引用格式：邹鑫，孟建兵，董小娟，等. 铜锌合金表面微弧氧化疏水膜层的制备及性能分析[J]. 材料工程，2026，54(9)：161-171.
ZOU Xin，MENG Jianbing，DONG Xiaojuan，et al. Preparation and performance analysis of hydrophobic film layer on copper-zinc alloy surface by micro-arc oxidation[J]. Journal of Materials Engineering，2026，54(9)：161-171.

铜锌合金表面微弧氧化疏水膜层的制备及性能分析

邹　鑫，孟建兵*，董小娟，高弘霖，李红梅，李　丽
（山东理工大学 机械工程学院，山东 淄博 255000）

摘要：针对铜及其合金因表面腐蚀而导致的功能失效问题，提出一种微弧氧化与硅油热处理相结合的方法，在铜锌合金表面构建长效耐腐蚀疏水膜层。首先，通过微弧氧化和ZrO_2颗粒掺杂在铜锌合金表面原位构建多孔微结构的同时引入刚性纳米粒子，与微孔共同构成疏水表面所需的多级微纳米结构；其次，利用二甲基硅油溶液对氧化膜层进行封孔和修饰；最后在热处理环境下对硅油修饰后的氧化膜层试样进行加热，降低氧化膜层的表面能，实现疏水性。采用SEM、EDS、XRD分别表征了疏水膜层的表面形貌、化学成分和物相组成；采用接触角测量仪、电化学工作站和胶带剥离实验分别测试了疏水膜层的润湿性、耐腐蚀性和耐久性。结果表明，疏水膜层表面的物相主要由CuO、ZnO、α-Al_2O_3、γ-Al_2O_3、ZrO_2、SiO_2组成；与铜锌合金基体相比，疏水膜层的腐蚀电流密度降低了4个数量级；水滴接触角从原来的64.1°增至139.2°，表面黏附能则从45.331 mJ/m^{2}降低到3.554 mJ/m^2；经过150次胶带剥离实验后，所制备的疏水膜层表面接触角高于120°，仍保持较好的疏水性。本研究可以为铜及铜合金的表面腐蚀防护提供一定的实验依据和基础指导。

关键词：铜锌合金；微弧氧化；疏水膜层；耐腐蚀性能；热处理
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000367　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000367
中图分类号：TG178；TB37　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)09-0161-11

Preparation and performance analysis of hydrophobic film layer on copper-zinc alloy surface by micro-arc oxidation

ZOU Xin，MENG Jianbing*，DONG Xiaojuan，GAO Honglin，LI Hongmei，LI Li
（School of Mechanical Engineering，Shandong University of Technology，Zibo 255000，Shandong，China）

Abstract：To address the functional failure of copper and its alloys caused by surface corrosion，a method combining micro-arc oxidation and silicone oil heat treatment is proposed to construct a long-lasting corrosion-resistant and hydrophobic film layer on the surface of copper-zinc alloys. Firstly，through micro-arc oxidation and doping with ZrO_2 particles，a porous microstructure is constructed *in-situ* on the surface of copper-zinc alloys，and rigid nanoparticles are introduced. Together with micropores，they form the multi-level micro-nano structure required for a hydrophobic surface. Secondly，the oxide film layer is sealed and modified with a dimethyl silicone oil solution. Finally，the silicone-oil-modified oxide film layer samples are heated under a heat-treatment environment to reduce the surface energy of the oxide film layer and achieve hydrophobicity. The surface morphology，chemical composition，and phase composition of the hydrophobic film layer are characterized by scanning electron microscopy (SEM)，energy dispersive spectroscopy (EDS)，and X-ray diffraction (XRD)，respectively. The wettability，corrosion resistance，and durability of the hydrophobic film layer are tested using a contact angle measuring instrument，an electrochemical workstation，and a tape peeling test，respectively. The results show that the main phases on the surface of the hydrophobic film layer are CuO，ZnO，α-Al_2O_3，γ-Al_2O_3，ZrO_2，and SiO_2. Compared with the copper-zinc alloy substrate，the corrosion current density of the hydrophobic film layer is reduced by four orders of magnitude. The water contact angle increases from the original 64.1° to 139.2°，and the surface adhesion

energy decreases from 45.331 mJ/m^2 to 3.554 mJ/m^2. After 150 tape peeling tests, the contact angle of the prepared hydrophobic film layer surface is still higher than 120°, maintaining good hydrophobicity. This study can provide certain experimental basis and fundamental guidance for the surface corrosion protection of copper and copper alloys.

Key words: copper-zinc alloy; micro-arc oxidation; hydrophobic film layer; corrosion resistance performance; heat treatment

