

激光表面微织构调控镁合金的润湿性及抗盐雾腐蚀研究

嵇煜^{1,2}, 叶云霞^{1,2*}, 郭嘉盛^{1,2}, 任旭东¹¹江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013;²江苏大学微纳光电子与太赫兹技术研究院, 江苏 镇江 212013

摘要 镁合金具有比强度高、可加工性好等优势,但其耐蚀性欠佳,成为阻碍其进一步推广应用的瓶颈。采用纳秒激光在 AZ91D 镁合金表面进行微织构加工,并辅以低温热处理,获得了不同润湿性的表面。通过表征不同润湿性镁合金的表面形貌和成分、静态接触角以及耐蚀性,研究了镁合金表面激光调控润湿性的方法以及镁合金耐蚀性提高的机理。实验结果表明:激光加工和后续的低温热处理促使表面的 C 元素含量升高;表面形貌和表面 C 元素可以协同调控表面的润湿性;激光加工可以促使镁合金表面形成氧化膜,有助于提升镁合金的抗盐雾腐蚀能力;亲水性微织构表面的耐蚀性优于原始表面;超疏水 Cassie 表面具有优异的抗盐雾腐蚀性能,这是由于盐雾液滴在其表面的停留时间短。

关键词 激光技术; 激光微织构; 润湿性; 盐雾腐蚀; 热处理; 腐蚀层

中图分类号 TN249 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/CJL221295

1 引言

镁合金以其比强度和比刚度高、切削加工性和铸造性好等优点,在航空航天、船舶运输、汽车零件、电子设备等领域得到了广泛应用^[1]。但镁合金的电极电位极低,在潮湿的环境中易被腐蚀,因此,提高镁合金的耐蚀性具有重要意义。改善镁合金耐蚀性的方法有微弧氧化、快速凝固工艺、涂覆有机涂层^[2-4]等。此外,对镁合金基体进行改性形成超疏水表面也是近年来经常用到的一种简单且高效的方法^[5]。

Soujanya 等^[6]先对 AZ31 镁合金进行化学处理而后涂覆纳米纤维形成了超疏水表面,提高了镁合金的耐蚀性;范伟博^[7]采用硫酸刻蚀和接枝疏水长链的方法成功制备出接触角为 152°、滚动角小于 10°的超疏水表面;袁英等^[8]先采用锌系磷化工艺结合溶胶-凝胶法在镁合金表面制备一层锌系磷化膜而后涂覆 SiO₂ 溶胶使其固化,制备了超疏水膜层,该膜层能有效抑制镁合金基体腐蚀。以上均是先采用化学试剂改变材料的表面粗糙度而后涂覆低表面能物质从而形成超疏水表面的实例,这些方法制备的超疏水表面的形貌具有不规则性且不可控。

激光加工技术具有可便利地加工出表面微织构、可调控表面润湿性、对环境要求低等优势。王青华

等^[9]先采用纳秒激光在铝合金试样表面进行微织构加工,而后将试样浸泡在 1H,1H,2H,2H-四氢全氟辛烷基三氯硅烷的乙醇溶液中,再进行热处理,得到了超疏水表面,该表面具有优异的耐蚀性;刘祁文等^[10]通过激光刻蚀结合化学物质浸泡的方法在镁合金上获得了超疏水表面,该表面具有优异的耐蚀性和防污自清洁性。用激光加工出表面微纳米结构,再结合低表面能物质进行修饰可以有效调控表面的润湿性,提高镁合金表面的耐蚀性。但是,激光加工后的表面还需涂覆低表面能化学物质,这一操作增加了工艺复杂性和成本,不利于工程推广利用。

本团队采用纳秒激光在 AZ91D 镁合金表面加工出周期性的凹坑和点状凸起物,再辅以低温热处理,成功地实现了镁合金表面从亲水到疏水再到超疏水的调控。在此基础上,本团队研究了激光加工诱导表面润湿性转变对镁合金抗盐雾腐蚀性能的影响。

2 试验

2.1 材料

试验所用材料为 AZ91D 镁合金,试样尺寸为 30 mm×30 mm×6 mm。分别用 240 目、400 目、600 目、800 目、1000 目和 1500 目砂纸对镁合金表面进行打磨,然后用抛光机对镁合金表面进行抛光处理,得到光

收稿日期: 2022-10-05; 修回日期: 2022-11-08; 录用日期: 2022-11-15; 网络首发日期: 2022-11-25

基金项目: 江苏省六大高峰人才项目(GDZB-020)

通信作者: *yeyunxia@mail.ujs.edu.cn

滑表面;接着使用乙醇和去离子水进行超声清洗,清洗时间为 20 min,清洗干净后烘干备用。

2.2 激光表面加工

使用纳秒激光打标机(如图 1 所示)对镁合金表面进行加工,激光波长为 1064 nm,最大重复频率为 1000 kHz,脉冲宽度为 4~200 ns,最大扫描速度为 8000 mm/s,最大功率为 20 W,加工过程中靶材表面的光斑直径为 50 μm 。扫描路径为交叉网格状,如图 2 所示,先进行横向加工,而后进行纵向加工,扫描间距为 d 。



图 1 纳秒激光打标机

Fig. 1 Nanosecond laser marking machine

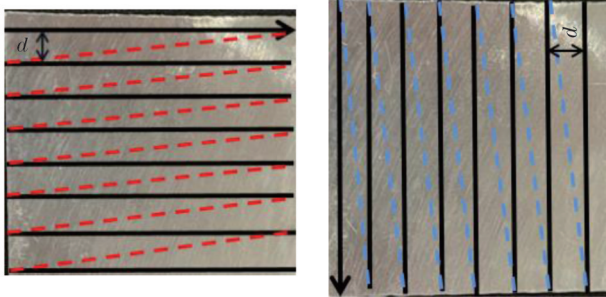


图 2 激光扫描路径

Fig. 2 Laser scanning path

2.3 低温热处理

激光加工完成后,将试样放入 101-0BS 电热鼓风干燥箱中,设置温度为 150 $^{\circ}\text{C}$,1 h 后取出,在空气中自

然冷却至室温。

2.4 润湿性测量

使用 LC2000C1 接触角测量仪测量所得试样表面的接触角和滚动角,水滴体积约为 5 μL 。测量时在每个试样表面取 3 个测量点,分别测量接触角和滚动角,取 3 个点的平均值作为最终的测量结果。

