的变化。当晶格常数与体相水分子的距离相匹配时,水单层的结构会变得无序,这严重影响水单层中氢键结构有序性,使表面更亲水。Xu等^[101]研究了水分子在几种具有FCC结构的金属表面的润湿行为,发现晶格常数、晶面和表面润湿之间有着紧密的相关性,并表明表面的不完全润湿归因于界面菱形的水网络结构。

除基体的固有特性外,外部环境也会影响表面润湿性,包括表面粗糙度^[102-103]、涂层^[104-105]和温度^[99]等。Pandey等^[102]研究了表面润湿性与粗糙度之间的关系,表明粗糙度对润湿有着巨大的影响。通过改变粗糙度可以将表面由亲水性转化为疏水性。Zhu等^[103]研究了具有悬垂/反梯形微结构的表面上水滴的润湿行为。发现通过微观结构设计可以控制润湿状态由Cassie向Wenzel转变。众所周知,表面涂层是改变材料表面性能的主要手段。Rafiee等^[104]结合试验和计算模拟研究了石墨烯涂层对基体润湿性的影响。研究发现单层石墨烯不会显著破坏电中性基体的固有润湿行为;当表面覆盖石墨

烯超过6层时,表面呈现出与石墨烯相似的润湿行为。Shih等^[105]拓展了Rafiee的研究,发现单层石墨烯涂层对超疏水和超亲水性材料的润湿性有显著影响,并且他们从理论上预测水滴在石墨烯涂层表面可获得的最高接触角为96°。Qi等^[99]分别探究了温度对HCP和FCC结构表面润湿行为的影响,表明温度可以增加有序水单层与水滴之间的氢键数量,减小FCC模型表面的接触角,而对HCP结构表面润湿性影响不明显。

可以看出,基体本征性质与外部因素都会影响润湿行为,因此在设计超疏水材料时应综合考虑。对于镁合金体系,MgO是Mg表面形成的天然氧化膜,它可对镁合金腐蚀起到一定的保护作用^[25]。如图5所示^[106-107],Zhang^[106]和Li^[107]等从润湿性角度出发使用分子动力学模拟分别探索了温度和NaCl溶液浓度对镁合金腐蚀行为的影响。结果表明高温能降低第1层水分子的有序性,破坏初始的四元环结构,降低MgO表面接触角。这可能是高温环境加速镁合金腐蚀的原因。类似地,Na⁺和Cl⁻能破坏初始的第1层水分子结构,重建更加规整的第1层水分子排列。这导致MgO表面接触角随NaCl溶液浓度升高而增大。从润湿角度来看,NaCl的存在可抑制腐蚀发生,提升材料的耐腐蚀性。但是,试验却观测到随着NaCl浓度升高,镁合金腐蚀越严重。经典分子动力学模拟可从原子尺度解释物理行为的微观机理,润湿行为只是基体材料与腐蚀介质接触前的重要物理过程。而当材料与腐蚀介质接触后,化学或电化学过程成为腐蚀的关键步骤。因此,进一步使用基于量子力学的第一性原理计算是探索镁合金腐蚀的化学或电化学过程的重要工具。