铜是人类最早使用的金属之一，是一种性能优异的金属，其质地坚硬、韧性强、耐磨性好，且拥有突出的导电、导热和延展性能[1-2]。此外，铜具有面心立方晶体结构，能与其他元素形成铜合金。铜合金是一种由铜和其他元素组成的合金，物理、化学和力学性能优异，被广泛应用于电力、电子、建筑、机械制造等领域[3-4]。铜及铜合金因化学活性低于铁、镁等金属而具有一定抗腐蚀能力。但在高温、潮湿、盐雾等环境下，铜金属的应力腐蚀敏感性凸显，易诱发点蚀、磨损腐蚀、电偶腐蚀等局部腐蚀形式[5-6]。金属腐蚀主要是由于金属与电解质溶液接触形成微电池而导致的金属材料损坏。一般来说，铜及其合金的失效往往具有表面局部性特征，通常不会直接影响其内部组织结构。因此，进行表面改性是提高铜及其合金耐蚀性的重要方法之一[7-9]，该方法能够阻止基体与腐蚀介质的直接接触。近年来在阳极氧化基础上发展起来的微弧氧化（micro-arc oxidation，MAO）或等离子体电解氧化（plasma electrolytic oxidation，PEO）技术因其绿色环保、操作简单、膜层致密且结合紧密等优点[10]，除了广泛应用于Mg[11]、Al[12]、Ti[13]等阀金属的表面改性之外，也开始在Cu[14]、Ni[15]、Fe[16]等非阀金属或合金的表面处理中。

微弧氧化是通过高压将金属材料表面等离子体化，产生局部高温微环境，在金属表面利用快速原位反应，生成主要由基体材料所对应的金属氧化物构成，并融合电解液组分的类陶瓷膜层。Cheng等[17-18]在含有NaH_2PO_4和Na_2SiO_3的铝酸盐电解液中，借助高脉冲电源，初步成功制备了黄铜的微弧氧化涂层。这种粗糙多孔的MAO涂层可作为预处理中间层，不仅具有优异的耐磨性，还能实现对有机涂层的机械锁合，从而使MAO膜层与黄铜基体具有良好的界面结合能力，促使黄铜的耐蚀性提高了90%。Liu等[19]采用高温预处理方法结合等离子体电解氧化技术，成功在纯铜表面制备出了黑色涂层，并对涂层的表面形貌和成分进行了详细表征。摩擦实验表明，经300 ℃高温预处理后铜表面形成的PEO涂层具有更好的耐磨性和耐腐蚀性。Meng等[20]对锰铝青铜合金进行了基于铝酸盐电解液的PEO处理，并探究了超声波振动的影响。通过等离子体电解氧化在锰铝青铜表面成功制备了一层多孔陶瓷膜，引入超声波振动，该陶瓷膜的厚度和致密性均显著提高。研究发现，经超声辅助PEO处理所得的陶瓷膜相较于传统等离子体电解氧化处理的陶瓷膜具有更优异的耐腐蚀性，同时还具备良好的防污性能。

可见，微弧氧化技术可以在铜或铜合金表面生成可控的致密氧化膜陶瓷层，以减缓腐蚀。然而，MAO膜层通常由致密内层和疏松外层构成，外层的微孔和裂缝容易使腐蚀介质渗入，抑制了MAO膜层耐腐蚀性能的进一步提高。近年来，许多学者尝试通过颗粒掺杂[21]、水热处理[22]、硬脂酸修饰[23]等封孔方法来提高MAO膜层的耐蚀性。课题组前期以Na_2SiO_3和NaOH的混合溶液作为微弧氧化工作液，并设置CeO_2颗粒浓度梯度，依次添加至电解液中，制备不同颗粒浓度掺杂的铜锌合金MAO膜层[24]。研究发现，随着掺杂CeO_2浓度从0升至8 g/L，MAO膜层孔隙率从36.08%降至25.36%；当CeO_2浓度为4 g/L时，MAO膜层具有最大的自腐蚀电位0.177 V和最小的自腐蚀电流密度5.589×10^{-5} A/cm^2，此时膜层耐腐蚀性能最强。Guan等[25]向Na_2SiO_3电解液中添加少量的Na_2WO_4，对H62黄铜进行微弧氧化，并分析Na_2WO_4浓度对微弧氧化膜层的厚度、表面形貌、表面粗糙度、化学组分、物相组成、耐蚀性能的作用。研究发现，Na_2WO_4浓度的升高，导致MAO膜层R_a值的逐渐增大，而膜层厚度呈先增大后减小的趋势；当Na_2WO_4浓度为1 g/L时，MAO膜层的耐腐蚀性能最好，自腐蚀电流密度低至1.026×10^{-4} A/cm^2。Feng等[26]成功制备了一种新型高耐蚀PEO-30/PA/VTES复合涂层，以增强Cu-15Fe合金在海洋环境中的长期防护能力及其潜在应用价值。其中，多孔PEO涂层作为预处理中间层，与Cu-15Fe合金基体具有良好的界面结合能力，而PA/VTES转化膜可在长期浸泡过程中有效阻止腐蚀介质的侵蚀。

受生物仿生学的启发，在金属表面构建疏水或超疏水膜层减少水溶性腐蚀介质与金属基体的接触，从而有效预防金属腐蚀[27]。通常情况下，铜锌合金基体为亲水表面，在金属基体上制备超疏水表面的传统思