2.5 盐雾腐蚀

参照 GB/T 10125—1997《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》,将具有不同润湿性的表面放置于盐雾腐蚀试验箱中,分别进行 6、12、20、30 h 的盐雾腐蚀(参数如表 1 所示),以研究润湿性对镁合金耐蚀性的影响规律。

表 1 盐雾腐蚀参数标准

Table 1 Salt spray corrosion parameter standard

Parameter	Content
Temperature / $^{\circ}\text{C}$	35
Ingredient	NaCl
Mass fraction /%	5
pH	6.5–7.2
Placement angle /($^{\circ}$)	30
Salt spray sedimentation rate per 80 cm^2 area /($\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$)	1.5

2.6 表面表征

使用 LEICA DM750P 光学显微镜(OM)和 S-3400N 扫描电镜(SEM)观察样品的表面形貌和截面形貌;使用 OCTANE SUPER-A 能谱分析仪(EDS)对试样表面进行化学成分分析。对镶嵌好的镁合金截面进行金相腐蚀,金相腐蚀液选用 5% 硝酸乙醇溶液,在截面滴落少量腐蚀液,而后用大量清水冲洗。

3 结果分析和讨论

3.1 激光工艺参数对润湿性的影响

AZ91D 镁合金经不同参数加工后,辅以低温热处理,材料的润湿性会随着加工参数的不同而发生改变。表 2 中的优化参数是经过大量激光加工工艺实验后获得的。图 3 给出几种典型的润湿状态。

表 2 激光工艺参数和接触角

Table 2 Laser process parameters and contact angles

No.	Power /W	Spacing / μm	Velocity /($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Contact angle /($^{\circ}$)	Sliding angle /($^{\circ}$)
0 $^{\#}$				48.84	
1 $^{\#}$	9	50	1800	85.06	
2 $^{\#}$	16	100	1000	113.69	
3 $^{\#}$	9	100	1200	151.19	
4 $^{\#}$	9	50	800	153.33	3.51

图 3(a)给出了未经激光处理的试样表面,其静态接触角为 48.84 $^{\circ}$,为亲水状态。用纳秒激光对试样进行处理,控制扫描间距为 50 μm ,功率为 9 W,扫描速度为 1800 mm/s,得到了如图 3(b)所示的微结构,其静态接触角为 85.06 $^{\circ}$,尽管接触角增大,但仍为亲水状

态;将扫描间距增大到 100 μm ,改变功率为 16 W,降低扫描速度至 1000 mm/s,形成的微结构形貌如图 3(c)所示。与图 3(b)中所所示的亲水形貌相比,图 3(c)所示的微结构发生了较大变化,表面开始出现凹坑,静态接触角已经达到 113.69 $^{\circ}$,为疏水状态。

图 3(d)是功率为 9 W、扫描间距为 100 μm 、扫描速度为 1200 mm/s 时的试样表面,表面上存在圆形和方形两种凹坑,其中:圆形凹坑是由激光在横向和纵向扫描的交点处进行二次加工而形成的直径约为 30 μm 的周期性凹坑;方形凹坑是由于扫描间距大于光斑直径,加工处的热影响区较大,材料重新发生熔融堆积而形成的。此时的接触角已达到 151.19°,但滚动角较大,水滴在表面无法滚动,形成了类似于蝴蝶翅膀^[11]表面 Wenzel 模式的超疏水状态。

图 3(e)是功率为 9 W、扫描间距为 50 μm 、扫描速度为 800 mm/s 时的试样表面形貌,试样表面的静态接触角达到了 153.33°,滚动角为 3.51°,此时形成了类似于荷叶表面^[12]的 Cassie 模式的超疏水状态。该表面上出现了由大量飞溅形成的微纳米颗粒状物质,这些物质覆盖在凹坑和圆台凸起处,当水滴滴落到材料表面时,颗粒状物质会“托”起水滴,使材料与水滴之间存在空气,水滴无法铺展开来,因此接触角较大。