结论

镁合金的大规模广泛工程应用

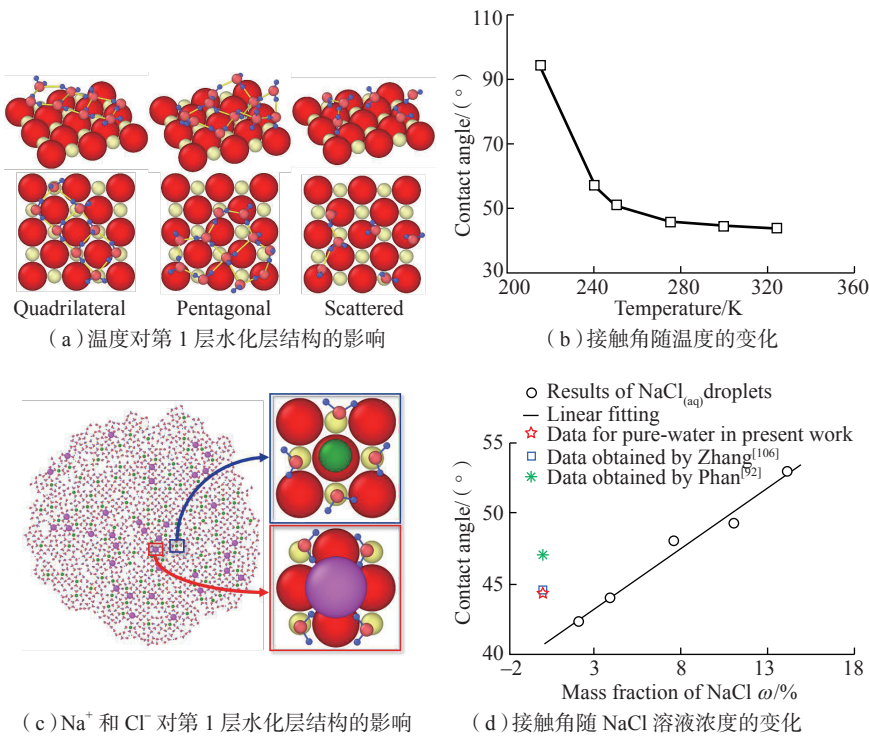


图5 MgO表面润湿性随环境温度和NaCl溶液浓度的变化机理
Fig.5 Mechanism of MgO surface wettability with ambient temperature and NaCl solution concentration

受制于耐腐蚀性能较低的“卡脖子”难题。本研究从镁合金腐蚀机理出发,阐明了镁合金不耐腐蚀的原因,介绍了镁合金腐蚀的特征分类,综述了目前提升镁合金耐蚀性能的方法和防护措施,总结了预测镁合金腐蚀性能的各种模型,从而为提升镁合金耐蚀性能的理论创新和试验研究方向进行了展望。

通过综述近年来的学术论文,发现超疏水涂层和自愈合涂层对镁合金表面防护效果显著,受到学者的广泛关注,有望推动镁合金的广泛应用。未来涂层腐蚀防护技术将朝着功能化、智能化的方向发展。另外,随着计算科学的发展,计算机模拟技术逐渐成为科学研究的重要工具,未来的试验研究将基于理论预测,筛选“不锈钢”的合金元素和表面改性成分成为研究重点。最后,本文重点突出了计算机模拟的理论指导研究工作:分子动力学模拟可用于研究水

分子在固体基质表面的物理动力学过程,如润湿行为;此外,基于腐蚀理论模型,第一性原理计算方法可计算微观物理量,用于预测材料的耐腐蚀性能。因此,将计算机模拟方法结合试验研究为金属腐蚀研究提供了新思路,有望加速镁合金耐蚀技术的突破。

参考文献

[1] 丁文江, 付彭怀, 彭立明, 等. 先进镁合金材料及其在航空航天领域中的应用[J]. 航天器环境工程, 2011, 28(2): 103-109.
DING Wenjiang, FU Penghui, PENG Liming, et al. Advanced magnesium alloys and their applications in aerospace[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2011, 28(2): 103-109.
[2] 吴国华, 陈玉狮, 丁文江. 镁合金在航空航天领域研究应用现状与展望[J]. 载人航天, 2016, 22(3): 281-292.
WU Guohua, CHEN Yushi, DING Wenjiang. Current research, application and future prospect of magnesium alloys in

aerospace industry[J]. Manned Spaceflight, 2016, 22(3): 281-292.

[3] 蒋斌, 刘文君, 肖旅, 等. 航空航天用镁合金的研究进展[J]. 上海航天, 2019, 36(2): 22-30.

JIANG Bin, LIU Wenjun, XIAO Lü, et al. Development of magnesium alloys for aerospace application[J]. Aerospace Shanghai, 2019, 36(2): 22-30.

[4] 王悦存, 周凡, 葛延峰, 等. 镁合金表面改性与防护研究进展[J]. 中国材料进展, 2020, 39(2): 100-112.

WANG Yuecun, ZHOU Fan, GE Yanfeng, et al. Recent progress on the surface modification and protection of magnesium alloys[J]. Materials China, 2020, 39(2): 100-112.

[5] 丁文江, 吴国华, 李中权, 等. 轻质高性能镁合金开发及其在航天航空领域的应用[J]. 上海航天, 2019, 36(2): 1-8.

DING Wenjiang, WU Guohua, LI Zhongquan, et al. Development of high-performance light-mass magnesium alloys and applications in aerospace and aviation fields[J]. Aerospace Shanghai, 2019, 36(2): 1-8.