路可分两步来实现，即先在金属基体表面构建出符合超疏水粗糙度要求的微观结构，再引入低表面能物质进行表面改性。Cheng 等[28]采用蚀刻和水热处理相结合的新方法在铜衬底上构建了接触角为(157.7±1)°的超疏水表面。腐蚀实验表明，该超疏水膜在潮湿空气和 3.5%(质量分数，下同)的 NaCl 溶液中都具有优异的耐蚀性能。在潮湿空气中存放 2 个月后，接触角仍为(152.4±1)°，即使在 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 9 天，保护效率仍高达 97.81%。Wang 等[29]开发了一种高效的基于纳秒激光的表面功能化技术，用于制备坚固的超疏水表面。该技术采用激光刻蚀法在纯铜试样上生成分级微纳结构，并进一步利用硅油修饰和热处理对表面化学进行改性。与传统激光表面纹理化处理相比，该技术总处理时间显著缩短，超疏水膜层在空气中长期储存和胶带剥离测试中也表现出显著的稳定性和耐久性。Xu 等[30]采用一步法将异丙醇铝 AlOx 与硬脂酸 SA 混合，在铜衬底上电沉积了一种简单的铝基超疏水薄膜。结果表明，硬脂酸的加入对超疏水性起着重要作用，静态接触角和滚动角分别为(161±1)°和(2±1)°，此外，最佳的超疏水 AlSA 薄膜的极化电阻为 961 kΩ·cm^2，比裸铜衬底高近 1000 倍。

上述铜及合金表面疏水改性方法都有其自身的优点和局限性：化学刻蚀工艺简单、操作方便、成本低，但是需要用到的化学试剂都是强酸强碱，使用方法错误会对化学器械及人体造成危害；激光刻蚀可以在基底表面上构建出精确可控的微观结构，从而可以实现高度规模化的超疏水表面，但制备技术复杂，需要专业的技术和设备支持，制造成本较高且生产速度较慢；电化学沉积可以在纳米尺度精确调控表面微观结构，通过调整沉积参数，能实现涂层的均匀度，但镀层与基体的结合强度较低，内部存在疏松气孔；喷涂法生产效率高、工件应力变形小，能在不同形状和尺寸的物体上实现超疏水效果，但疏水涂层致密度差、与基体结合强度低，耐久性一直是限制其大范围应用的主要因素。

与化学刻蚀、激光刻蚀、电化学沉积等制备方法相比，微弧氧化形成的疏水层因其高硬度、强耐蚀性、良好的绝缘性、优异的膜基结合性能，以及生产过程环境污染小等优势，已普遍应用于工程领域。目前，采用微弧氧化结合低表面能物质自组装技术，在 Mg、Al、Ti 等阀金属或合金表面构建疏水膜较为普遍，但在铜或铜合金上的应用比较少。鉴于此，本工作采用微弧氧化在铜锌合金表面原位构建多孔微结构，并通过掺杂 ZrO_2 纳米颗粒对孔隙尺寸和分布进行调控，同时引入刚性纳米粒子，与微孔共同构成疏水表面所需的多级微纳米结构；利用二甲基硅油溶液对 MAO 膜层进行封孔和修饰，并在热处理环境下对硅油修饰后的 MAO 试样进行加热，降低复合涂层的表面能，从而在其表面形成一层长效耐久的疏水膜层，有效改善铜锌合金的耐腐蚀性能。

1　实验过程

1.1　铜锌合金预处理

实验所用铜锌合金的主要成分的质量分数分别为：59.95% Cu、39.24% Zn、0.2% O、0.61% C，购自东莞光丰金属材料有限公司。将购买样品按长×宽×高为 30 mm×20 mm×2 mm 加工成若干块材试样。微弧氧化前对合金试样的预处理包括：采用三种目数的碳化硅砂纸(400、800、1200 目)依次打磨试样表面以去除氧化层并使基体暴露；采用丙酮、无水乙醇对打磨抛光后的铜锌合金试样依次进行至少 15 min 的超声清洗，以清除试样表面的污垢、油污、残留物等；将试样置于去离子水中超声清洗 10 min，之后移至室温下冷风干燥。

1.2　膜层的制备

配置以 $NaAlO_2$、NaH_2PO_4 为主要组分，并添加少量 NaOH 调节 pH 值至合理区间的电解液体系。其浓度分别为：$NaAlO_2$(8 g/L)、NaH_2PO_4(2 g/L)、NaOH(1 g/L)。在此基础上，向上述电解液中添加直径和浓度分别为 200 nm、4 g/L 的 ZrO_2 颗粒，并借助磁力搅拌器使纳米颗粒均匀分布在混合电解液中。

以预处理后的铜锌合金试样为阳极、以 100 mm×100 mm 的不锈钢板为阴极，二者之间施加恒流模式下的直流脉冲电源。具体工艺参数为：正向电压 480 V、占空比 20%、脉冲频率 1500 Hz、氧化时间 85 min。通过循环水冷系统和机械搅拌器的组合使用，实现电解液温度的稳定控制及浓度均匀分布。微弧氧化完成后，取出样品并用去离子水冲洗，晾干备用，ZrO_2 颗粒掺杂前后的氧化膜层分别命名为 MAO、ZrO_2-MAO。

对 ZrO_2-MAO 试样进行处理清洗：首先在无水乙醇中超声清洗 10 min，随后移至去离子水中进行 10 min 的超声清洗，彻底去除表面污染物和工艺残留。在清洗后的 ZrO_2-MAO 复合膜层试样上滴涂 100 mm^2/s 的二甲基硅油 $(CH_3)_2SiO$ 异丙醇溶液，设置滴落速率为 1 mL/s，使二甲基硅油修饰剂以较慢的速度覆盖并浸透 ZrO_2-MAO 试样表面，并命名为 DS-MAO。为了获得稳定的疏水表面，将已注入硅油的 ZrO_2-MAO 试样垂直放置 12 h，期间样品的各边朝下依次放置 3 h 以保障硅油修饰层的均匀性。二甲基硅油修饰结束后，将