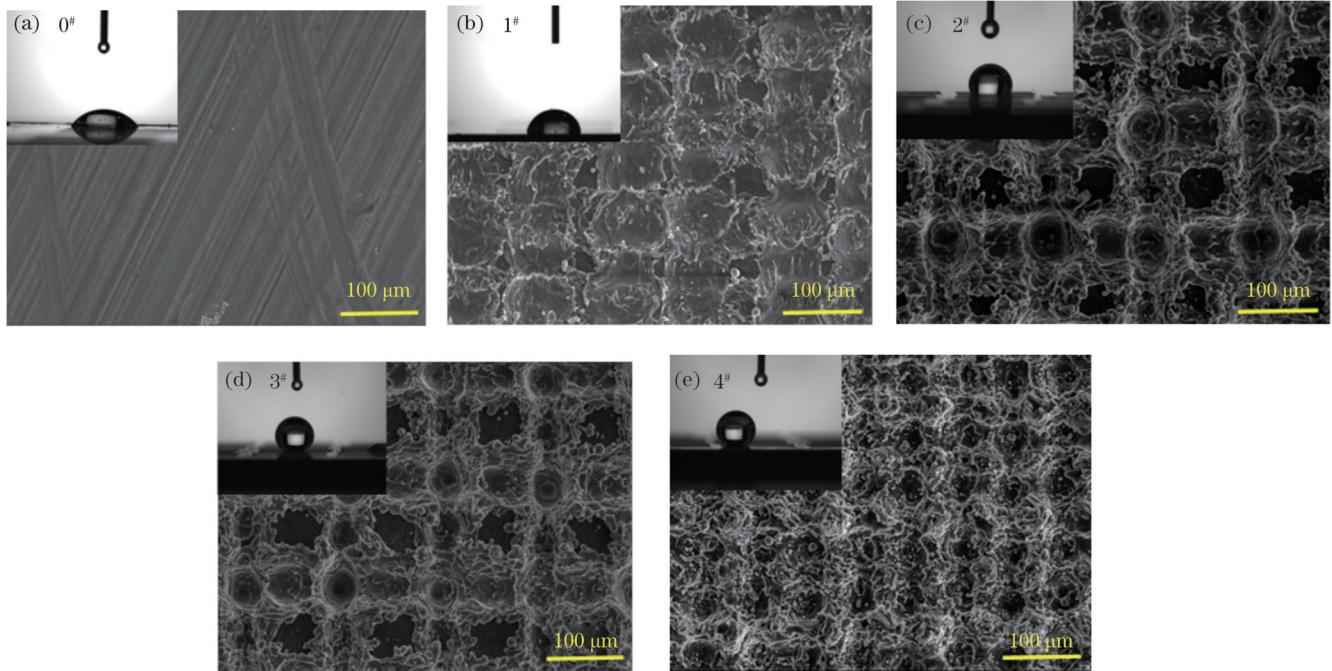


图 3 不同润湿性试样的表面 SEM 形貌和静态接触角。(a) 0[#]原始试样;(b) 1[#]亲水试样;(c) 2[#]疏水试样;(d) 3[#]Wenzel 试样;(e) 4[#]Cassie 试样

Fig.3 Surface SEM morphologies and static contact angle of specimens with different wettability states. (a) 0[#] original specimen; (b) 1[#] hydrophilic specimen; (c) 2[#] hydrophobic specimen; (d) 3[#] Wenzel specimen; (e) 4[#] Cassie specimen

固体的润湿性是由其表面形貌和元素成分共同决定的,采用不同的工艺参数可以获得特征显著的不同表面形貌。然而,由 Wenzel 理论可知,亲水材料在表面粗糙度增大后会更加具有亲水性,因此,不同参数加工后的亲水材料表面呈现超亲水性。但是,将试样进行热处理后,其表面润湿性却会发生明显变化,说明热处理后试样表面的元素成分发生了变化。表 3 给出了低温热处理前后试样表面成分的变化。

表 3 热处理前后 AZ91D 镁合金的表面成分

Table3 Surface composition of AZ91D magnesium alloy before and after heat treatment

Specimen	Elemental mass fraction / %			
	C	O	Mg	Al
3 [#] , before heat treatment	5.94	7.26	78.49	7.73
3 [#] , after heat treatment	12.01	8.31	76.82	7.11
4 [#] , before heat treatment	5.71	9.56	77.00	6.85
4 [#] , after heat treatment	14.72	11.56	68.34	6.05

由表 3 可知,热处理后镁合金表面的 C、O 含量均显著增大,其中 C 元素的增长幅度最显著,其他元素含量的变化并不明显^[13]。3[#]试样在热处理前 C 元素的质量分数为 5.94%,而热处理后增加至 12.01%,增幅达到了 102.19%;4[#]试样在热处理前 C 元素的质量分数为 5.71%,热处理后为 14.72%,增幅为 157.80%。由此推断,在各元素中,C 元素的变化是使镁合金表面润湿性发生改变的重要原因^[14-15]。刘远方团队^[16]也曾得出类似的结论。

固体材料的润湿性与表面自由能有关。通常,金属材料的表面自由能较大,都呈现出亲水性,激光加工后的材料表面只会更加亲水^[17-19];而经过热处理后,表面的 C 元素增多,表面润湿性会发生变化。说明热处理可使空气中的有机物吸附在样品表面,非极性碳分子的出现会降低材料表面的自由能,从而使材料的静态接触角逐渐变大,完成从亲水到超疏水的转变。

3.2 不同润湿性表面的耐蚀性

图 4 为不同润湿性试样在盐雾环境中经过不同时长腐蚀后的宏观表面形貌。可以看到:1)在盐雾腐蚀 6 h 的情况下,各润湿性试样表面的腐蚀程度区别不大;从 12 h 开始,0[#]原始表面和 1[#]亲水表面开始出现白色腐蚀物,2[#]疏水表面、3[#]Wenzel 表面和 4[#]Cassie 表面的变化不明显,表面局部出现黑色斑点;到 20 h 时,腐蚀加深,疏水表面开始出现大量白色腐蚀物,而 3[#]Wenzel 表面和 4[#]Cassie 表面除表面黑色斑点增加外,无明显被腐蚀的痕迹;到 30 h 时,0[#]原始表面、1[#]亲水表面和 2[#]疏水表面已经完全被腐蚀,白色腐蚀物铺满试样表面,已基本看不出原来的表面,而 3[#]Wenzel 表面和 4[#]Cassie 表面的白色腐蚀物有从四周向中间铺展的趋势,但中部核心区域仍保持着原有的形貌,腐蚀情况不明显,说明该表面具有良好的耐蚀性。

图 5 为 0[#]原始试样腐蚀前后的表面 SEM 形貌。从表 4 所示的元素成分对比可以看出,相比未被腐蚀的原始试样,腐蚀后试样中的 O 元素含量大幅增加。这说明试样表面出现了大量腐蚀产物。镁的电化学反应为

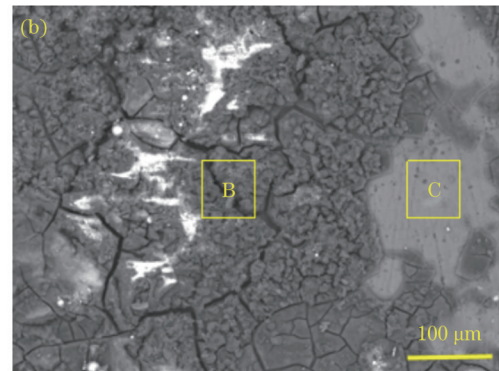
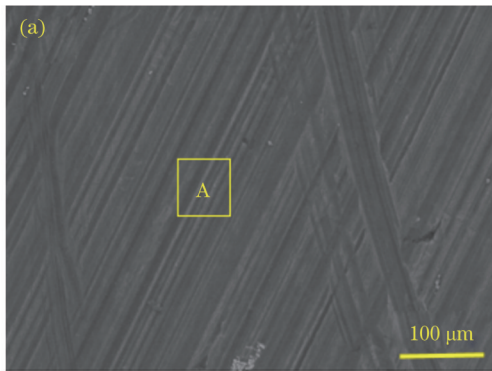
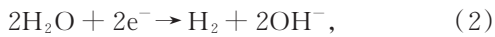
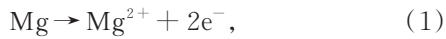