[6] 唐全波, 黄少东, 伍太宾. 镁合金在武器装备中的应用分析[J]. 兵器材料科学与工程, 2007(2): 69-72.

TANG Quanbo, HUANG Shaodong, WU Taibin, et al. Application analysis of magnesium alloys in weapon components[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2007(2): 69-72.

[7] 徐永东, 周灵展, 赵国田, 等. 耐蚀铸造镁合金的研究现状[J]. 兵器材料科学与工程, 2009, 32(6): 84-88.

XU Yongdong, ZHOU Lingzhan, ZHAO Guotian, et al. Research status of corrosion-resistant casting magnesium alloys[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2009, 32(6): 84-88.

[8] CHEN J, TAN L, YU X, et al. Mechanical properties of magnesium alloys for medical application: A review[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2018, 87: 68-79.

[9] POLLOCK T M. Weight loss with magnesium alloys[J]. Science, 2010, 328(5981): 986-987.

[10] JAYASATHYAKAWIN S,

- RAVICHANDRAN M, BASKAR N, et al. Mechanical properties and applications of Magnesium alloy: Review[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 27(5): 255.
- [11] RADHA R, SREEKANTH D. Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications: A review[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2017, 5(3): 286–312.
- [12] 邱六, 朱胜, 王晓明, 等. 镁合金腐蚀与防护的研究现状[J]. *热加工工艺*, 2018, 47(16): 31–36.
- QIU Liu, ZHU Sheng, WANG Xiaoming, et al. Research status of corrosion and protection of magnesium alloys[J]. *Hot Working Technology*, 2018, 47(16): 31–36.
- [13] 蒋斌, 刘文君, 董含武, 等. 高塑性铸态镁合金研究进展[J]. *航空材料学报*, 2018, 38(4): 10–25.
- JIANG Bin, LIU Wenjun, DONG Hanwu, et al. Research progress of as-cast magnesium alloys with high plasticity[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2018, 38(4): 10–25.
- [14] CHALISGAONKAR R. Insight in applications, manufacturing and corrosion behaviour of magnesium and its alloys : A review[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 26(2): 1060–1071.
- [15] KULEKCI M K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2008, 39(9–10): 851–865.
- [16] GUPTA M, GUPTA N. The promise of magnesium based materials in aerospace sector[J]. *International Journal of Aeronautical Science & Aerospace Research*, 2017, 4(1): 141–149.
- [17] 樊志民, 于锦, 宋影伟, 等. 镁合金点蚀的研究进展[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2018, 38(4): 317–325.
- FAN Zhimin, YU Jin, SONG Yingwei, et al. Research progress of pitting corrosion of magnesium alloys[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2018, 38(4): 317–325.
- [18] 胡怡娟, 毕衍泽, 何东磊, 等. 可生物降解镁及镁合金表面改性研究进展[J]. *表面技术*, 2019, 48(9): 11–19.
- HU Yijuan, BI Yanze, HE Donglei, et al. Research progress on surface modification of biodegradable magnesium and magnesium alloys[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(9): 11–19.
- [19] LIN, ZHENG Y. Novel magnesium alloys developed for biomedical application: A review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2013, 29(6): 489–502.
- [20] 曾荣昌, 崔蓝月, 柯伟. 医用镁合金:成分、组织及腐蚀[J]. *金属学报*, 2018, 54(9): 1215–1235.
- ZENG Rongchang, CUI Lanyue, KE Wei. Biomedical magnesium alloys: Composition, microstructure and corrosion[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(9): 1215–1235.