DS-MAO试样放置在烘箱中进行热处理，热处理温度和时间分别设置为：250～300 ℃、1～3 h。热处理后的试样命名为TH-MAO。

1.3 测量与表征

借助OCAH20型光学接触角测量仪测量疏水膜层的水滴静态接触角，测试方法如下：采用静滴法，在涂层样品表面随机选取5个位置，分别滴加5 μL去离子水液滴。利用测量仪，测定固-液-气三相接触点处液滴轮廓切线与固体水平面间的夹角，即接触角。最终结果取5个测量点的均值。涂层结合强度采用胶带剥离与砂纸摩擦两种手段进行表征。其中，胶带剥离测试是将3M610型胶带牢固粘在疏水涂层样品表面，然后剥离并测试水滴在样品表面的接触角，连续剥离多次，记录样品表面接触角的变化。

采用自带能谱仪（EDS）的场发射扫描电子显微镜（FE-SEM）对样品表面的微观形貌进行表征，并同步进行元素成分分析；利用X射线衍射仪（XRD）对样品表面物相组成进行鉴定；在室温环境下，样品的耐腐蚀性能通过动电位极化曲线测试进行评估，利用电化学工作站（CHI660E）进行测试，工作站以试样（暴露面积为1 cm^2）为工作电极、饱和甘汞电极（SCE）为参比电极、铂电极为辅助电极；腐蚀介质为3.5%的NaCl溶液，动电位极化扫描范围为－0.75～0.5 V，扫描速率为1 mV/s，频率范围为0.1 Hz～10 kHz，扰动信号振幅为5 mV。使用Tafol外推法计算样品腐蚀电流密度、腐蚀电位，并用Z-View软件对测试结果进行拟合，得到样品的电化学阻抗。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

图1为不同放大倍数下的微弧氧化膜层表面形貌图。从图1(a)中看出，MAO膜层表面较为平整，且分布着较多小孔。在较高的放大倍数下，铜锌合金氧化后的形貌显示为典型的火山口状多孔结构，这是因为在火山放电产生的高压作用下，铜锌合金表面的缺陷或膜层薄弱区域发生介电击穿。击穿导致该处材料与电解液发生反应，产生放电等离子体及活性物质。伴随此过程，氧化物在放电通道内瞬时的高温、高压作用下熔融后被高速喷出，形成“火山口”状的孔洞。在更高的放大倍数下，孔洞周围可观察到喷溅后形成的沉积物，其原因可能是在微弧氧化反应过程中，随