图 5 0[#]原始试样腐蚀前后的 SEM 表面形貌。(a) 腐蚀前;(b) 腐蚀后 (30 h)

Fig.5 SEM surface morphologies of 0[#] original specimen before and after corrosion. (a) Before corrosion; (b) after corrosion (30 h)

表 4 0[#]原始试样腐蚀前后的元素成分对比

Table 4 Comparison of elemental composition before and after corrosion of 0[#] original specimen

Position in Fig. 5	Elemental mass fraction / %			
	O	Mg	Al	Fe
A	1.02	86.57	7.57	0.11
B	34.72	21.28	0.44	0.04
C	12.88	77.04	2.76	0.09

腐蚀后,元素的含量发生了较为明显的变化,表面已形成一层氧化膜。从图 4 中可以观察到,在盐雾腐蚀 20 h 前,1[#]亲水试样的腐蚀形貌要优于 0[#]原始试样。对

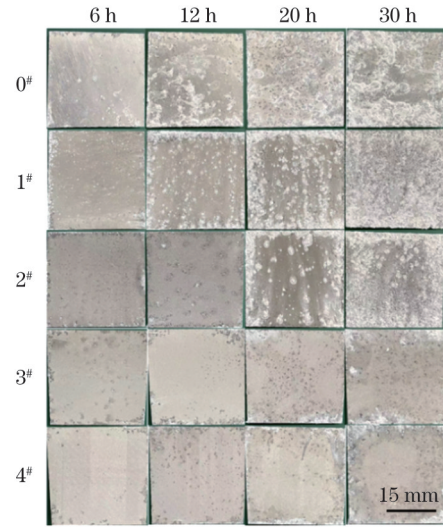


图 4 腐蚀后试样的表面形貌

Fig.4 Surface topography of specimen after corrosion

由上述电化学反应可知:在盐雾腐蚀过程中,镁合金会产生 H₂,其表面的白色沉积物是 Mg(OH)₂。镁作为一种活泼性极高的金属,在潮湿的酸性环境中极易发生腐蚀,由于未加工的镁合金表面是亲水状态,大量酸性水滴停留在表面致使其被腐蚀,又因为 Mg(OH)₂ 腐蚀物是一种疏松多孔的白色固体,并不能有效阻断盐雾与基体的接触,所以随着腐蚀时间延长,腐蚀层不断增厚。

盐雾腐蚀 20 h 前后的 0[#]原始试样和 1[#]亲水试样进行 EDS 分析,分析结果如表 5、6 所示。0[#]原始试样表面 O 元素的质量分数从腐蚀前的 1.02% 增加到 31.43%,1[#]亲水试样表面 O 元素的质量分数从腐蚀前的 17.48% 增加到 28.45%。在盐雾腐蚀过程中,盐雾先与镁合金表面的氧化膜接触,从而在一定程度上缓解了腐蚀速率。随着腐蚀时间增加,氧化膜逐渐破坏,直至完全失去保护作用。具有超疏水表面的 3[#]、4[#]试样的耐蚀性更优的原因是:激光加工表面产生的微纳米粗糙结构能够有效俘获空气和腐蚀时产生的气体,从而形成一层气体隔膜,使腐蚀性水滴无法长时间停留在镁合金基体上,有效阻止了盐雾中的氯离子等腐蚀性介质与试

样表面的长时间接触,提高表面的耐蚀性。

表 5 $0^{\#}$ 原始试样与 $1^{\#}$ 亲水试样腐蚀前的元素成分对比
Table 5 Comparison of elemental composition of $0^{\#}$ original and $1^{\#}$ hydrophilic specimens before corrosion

Specimen	Elemental mass fraction / %			
	O	Mg	Al	Fe
$0^{\#}$ original specimen	1.02	86.57	7.57	0.11
$1^{\#}$ hydrophilic specimen	17.48	74.13	4.06	0.22

表 6 $0^{\#}$ 原始试样与 $1^{\#}$ 亲水试样腐蚀 20 h 时的元素成分对比
Table 6 Comparison of elemental composition of $0^{\#}$ original and $1^{\#}$ hydrophilic specimens after 20 h corrosion

Specimen	Elemental mass fraction / %			
	O	Mg	Al	Fe
$0^{\#}$ original specimen	31.43	28.55	3.26	0.03
$1^{\#}$ hydrophilic specimen	28.45	31.23	1.88	0.02

3.3 截面腐蚀形貌

图 6 为盐雾腐蚀 30 h 后 AZ91D 镁合金的截面形貌,可以观察到镁合金第二相沿晶界分布(AZ91D 镁合金的第二相为 Al 元素^[20]),大量的晶界支线穿过镁基体。

图 6(a)为 $0^{\#}$ 原始试样的截面形貌,可以观察到镁合金基体腐蚀严重,内部已发生破坏,且破坏部分出现了腐蚀层堆积现象。图 6(b)为 $1^{\#}$ 亲水试样的截面形貌,局部腐蚀严重,微织构凸起处存在腐蚀物;由于其亲水性,在腐蚀后期,表面氧化层已被完全破坏,无法很好地保护基体表面。图 6(c)为 $2^{\#}$ 疏水试样的截面形貌,截面较为平整,但部分区域发生了内部腐蚀,截面上有腐蚀层堆积现象。图 6(d)为 $3^{\#}$ Wenzel 试样的截面形貌,截面上的微织构有序且均衡,基体没有明显被腐蚀的痕迹,没有观察到腐蚀层的存在。图 6(e)为 $4^{\#}$ Cassie 试样的截面形貌,微织构完整,无明显的腐蚀现象,与图 6(d)相似。 $4^{\#}$ Cassie 试样具有优异的超疏水特性,故而其耐蚀性远优于其他试样。