- [21] TAN Q, ATRENS A, MO N, et al. Oxidation of magnesium alloys at elevated temperatures in air: A review[J]. *Corrosion Science*, 2016, 112: 734–759.
- [22] WŁODARCZYK R, SIERKA M, KWAPIEŃ K, et al. Structures of the ordered water monolayer on MgO(001)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(14): 6764–6774.
- [23] ONČÁK M, WŁODARCZYK R, SAUER J. Water on the MgO(001) surface: Surface reconstruction and ion solvation[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(12): 2310–2314.
- [24] ONČÁK M, WŁODARCZYK R, SAUER J. Hydration structures of MgO, CaO, and SrO(001) surfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(43): 24762–24769.
- [25] TAHERI M, PHILLIPS R C, KISH J R, et al. Analysis of the surface film formed on Mg by exposure to water using a FIB cross-section and STEM-EDS[J]. *Corrosion Science*, 2012, 59: 222–228.
- [26] PETTY R L, DAVIDSON A W, KLEINBERG J. The anodic oxidation of magnesium metal: Evidence for the existence of unipositive Magnesium[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1954, 76(2): 363–366.
- [27] ATRENS A, SONG G L, LIU M, et al. Review of recent developments in the field of magnesium corrosion[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17(4): 400–453.
- [28] SONG G L, ATRENS A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys[J]. *Advanced Engineering Materials*, 1999, 1(1): 11–33.
- [29] SONG G, ATRENS A. Recent insights into the mechanism of magnesium corrosion and research suggestions[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2007, 9(3): 177–183.
- [30] BIRBILIS N, KING A D, THOMAS S, et al. Evidence for enhanced catalytic activity of magnesium arising from anodic dissolution[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 132: 277–283.
- [31] CAIN T, MADDEN S B, BIRBILIS N, et al. Evidence of the enrichment of transition metal elements on corroding magnesium surfaces using rutherford backscattering spectrometry[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(6): C228–C237.
- [32] WILLIAMS G, BIRBILIS N, MCMURRAY H N. The source of hydrogen evolved from a magnesium anode[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 36: 1–5.
- [33] CURIONI M, SCENINI F, MONETTA T, et al. Correlation between electrochemical impedance measurements and corrosion rate of magnesium investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 166: 372–384.
- [34] FAJARDO S, FRANKEL G S. Effect of impurities on the enhanced catalytic activity for hydrogen evolution in high purity magnesium[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 165: 255–267.
- [35] FRANKEL G S, SAMANIEGO A, BIRBILIS N. Evolution of hydrogen at dissolving magnesium surfaces[J]. *Corrosion Science*, 2013, 70: 104–111.
- [36] SONG G L, ATRENS A. Understanding magnesium corrosion: A framework for improved alloy performance[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2003, 5(12): 837–858.
- [37] ATRENS A, SONG G L, CAO F, et al. Advances in Mg corrosion and research suggestions[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2013, 1(3): 177–200.
- [38] SHI Z, CAO F, SONG G L, et al. Low apparent valence of Mg during corrosion[J]. *Corrosion Science*, 2014, 88: 434–443.