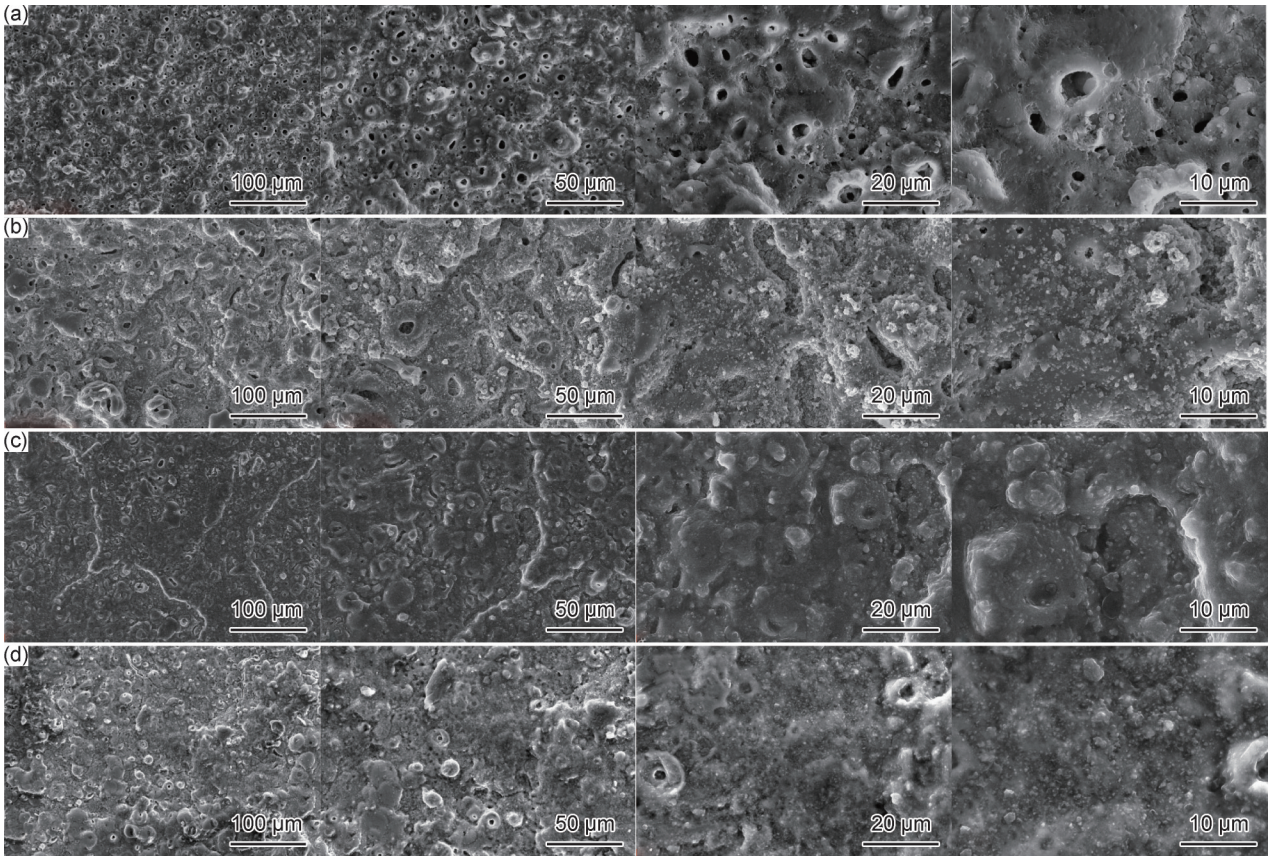


图1 MAO(a)、ZrO_2-MAO(b)、DS-MAO(c)和TH-MAO(d)膜层在不同放大倍数下的SEM图

Fig.1 SEM images of MAO (a), ZrO_2-MAO (b), DS-MAO (c), and TH-MAO (d) film layers at different magnifications

着正向电压的逐渐升高，铜锌合金试样表面将依次经历介质层失稳、击穿放电、形成贯穿通道等过程，而从放电通道喷射出来的熔融金属氧化物也会历经喷射、冷却、凝固等阶段，形成外层疏松内层致密的陶瓷氧化膜层，并最终覆盖在“火山口”孔洞周围。MAO膜层的多孔粗糙结构为具有微纳米双重结构的疏水涂层提供微米级载体，该膜层是在金属表面快速原位生长的类陶瓷层，既可充当纳米微结构的仓库和铠甲，又可通过机械互锁效应增强低表面能材料的附着力。图1(b)是ZrO_2-MAO膜层在不同放大倍数下的表面形貌图。从图中可以发现，ZrO_2-MAO膜层表面存在胞状团簇、微孔等结构。其中，胞状团簇是微弧氧化过程中，熔融物受到电解液冷却凝固而成；微孔是反应过程中存在气体逸出的等离子体放电通道，熔融物来不及将放电通道堵住就因较快的冷却速度凝固在通道表面，因此形成了多孔微结构。然而，与MAO膜层相比，ZrO_2-MAO膜层的表面粗糙度降低，多孔性结构显著改善，其特征性的“火山口”状孔洞尺寸减小、孔隙率降低。在高倍显微观察下，ZrO_2-MAO膜层表面存在密集的亚微米级团簇，这是由于一方面，纳米颗粒ZrO_2在放电过程中扩散至等离子通道内，实现对微孔的物理填充，使得孔洞缩小甚至闭合；另一方面，ZrO_2纳米颗粒的掺杂降低了电解液的电导率，减小了合金试样与电解液接触界面的电流密度，从而降低了试样表面的放电能量。放电能量的减弱导致放电通道变窄，所形成的孔洞尺寸同样减小，并更利于被ZrO_2纳米颗粒填充封堵。这些填充在腔体和放电通道内部的ZrO_2纳米颗粒在降低微弧氧化膜层表面孔隙率和孔隙尺寸、提高ZrO_2-MAO膜层的致密性的同时，还为耐蚀疏水涂层的制备提供至关重要的纳米结构。图1(c)为硅油修饰后，不同放大倍数下的DS-MAO膜层表面形貌图。滴涂在ZrO_2-MAO膜层上的硅油在毛细效应和范氏力的作用下，渗透并覆盖在样品表面，ZrO_2-MAO膜层的孔隙一部分被填满，从而获得具有光滑表面的DS-MAO膜层。由于ZrO_2-MAO膜层存在等微弧氧化固有的三维层级结构，硅油分子可以被锁定在放电等离子体诱导的空位中。图1(d)为热处理后不同放大倍数下的TH-MAO膜层表面形貌图。DS-MAO膜层经过热处理后，膜层中的硅油随着水分子的蒸发和乳液破乳，ZrO_2颗粒和硅油分子在三维层级结构的表面和内壁发生沉积和附着。从图1(d)中可清晰地看到TH-MAO膜层表面上形成了与荷叶类似的微米和纳米级乳突，与微弧氧化固有的微米级孔隙共同构成微纳米多级微观结构。在Cassie湿润状态下，具有微纳米粗糙结构的TH-MAO膜层表面形成的微观“凹槽”可以截留大量空气，从而阻隔或减少电解液或者腐蚀性液滴与基体表面接触，提高TH-MAO疏水涂层的耐蚀性能。

2.2　表面组分

表1为铜锌合金基体、MAO、ZrO_2-MAO、TH-MAO膜层的表面元素组成。由表1可见，MAO膜层表面主要元素组成为Cu、Zn、O、Al、P、Na。Cu、Zn元素来源于铜锌合金基体，O、Al、P、Na则来源于电解液。电解液中的偏铝酸根、磷酸二氢根等阴离子与等离子体放电通道内熔融的基体材料相接触，产生较为复杂的热化学、电化学、等离子化学等反应，生成Al、P等氧化物，并在高温高压作用下抛出放电通道，形成O、Al等元素的化合物。

表1　不同样品表面元素组成(质量分数/%)

Table 1　Component of surface elements in different samples (mass fraction/%)