镁合金原始试样的基体破坏严重,这除了与其耐蚀性较差外,还与镁合金中的第二相有关。如图 7 所示,在镁合金中, Mg 元素作为第一相,为 α 相, Al 元素作为第二相,为 β 相;在盐雾腐蚀过程中,除了基体表面的 Mg 元素与氯离子发生化学反应外,基体表面的 Al 与 Mg 还会发生微电偶腐蚀^[21](其中 Mg 比较活泼,作为阳极,第二相作为阴极),加速了镁合金基体的腐蚀。所以,在腐蚀过程中,第二相附近的镁合金基体最先遭到破坏。

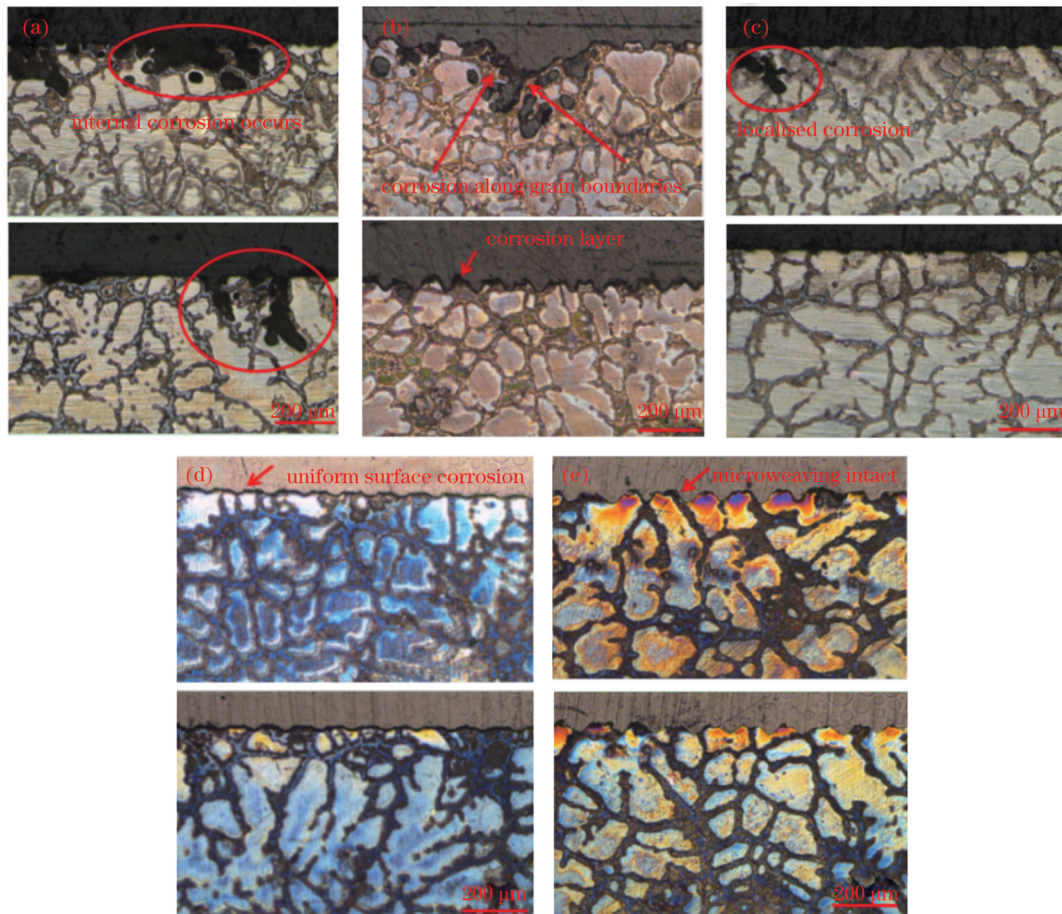


图 6 试样腐蚀 30 h 后的截面形貌。(a) $0^{\#}$ 原始试样;(b) $1^{\#}$ 亲水试样;(c) $2^{\#}$ 疏水试样;(d) $3^{\#}$ Wenzel 试样;(e) $4^{\#}$ Cassie 试样
Fig.6 Cross-sectional morphologies of specimen after 30 h corrosion. (a) $0^{\#}$ original specimen; (b) $1^{\#}$ hydrophilic specimen; (c) $2^{\#}$ hydrophobic specimen; (d) $3^{\#}$ Wenzel specimen; (e) $4^{\#}$ Cassie specimen

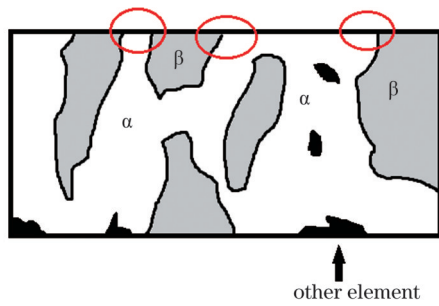


图 7 微电偶腐蚀机理图

Fig. 7 Diagram of microelectric couples corrosion mechanism

3.4 腐蚀层厚度

采用轮廓法测量不同润湿性试样表面的平均高度

和腐蚀层的最高高度,再以两者之差表示腐蚀层厚度。图 8 为盐雾腐蚀 30 h 后试样的共聚焦表面形貌和截面高度形貌,从图中可以测得不同试样腐蚀层的最高高度和截面的平均高度,由此可以计算出腐蚀层厚度(如图 9 所示)。

图 8(a)为 0[#]原始试样的表面形貌和截面高度,该试样表面的腐蚀程度最严重,表面均已遭到破坏,截面高度中存在一处最低峰尚未被完全腐蚀,以此作为基准线,判断其基体高度约为 75 μm ,表面最高处为 233.312 μm ,由此判断腐蚀层厚度达到了 158.312 μm 。图 8(b)为 1[#]亲水试样的形貌图,腐蚀层厚度约为 70 μm ,表面也已几乎全部被腐蚀,但腐蚀产物远远少