- [39] CURIONI M. The behaviour of magnesium during free corrosion and potentiodynamic polarization investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 120: 284–292.
- [40] SONG G L, ATRENS A, ST JOHN D, et al. The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions[J]. *Corrosion Science*, 1997, 39(10–11): 1981–2004.
- [41] FAJARDO S, GLOVER C F, WILLIAMS G, et al. The source of anodic hydrogen evolution on ultra high purity magnesium[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 212: 510–521.
- [42] CABRERA N, MOTT N F. Theory of the oxidation of metals[J]. *Reports on Progress in Physics*, 1949, 12(1): 163.
- [43] 李伟杰, 苏雅, 吴晶敏, 等. 镁及镁合金缓蚀剂研究现状与展望[J]. *表面技术*, 2018, 47(4): 145–152.
- LI Weijie, SU Ya, WU Jingmin, et al. Present development and prospect of magnesium and magnesium alloy corrosion inhibitors[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(4): 145–152.
- [44] 刘丹, 宋影伟, 单大勇, 等. 镁合金自修复涂层研究进展[J]. *表面技术*, 2016, 45(12): 28–35.
- LIU Dan, SONG Yingwei, SHAN Dayong, et al. Self-healing coatings for magnesium alloys: A review[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(12): 28–35.
- [45] HU J, HUANG D, ZHANG G, et al. Research on the inhibition mechanism of tetraphenylporphyrin on AZ91D magnesium alloy[J]. *Corrosion Science*, 2012, 63: 367–378.
- [46] LAMAKA S V, VAGHEFINAZARI B, MEI D, et al. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors[J]. *Corrosion Science*, 2017, 128: 224–240.
- [47] SAEI E, RAMEZANZADEH B, AMINI R, et al. Effects of combined organic and inorganic corrosion inhibitors on the nanostructure cerium based conversion coating performance on AZ31 magnesium alloy: Morphological and corrosion studies[J]. *Corrosion Science*, 2017, 127: 186–200.
- [48] YANG J, BLAWERT C, LAMAKA S V, et al. Corrosion inhibition of pure Mg containing a high level of iron impurity in pH neutral NaCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2018, 142: 222–237.
- [49] SU H, LIU Y, GAO X, et al. Corrosion inhibition of magnesium alloy in NaCl solution by ionic liquid: Synthesis, electrochemical and theoretical studies[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 791: 681–689.
- [50] LU X, LI Y, JU P, et al. Unveiling the inhibition mechanism of an effective inhibitor for AZ91 Mg alloy[J]. *Corrosion Science*, 2019, 148: 264–271.
- [51] CHEN X B, EASTON M A, BIRBILIS N, et al. Corrosion prevention of magnesium alloys: 11. corrosion-resistant electrochemical plating of magnesium (Mg) alloys[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013.
- [52] ARRABAL R, MATYKINA E, HASHIMOTO T, et al. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(16): 2207–2220.
- [53] ZHANG G, WU L, TANG A, et al. Active corrosion protection by a smart coating based on a MgAl-layered double hydroxide on a cerium-modified plasma electrolytic oxidation coating on Mg alloy AZ31[J]. *Corrosion Science*, 2018, 139: 370–382.
- [54] CHEN F, ZHOU H, YAO B, et al. Corrosion resistance property of the ceramic coating obtained through microarc oxidation on the AZ31 magnesium alloy surfaces[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(9–11): 4905–4908.
- [55] MUHAFFEL F, CIMENOGLU H. Development of corrosion and wear resistant micro-arc oxidation coating on a magnesium alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 357: 822–832.
- [56] 陈宏, 王成成, 康亚斌, 等. 镁合金微弧氧化的研究现状[J]. *表面技术*, 2019, 48(7): 49–60.
- CHEN Hong, WANG Chengcheng, KANG Yabin, et al. Research status of micro-arc oxidation of magnesium alloy[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(7): 49–60.
- [57] CHANG H W, ZHANG M X, ATRENS A, et al. Nanomechanical properties of Mg–Al intermetallic compounds produced by packed powder diffusion coating (PPDC) on the surface of AZ91E[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 587: 527–532.
- [58] HIRMKE J, ZHANG M X, ST JOHN D H. Influence of chemical composition of Mg alloys on surface alloying by diffusion coating[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, 43(5): 1621–1628.
- [59] SONG G L. Corrosion prevention of magnesium alloys[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013.
- [60] DING C, TAI Y, WANG D, et al. Super hydrophobic composite coating with active corrosion resistance for AZ31B magnesium alloy protection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 518–532.
- [61] ASL V Z, ZHAO J, ANJUM M J, et al. The effect of cerium cation on the microstructure and anti-corrosion performance of LDH conversion coatings on AZ31 magnesium alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 821: 153248.
- [62] WANG X, JING C, CHEN Y, et al. Active corrosion protection of super-hydrophobic corrosion inhibitor intercalated Mg–Al layered double hydroxide coating on AZ31 magnesium alloy[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8(1): 291–300.
- [63] WANG Y, LIU B, ZHAO X, et al. Turning a native or corroded Mg alloy surface into an anti-corrosion coating in excited CO₂[J]. *Nature Communication*, 2018, 9: 4058.
- [64] WEI X, LIU P, MA S, et al. Improvement on corrosion resistance and biocompatibility of ZK60 magnesium alloy by carboxyl ion implantation[J]. *Corrosion Science*, 2020, 108729.
- [65] WEI X, LI Z, LIU P, et al. Improvement in corrosion resistance and biocompatibility of AZ31 magnesium alloy by NH₂⁺ ions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 824(25): 153832.
- [66] WANG Q, BIRBILIS N, HUANG H, et al. Microstructure characterization and nanomechanics of cold-sprayed pure Al and Al–Al₂O₃ composite coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 232: 216–223.
- [67] TAO Y, XIONG T, SUN C, et al. Microstructure and corrosion performance of a cold sprayed aluminium coating on AZ91D