Sample	Cu	Zn	O	Al	P	Na	Zr	Si
Cu-Zn alloy	59.95	39.24	0.2					
MAO	17.57	4.83	24.55	45.75	4.34	2.96		
ZrO_2-MAO	9.49	3.31	15.62	36.07	7.14	1.01	27.35	
TH-MAO	16.74	5.29	15.71	28.72	3.77	2.96	23.09	3.72

ZrO_2颗粒掺杂微弧氧化膜层的表面元素组成包括Cu、Zn、O、Al、P、Zr等。与MAO相比，ZrO_2-MAO膜层中的Cu、Zn元素含量降低到9.49%和3.31%；O、Al两种元素的含量分别从24.55%、45.75%降低至15.62%、36.07%。此外，27.35%的Zr元素说明ZrO_2纳米颗粒有效介入了等离子体电解氧化过程。ZrO_2-MAO膜层表面的O、Al、P元素来自混合电解液中的AlO_2^-和$H_2PO_4^-$。在微弧氧化过程中，放电通道内局部的合金材料被熔化，熔融金属与电解质发生烧结反应，形成团簇结构。伴随熔融物从放电通道中高速喷出，反应气体会发生逃逸现象。这些气体在通道周围形成气态阻隔区域，阻碍了电解质与金属熔融物的烧结反应，导致烧结反应更倾向于在远离放电通道的区域发生。因此，在ZrO_2-MAO膜层微孔周围的O、Al、P元素含量相对较低。此外，ZrO_2-MAO膜层表面的P元素显著低于Al元素，这是由于电解液中AlO_2^-和$H_2PO_4^-$形态的不同所导致的。在混合电解液中，AlO_2^-倾向于形成胶体形态，易吸附于试样表面，当等离子体放电发生时，该颗粒易于与金属熔融物发生烧结反应，导致Al元素富集于膜层的外部；而$H_2PO_4^-$多以游离离子形态存在，在高压电场作用下可快速渗入膜层内部。

TH-MAO膜层表面元素分布如图2所示。从表1和图2中可以看出，TH-MAO膜层表面主要由O、Na、

Al、P、Cu、Zr、Si等化学元素构成，其中质量分数最多的元素为Al和Zr，分别为28.72、23.09%；其次是Cu和O，质量分数分别为16.74%、15.71%。此外，与ZrO_2-MAO相比，Si元素质量分数从0%升至3.72%，该元素来自硅油，从而证实了硅油参与了TH-MAO膜层的形成。硅油异丙醇混合溶液经热处理后，其中的Si原子在ZrO_2-MAO膜层表面充分沉积，生成一层疏水含硅薄膜，显著降低ZrO_2-MAO膜层的表面能。