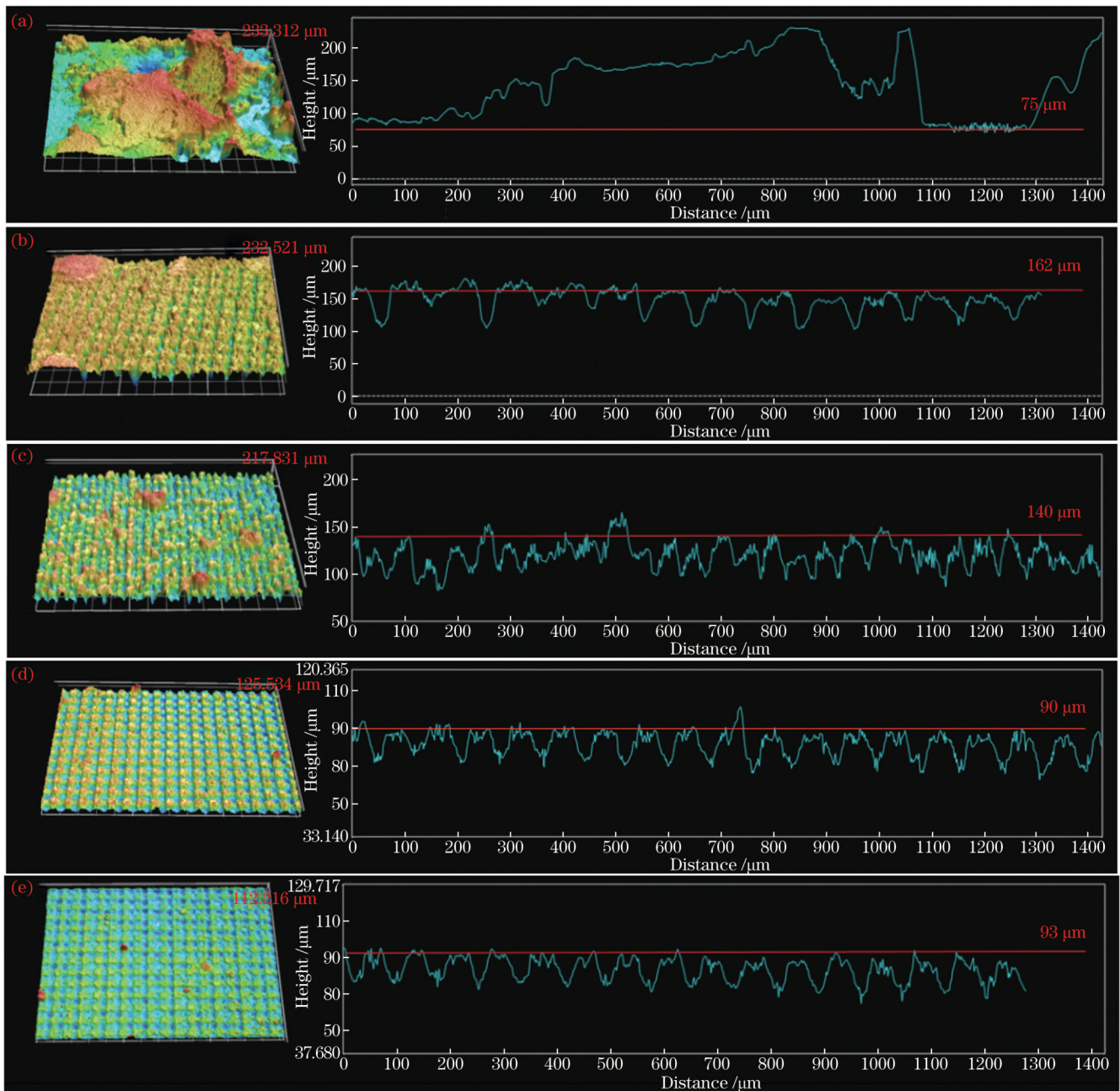


图 8 试样表面的三维形貌图和截面高度。(a) 0[#]原始试样;(b) 1[#]亲水试样;(c) 2[#]疏水试样;(d) 3[#] Wenzel 试样;(e) 4[#] Cassie 试样
Fig.8 Three-dimensional morphologies of specimens surface and section height. (a) 0[#] original specimen; (b) 1[#] hydrophilic specimen; (c) 2[#] hydrophobic specimen; (d) 3[#] Wenzel specimen; (e) 4[#] Cassie specimen

于原始试样,腐蚀物堆积得较为均匀。图 8(c)为 2[#]疏水试样的形貌图,虽然该试样的表面呈疏水状态,但其耐蚀性并没有得到很大提升,总体的腐蚀层厚度与图 8(b)较为相似,为 70 μm 左右。图 8(d)为 3[#]Wenzel 试样的形貌图,表面较为平整,加工痕迹清晰可见,腐蚀层厚度约为 35.5 μm 。图 8(e)为 4[#]Cassie 试样的形貌图,表面平整,没有明显的腐蚀物凸起,腐蚀层厚度约为 20 μm 。由此可见,超疏水状态的镁合金具有优异的耐蚀性。

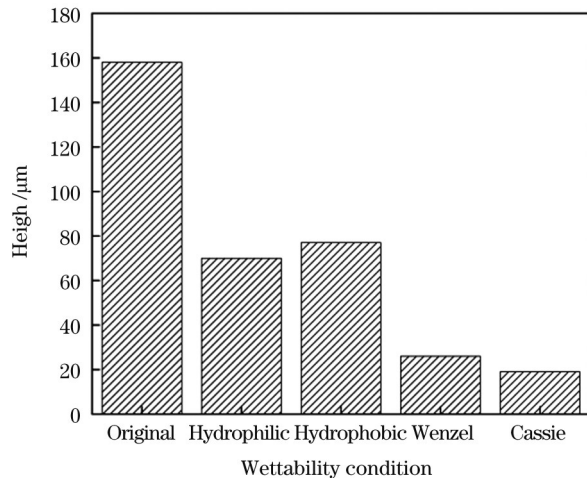


图 9 不同润湿性试样的腐蚀层厚度

Fig. 9 Corrosion layer thickness of different wettability specimens

4 结 论

采用激光在镁合金表面加工出微结构,再结合低温热处理,可以有效地使 AZ91D 镁合金表面的润湿性发生变化。其中的低温热处理可使基体表面吸附空气中的有机 C 分子,C 分子能够减少基体表面的极性成分,降低表面自由能,从而形成超疏水表面。