- magnesium alloy[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(10): 3191–3197.
- [68] WEI Y K, LI Y J, ZHANG Y, et al. Corrosion resistant nickel coating with strong adhesion on AZ31B magnesium alloy prepared by an in-situ shot-peening-assisted cold spray[J]. *Corrosion Science*, 2018, 138: 105–115.
- [69] WEI Y, LUO X, GE Y, et al. Deposition of fully dense Al-based coatings via in-situ micro-forging assisted cold spray for excellent corrosion protection of AZ31B magnesium alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 806(25): 1116–1126.
- [70] WANG Z C, YU L, JIA F, et al. Effect of additives and heat treatment on the formation and performance of electroless nickel-boron plating on AZ91D Mg alloy[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(7): D406–D412.
- [71] KE C, SONG M S, ZENG R C, et al. Interfacial study of the formation mechanism of corrosion resistant strontium phosphate coatings upon Mg–3Al–4.3Ca–0.1Mn[J]. *Corrosion Science*, 2019, 151: 143–153.
- [72] CALADO L M, TARYBA M G, CARMEZIM M J, et al. Self-healing ceria-modified coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy[J]. *Corrosion Science*, 2018, 142: 12–21.
- [73] BHUSHAN B, JUNG Y C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction[J]. *Progress in Materials Science*, 2011, 56(1): 101–108.
- [74] MCHALE G, NEWTON M I, SHIRTCLIFFE N J. Immersed superhydrophobic surfaces: Gas exchange, slip and drag reduction properties[J]. *Soft Matter*, 2010, 6(4): 714–719.
- [75] LIU Y, LIU Z, LIU Y, et al. One-step modification of fabrics with bioinspired polydopamine@octadecylamine nanocapsules for robust and healable self-cleaning performance[J]. *Small*, 2015, 11(4): 426–431.
- [76] JAFARI R, MENINI R, FARZANEH M. Superhydrophobic and icephobic surfaces prepared by RF-sputtered polytetrafluoroethylene coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(5): 1540–1543.
- [77] MOMEN G, FARZANEH M. Facile approach in the development of icephobic hierarchically textured coatings as corrosion barrier[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 299: 41–46.
- [78] WANG N, XIONG D, DENG Y, et al. Mechanically robust superhydrophobic steel surface with anti-icing, UV-durability, and corrosion resistance properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(11): 6260–6272.
- [79] LIU Y, YIN X, ZHANG J, et al. A electro-deposition process for fabrication of biomimetic super-hydrophobic surface and its corrosion resistance on magnesium alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 125: 395–403.
- [80] VAZIRINASAB E, JAFARI R, MOMEN G. Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 341: 40–56.
- [81] LIU Q, KANG Z. One-step electrodeposition process to fabricate superhydrophobic surface with improved anticorrosion property on magnesium alloy[J]. *Materials Letters*, 2014, 137: 210–213.
- [82] SHE Z, LI Q, WANG Z, et al. Researching the fabrication of anticorrosion superhydrophobic surface on magnesium alloy and its mechanical stability and durability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 415–424.
- [83] ZANG D, ZHU R, ZHANG W, et al. Corrosion-resistant superhydrophobic coatings on Mg alloy surfaces inspired by Lotus seedpod[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(8): 1605446.
- [84] ZHENG T, HU Y, PAN F, et al. Fabrication of corrosion-resistant superhydrophobic coating on magnesium alloy by one-step electrodeposition method[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2019, 7(2): 193–202.
- [85] ZHAO X, WEI J, LI B, et al. A self-healing superamphiphobic coating for efficient corrosion protection of magnesium alloy[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 575: 140–149.
- [86] GOLOVIN K, BOBAN M, MABRY J M, et al. Designing self-healing superhydrophobic surfaces with exceptional mechanical durability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(12): 11212–11223.
- [87] DING C, TAI Y, WANG D, et al. Superhydrophobic composite coating with active corrosion resistance for AZ31B magnesium alloy protection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 518–532.
- [88] WANG X, JING C, CHEN Y, et al. Active corrosion protection of superhydrophobic corrosion inhibitor intercalated Mg–Al layered double hydroxide coating on AZ31 magnesium alloy[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8(1): 291–300.
- [89] ZHANG F, JU P, PAN M, et al. Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review[J]. *Corrosion Science*, 2018, 144: 74–88.
- [90] 曾小勤, 谢天, 应韬, 等. 数据驱动的镁合金结构与性能设计[J]. *中国材料进展*, 2020, 39(1): 1–11, 30.
- ZENG Xiaoqin, XIE Tian, YING Tao, et al. Data-driven designing of microstructures and properties of magnesium alloys[J]. *Materials China*, 2020, 39(1): 1–11, 30.
- [91] 李谦, 周国治. 稀土镁合金中关键相及其界面与性能的相关性[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(9): 1934–1952.
- LI Qian, ZHOU Guozhi. Relationships between key phases and their interfaces with properties in rare earth-magnesium alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(9): 1934–1952.
- [92] PHAN A, HO T A, COLE D R, et al. Molecular structure and dynamics in thin water films at metal oxide surfaces: Magnesium, aluminum, and silicon oxide surfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(30): 15962–15973.
- [93] TANG X, BIAN Q, ZENG M, et al. Effects of temperature and flow on the adsorption behaviour of NaCl solution on the surface of MgO: A molecular dynamics study[J]. *Chemical Engineering Transactions*, 2018, 70: 637–642.
- [94] TANG X L, BIAN Q F, WANG Q W, et al. Adsorption behaviour of NaCl solution on the surface of MgO: A molecular dynamics study[J]. *Molecular Physics*, 2019, 117(3): 267–279.
- [95] MA H, CHEN X Q, LI R, et al. First-principles modeling of anisotropic anodic dissolution of metals and alloys in corrosive environments[J]. *Acta Materialia*, 2017, 130:

137-146.

[96] YUWONO J A, BIRBILIS N, TAYLOR C D, et al. Aqueous electrochemistry of the magnesium surface: Thermodynamic and kinetic profiles[J]. Corrosion Science, 2019, 147: 53-68.

[97] SI Y, DONG Z, JIANG L. Bioinspired designs of superhydrophobic and superhydrophilic materials[J]. ACS Central Science, 2018, 4(9): 1102-1112.

[98] WANG C, LU H, WANG Z, et al. Stable liquid water droplet on a water monolayer formed at room temperature on ionic model substrates[J]. Physical Review Letters, 2009, 103(13): 137801.

[99] QI C, LEI X, ZHOU B, et al. Temperature regulation of the contact angle of water droplets on the solid surfaces[J]. The Journal of Chemical Physics, 2019, 150(23): 234703.

[100] ZHU C, LI H, HUANG Y, et al. Microscopic insight into surface wetting: Relations between interfacial water structure and the underlying lattice constant[J]. Physical Review Letters, 2013, 110(12): 126101.

[101] XU Z, GAO Y, WANG C, et al. Nanoscale hydrophilicity on metal surfaces at room temperature: Coupling lattice constants and crystal faces[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(35): 20409-20415.

[102] PANDEY P R, ROY S. Is it possible to change wettability of hydrophilic surface by changing its roughness[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(21): 3692-3697.

[103] ZHU C, GAO Y, HUANG Y, et al. Controlling states of water droplets on nanostructured surfaces by design[J]. Nanoscale, 2017, 9(46): 18240-18245.

[104] RAFIEE J, MI X, GULLAPALLI

H, et al. Wetting transparency of graphene[J]. Nature Materials, 2012, 11(3): 217-222.

[105] SHIH C J, WANG Q H, LIN S, et al. Breakdown in the wetting transparency of graphene[J]. Physical Review Letters, 2012, 109(17): 176101.

[106] ZHANG C, LI X, WANG J S. Predicting the effects of temperature on the water wettability of the Mg/MgO surface through atomistic simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(31): 18914-18923.

[107] LI X, ZHANG C, WANG J, et al. Atomic-level insights into nano-salt droplets wetting on the MgO surface using molecular dynamics simulations[J]. Corrosion Science, 2020, 167: 108549.

通讯作者: 王俊升, 教授, 从事集成计算材料工程, 航空轻质铝合金、镁合金设计、表征和应用的基础研究。

Research Progress on Corrosion Behavior and Protection Technology of Magnesium Alloys

LI Xin¹, ZHANG Chi¹, WANG Junsheng^{1,2}, TIAN Guangyuan¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Advanced Research Institute of Multidisciplinary Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

[ABSTRACT] Due to the extremely negative electrode potential, the poor corrosion resistance of magnesium has become a critical barrier preventing its wide applications. Therefore, it is critical to find out the corrosion mechanism of magnesium, and explore the relationship between corrosion rate and surface modification and coating. It can provide important theoretical support for developing corrosion-resistant magnesium alloys and its surface protection technique. The characteristics of magnesium alloy corrosion and its protection methods, the research progress on corrosion-resistant of magnesium alloys, and perspectives for surface protection technologies of magnesium alloys in the future are summarized in this article. In addition, this work also highlights the potential of computational simulation methods for discovering corrosion mechanisms.

Keywords: Magnesium alloys; Corrosion; Surface protection; Wetting; Computer simulation

(责编 古豪)