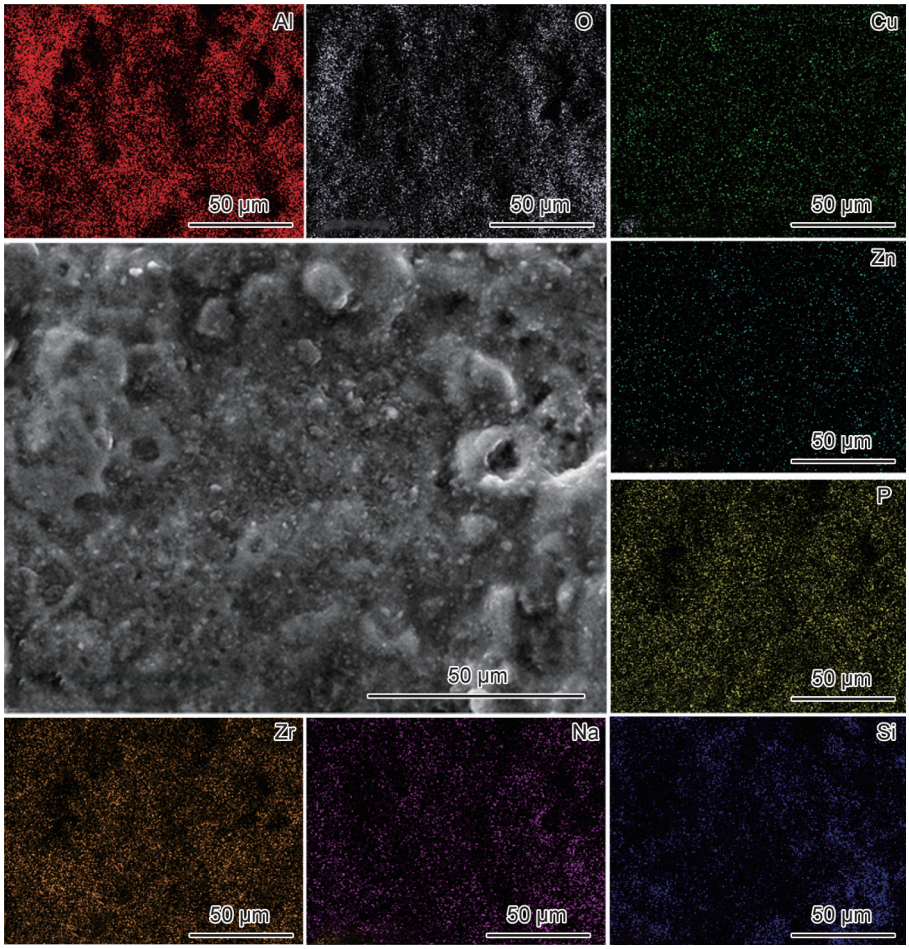


图2 TH-MAO膜层表面元素分布

Fig.2 Distribution of surface elements on TH-MAO film layer

2.3 物相组成

图3为MAO、ZrO_2-MAO、TH-MAO膜层的XRD图。通过XRD分析可知，MAO膜层主要由CuO、ZnO以及一定数量的α-Al_2O_3和γ-Al_2O_3等物相组成。在微弧氧化初始阶段，阳极的铜锌合金会失去电子生成Zn^{2+}和Cu^{2+}，同时电解液中的强吸附性阴离子在试件表面发生电化学反应，生成对应的氧化物并沉积形成介电层。当介电层积累达到临界电压时，会引发电解等离子体放电。随后，在脉冲直流电源强电场的作用下，电解液中的OH^-、AlO_2^-迁移进高温高压的等离子体放电通道内，与阳极附近的Zn^{2+}、Cu^{2+}阳离子接触发生一系列复杂的氧化反应，最终生成Cu、Zn、Al基的复合陶瓷氧化物，如反应式(1)～(5)所示。

$$OH^- \rightarrow O_2 + H_2O + e \quad (1)$$

$$Cu + O_2 \rightarrow CuO \quad (2)$$

$$Zn + O_2 \rightarrow ZnO \quad (3)$$

$$AlO_2^- + H_2O + H^+ \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow \quad (4)$$

$$Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + H_2O \quad (5)$$

图3中出现γ-Al_2O_3衍射峰，这是因为γ-Al_2O_3是低温稳定相，在微弧氧化反应过程中优先生成。随着反应的进行，在放电等离子体高温高压作用下，逐渐有α-Al_2O_3物相生成；当放电通道周围温度继续升高到一定范围内时，少量的γ-Al_2O_3也会转化为α-Al_2O_3。在此过程中，伴随着其他杂质相、非晶相的生成。而α-Al_2O_3的出现，能够有效促使膜层致密性和硬度的改善。

与MAO膜层相比，ZrO_2- MAO膜层中的α-Al_2O_3峰减弱、γ-Al_2O_3峰增强，这是因为添加的ZrO_2颗粒可使固相烧结的起始温度降低，抑制了γ-Al_2O_3向α-Al_2O_3的转变，从而导致了α-Al_2O_3峰减弱、γ-Al_2O_3

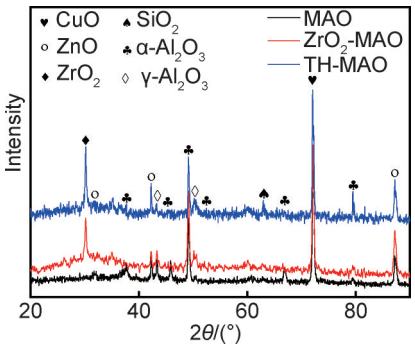


图3　MAO、ZrO_2-MAO、TH-MAO膜层的XRD图

Fig.3　XRD patterns of MAO, ZrO_2-MAO, TH-MAO film layers

峰增强现象的出现。由图3所示，ZrO_2-MAO膜层出现了ZrO_2衍射峰，主要由于电解液中的ZrO_2颗粒经放电通道向膜层内部迁移，且以颗粒形式富集在放电通道和空腔表面；其中部分纳米颗粒在后续的重复等离子体放电过程中与金属氧化物融合，在高温高压作用下被喷出，从而存在于ZrO_2-MAO膜层的外部。

从图3中还可以发现，TH-MAO膜层表面氧化物主要由CuO、ZnO、SiO_2、ZrO_2、α-Al_2O_3、γ-Al_2O_3等组成。硅油修饰和热处理，使得膜层表面出现了SiO_2氧化物。热处理后，TH-MAO膜层表面氧化物的衍射峰显著增强。这是因为膜层经过高温热处理，表面的晶相生长更大、更均匀。表面化学成分分析结果证实，铜锌合金表面的疏水性源于微弧氧化、硅油异丙醇混合溶液滴涂及热处理工艺的协同改性：微弧氧化在基体表面构建微纳米三维结构，硅油异丙醇混合溶液的滴涂与热处理引入低表面能含硅组分，实现表面化学改性。正因为物理形貌构筑与低表面能改性的协同作用，促使铜锌合金表面润湿行为由亲水向疏水转变。

2.4　疏水性能

图4(a)是铜锌合金基体、MAO、ZrO_2-MAO、DS-MAO和TH-MAO膜层表面的水滴静态接触角。一般来说，表面黏附能越小，则其抗污耐蚀性越好。由黏附能与表面力相关理论可知，黏附能的大小受表面自由能的影响，而试样表面自由能可由式(6)，(7)求得：

$$\cos\theta = 2\sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L}}\exp\left\{-\beta\left(\gamma_L-\gamma_S\right)^2\right\} \tag{6}$$

$$\ln\gamma_S - \ln\left\{\gamma_L\cos^4\left(\frac{\theta}{2}\right)\right\} = 2.494\times10^{-4}\left(\gamma_L-\gamma_S\right)^2 \tag{7}$$