激光加工后的基体表面即使是亲水状态,其在盐雾腐蚀环境下的耐蚀性也优于原始试样。这是由于在激光作用下表面形成了氧化膜,在腐蚀开始时氧化膜会起到保护基体表面的作用,但随着腐蚀时间增加,氧化膜破坏严重,无法再起到保护作用。

超疏水试样的截面形貌具有较好的完整性,且腐蚀层厚度远远小于其他润湿性试样。这是由于超疏水试样表面的微纳米结构使水滴无法停留在基体上,水滴的滚动角较小,避免了盐雾液滴与基体长时间接触,因此可以很好地提高镁合金的耐蚀性。

参 考 文 献

- [1] Polmear I J, StJohn D, Nie J F, et al. Light alloys: metallurgy of the light metals[M]. 5th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann Elsevier Ltd., 2017.
- [2] 薛文斌, 邓志威, 张通和, 等. 铸造镁合金微弧氧化机理[J]. 稀有金属材料与工程, 1999, 28(6): 353-356.

- [3] 高崧, 屈伟平. 镁合金改善耐腐蚀性的探讨(续)[J]. 有色金属加工, 2010, 39(6): 19-22.
- [4] Gao S, Qu W P. Improvement of corrosion-resisting property for magnesium alloy[J]. Nonferrous Metals Processing, 2010, 39(6): 19-22.
- [5] 李保成, 张星, 马丹. 镁合金有机涂层特性研究[J]. 新技术新工艺, 2006(5): 85-86.
- [6] Li B C, Zhang X, Ma D. Investigation on organic painting of magnesium alloy[J]. New Technology & New Process, 2006(5): 85-86.
- [7] Wang Z W, Li Q, She Z X, et al. Facile and fast fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy[J]. Applied Surface Science, 2013, 271: 182-192.
- [8] Soujanya G K, Hanas T, Chakrapani V Y, et al. Electrospun nanofibrous polymer coated magnesium alloy for biodegradable implant applications[J]. Procedia Materials Science, 2014, 5: 817-823.
- [9] 范伟博. 镁合金表面超疏水化及耐腐蚀性能研究[J]. 兰州: 兰州交通大学, 2014.
- [10] Fan W B. Study on surface superhydrophobization and corrosion resistance of magnesium alloys[J]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2014.
- [11] 袁英. 镁合金表面超疏水复合膜层制备及其耐腐蚀、自清洁性能研究[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(8): 38-43.
- [12] Yuan Y. Preparation of superhydrophobic composite film on magnesium alloy and its corrosion resistance and self-cleaning performance[J]. Plating and Finishing, 2022, 44(8): 38-43.
- [13] 王青华, 王慧鑫, 王占栋, 等. 高效纳秒激光多功能表面制备及抗腐蚀性研究[J]. 中国激光, 2021, 48(14): 1402018.
- [14] Wang Q H, Wang H X, Wang Z D, et al. Highly efficient nanosecond laser-based multifunctional surface fabrication and corrosion resistance performance[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(14): 1402018.
- [15] 刘祁文, 刘国东, 李子航, 等. 纳秒激光制备镁合金超疏水表面及其性能研究[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(5): 0514004.
- [16] Liu Q W, Liu G D, Li Z H, et al. Preparation and properties of superhydrophobic surface of magnesium alloy by nanosecond laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(5): 0514004.
- [17] 李晶, 丛居平, 郭楠, 等. 超疏水低黏附自清洁类蝶鳞片仿生结构的激光构筑与力学机理[J]. 中国激光, 2022, 49(16): 1602009.
- [18] Li J, Cong J P, Guo N, et al. Superhydrophobic low adhesion self-cleaning biomimetic surfaces: laser construction and mechanical properties of simulated butterfly scales[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(16): 1602009.
- [19] 银龙, 王庆军, 陈庆民. 自然与仿生荷叶表面在极端相对湿度下的超疏水性[C]//2011年全国高分子学术论文报告会论文摘要集. 北京: 中国化学会, 2011: 657.
- [20] Yin L, Wang Q J, Chen Q M. Super-hydrophobic properties of natural and biomimetic lotus leaf surfaces under extreme relative humidity[C]//Proceedings of the 2011 National Conference on Polymer Abstracts. Beijing: Chinese Chemical Society, 2011: 657.
- [21] 杨奇彪, 刘少军, 汪于涛, 等. 纳秒激光诱导铝板表面超疏水微纳结构[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(9): 091406.
- [22] Yang Q B, Liu S J, Wang Y T, et al. Super-hydrophobic micro-nano structures on aluminum surface induced by nanosecond laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(9): 091406.
- [23] 杨奇彪, 邓波, 汪于涛, 等. 飞秒激光诱导铝基的超疏水表面[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(10): 101408.
- [24] Yang Q B, Deng B, Wang Y T, et al. Superhydrophobic surface of aluminium base induced by femtosecond laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(10): 101408.
- [25] 张径舟, 陈烽, 雍佳乐, 等. 飞秒激光诱导仿生超疏水材料表面的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(11): 110001.
- [26] Zhang J Z, Chen F, Yong J L, et al. Research progress on bioinspired superhydrophobic surface induced by femtosecond laser

- [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(11): 110001.
- [16] 叶云霞, 刘远方, 杜婷婷, 等. 激光快速加工梯度润湿性表面的实验研究[J]. *中国激光*, 2019, 46(10): 1002001.
Ye Y X, Liu Y F, Du T T, et al. Experimental study on gradient wettable surface fabricated by laser rapid processing[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(10): 1002001.
- [17] Kietzig A M, Hatzikiriakos S G, Englezos P. Patterned superhydrophobic metallic surfaces[J]. *Langmuir*, 2009, 25(8): 4821-4827.
- [18] Ta D V, Dunn A, Wasley T J, et al. Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 248-254.
- [19] Trdan U, Hocevar M, Gregoric P. Transition from superhydrophilic to superhydrophobic state of laser textured stainless steel surface and its effect on corrosion resistance[J]. *Corrosion Science*, 2017, 123: 21-26.
- [20] Liu J H, Song Y W, Chen J C, et al. The special role of anodic second phases in the micro-galvanic corrosion of EW75 Mg alloy [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 189: 190-195.
- [21] Neil W C, Forsyth M, Howlett P C, et al. Corrosion of heat treated magnesium alloy ZE41[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53 (10): 3299-3308.

Wettability and Salt Spray Corrosion Resistance of Magnesium Alloys Treated with Laser Surface Texturing

Ji Yu^{1,2}, Ye Yunxia^{1,2*}, Guo Jiasheng^{1,2}, Ren Xudong¹

¹*School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China;*

²*Institute of Micro-Nano Optoelectronic and Terahertz Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China*

Abstract

Objective Magnesium alloys have been widely used in aerospace, ship transportation, automobile parts, electronic equipment, and other fields because of their high specific strength, good specific stiffness, good machinability, and castability. However, owing to the extremely low electrode potential of magnesium alloy, it is easily corroded in a humid environment. Therefore, its poor corrosion resistance is one of the problems that prevent magnesium alloy from being further promoted and used, and improving the corrosion resistance of magnesium alloys is extremely important. The traditional methods to improve the surface corrosion resistance of magnesium alloys are micro-arc oxidation, rapid solidification, organic coating, *etc.* The production of superhydrophobic surfaces on magnesium alloy substrates is a simple and efficient method that has been used in recent years. However, the fabrication of superhydrophobic surfaces is often accompanied by etching with chemical reagents and modification with low-surface-energy substances, which increases the complexity and cost of the process. In this study, we used nanosecond laser processing of AZ91D magnesium alloy surfaces to form laser surface texturing, create periodic pits and dotted projections, and then supplemented them with low-temperature heat treatment to successfully modulate the surface of magnesium alloy from hydrophilic to hydrophobic to superhydrophobic. We investigated the effect of laser-processing-induced transformation of surface wettability on the salt spray corrosion resistance of magnesium alloys.

Methods Magnesium alloys were used for this study. First, regular micro- and nanostructures were created using a nanosecond laser on the surface of magnesium alloy. Subsequently, they were placed in an ethanol solution, cleaned with ultrasonic waves, and placed in an oven for one hour of heat treatment at 150 °C. Next, static contact angle and rolling angle measurements were performed on individual specimens using a contact angle measuring instrument to determine the wettability of the different specimens. Second, scanning electron microscopy was used to photograph the surface morphology and test the surface elemental composition of the magnesium alloys with different wettabilities, and salt spray corrosion experiments were performed on the magnesium alloys with different wettabilities, with corrosion times of 6, 12, 20, and 30 h. In addition, the surface morphology of the specimens after 30 h of salt spray corrosion was photographed using a confocal microscope, and the surface height and average height of corrosion layer were measured to calculate the thickness of the corrosion layer, which was used as a criterion to determine the corrosion resistance.

Results and Discussions The surface contact angles of the prepared samples with different wettabilities are clearly differentiated (Table 2), among which the contact angle of the superhydrophobic Cassie state surface is 153.33° and the rolling angle is 3.51°. The elemental composition of the surface of the superhydrophobic specimens of magnesium alloy was tested before and after heat treatment, and it was found that the elemental content of C had an effect on the surface wettability (Table 3), and salt spray corrosion experiments were performed on each sample for different periods. The corrosion resistance of the superhydrophobic surface improved significantly with the increase in corrosion time (Fig. 4). The confocal surface morphology of the samples with different wettabilities after 30 h corrosion was photographed. Then, the average height of the corrosion layer was measured in combination with the contour method to calculate the thickness of the corrosion layer on the surface of the magnesium alloy (Fig. 8). The corrosion layer of the superhydrophobic Cassie state was the thinnest, measuring 20 μm, whereas the corrosion layer thickness of the original sample at this time was over 158 μm.

Conclusions In this study, a nanosecond laser is used to texture the surface of AZ91D magnesium alloy, supplemented by low-temperature heat treatment, to obtain surfaces with different wettability states. After heat treatment, a superhydrophobic surface with

excellent performance was obtained, with a contact angle of 153.33° and a roll angle of 3.51° . The laser modulation of wettability on the surface of magnesium alloys, as well as the mechanism of corrosion resistance improvement, were investigated by testing and characterizing the surface morphology and composition, static contact angle, and corrosion resistance of magnesium alloys with different wettabilities. The following are the main conclusions:

(1) Laser process parameters have an important influence on surface topography; laser processing and subsequent low-temperature heat treatment contribute to an increase in surface C element content; and surface topography and surface C element content can regulate surface wettability.

(2) The surface corrosion effect is determined by the corrosion capacity of the salt spray, corrosion resistance of the surface, and residence period of the salt spray on the surface. Laser processing can induce the formation of oxide films on the surface of magnesium alloys, which helps to improve their resistance to salt spray corrosion. The corrosion resistance of the laser-woven hydrophilic surfaces is higher than that of the original surface. Cassie surfaces with a small rolling angle and a superhydrophobic state have the best resistance to salt spray corrosion because of the short residence period of salt droplets on them. The dense and intact surface of the superhydrophobic Wenzel state with a contact angle greater than 150° and a large roll is one of the most important reasons for the good corrosion resistance of the surface.

Key words laser technique; laser surface texturing; wettability; salt spray corrosion; heat treatment; corrosive layer