式中：γ_S、γ_L分别为固体表面能、液体表面能；θ为试件表面水滴接触角；β为常数，其数值为1.274×10^{-4} m^2/mJ。采用表面能γ_L为72.8 mJ/m^2的去离子水测量接触角，而后将接触角测量值和去离子水表面能代入上述公式，拟合数据绘制曲线，曲线交点的横坐标值便是所要求的固体表面能，即黏附能，如图4(b)所示。

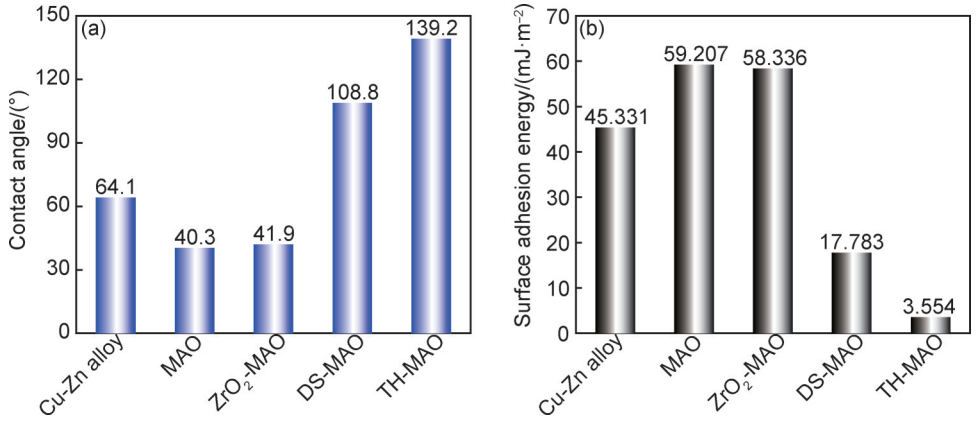


图4　铜锌合金基体、MAO、ZrO_2-MAO、DS-MAO、TH-MAO膜层表面的接触角(a)和黏附能(b)

Fig.4　Contact angle(a) and adhesion energy(b) of Cu-Zn alloy substrate, MAO, ZrO_2-MAO, DS-MAO, TH-MAO film layer surfaces

由图4所示，铜锌合金基体表面的水滴接触角为64.1°，表现为亲水特性。如果该基体表面足够光滑，液滴将处于Young's润湿模型状态，此时该表面的润湿性仅与材料的表面自由能相关。铜锌合金表面具有亲水性，其表面黏附能约为45.331 mJ/m^2，因此未经处理的合金基体表面呈现亲水性。ZrO_2颗粒掺杂前后，MAO、ZrO_2-MAO膜层表面的水滴接触角分别为40.3°和41.9°，呈现更强的亲水性。其原因在于微弧氧化固有的多孔微结构增大了试样表面的微观粗糙度，引发液滴润湿状态由Cassie-Baxter亚稳态向Wenzel稳态转变。该转变使试样表面的亲水性随粗糙度的增加而显著增强。MAO、ZrO_2-MAO膜层表面亲水性与铜锌合金基体相比显著增强。而且，MAO、ZrO_2-MAO膜层在Wenzel状态下时的表面黏附能也显著增强，分别

为59.207、58.336 mJ/m^2。

与DS-MAO膜层相比，经硅油修饰及热处理后TH-MAO膜层表面的水滴接触角从108.8°升至139.2°，呈现疏水特性。而TH-MAO膜层表面黏附能也从DS-MAO时的17.783 mJ/m^{2}降至3.554 mJ/m^2。其原因可能在于：一方面，硅油修饰与热处理的协同作用降低了ZrO_2-MAO膜层的表面自由能；另一方面，微弧氧化固有的多孔微结构与纳米颗粒共同构成双重微纳米结构，在液滴与试样表面的固液接触界面截留了空气形成气垫，使得水滴仅位于粗糙凸起的顶部而不能陷入凹坑中，从而实现TH-MAO膜层表面润湿状态从亲水到疏水的转变。

2.5 耐蚀性能

图5(a)展示了铜锌合金基体、MAO、ZrO_2-MAO和TH-MAO膜层的动电位极化曲线，采用Tafel外推法对该曲线进行拟合，计算取得各试件表面的自腐蚀电位E_{corr}与自腐蚀电流密度i_{corr}。根据电化学腐蚀理论，E_{corr}越高、i_{corr}越小则表明试件表面具有较低的腐蚀速率，即耐腐蚀性能更优异。如图5(a)所示，MAO膜层的E_{corr}、i_{corr}分别为−0.0916 V、9.31×10^{-5} A/cm^2。与铜锌合金基体的自腐蚀电位−0.1094 V、自腐蚀电流密度1.236×10^{-2} A/cm^{2}相比，MAO膜层的极化曲线呈现出明显向左偏移的趋势，即电位更高、电流密度更小。计算后发现：MAO膜层的自腐蚀电位比基体的E_{corr}提高了16.3%，自腐蚀电流密度相比基体的i_{corr}下降了约2个数量级。图5(b)为不同试样电化学测试的Bode图。无论是低频区还是高频区，铜锌合金基体的阻抗模值都较低，表明耐腐蚀性能较差。相反，MAO膜层在整个频段，特别是低频区，都表现出较大的阻抗模值。因此，等离子体电解氧化后的试样在腐蚀介质中，所形成的保护膜更加稳定，其耐腐蚀性能得到明显提高。

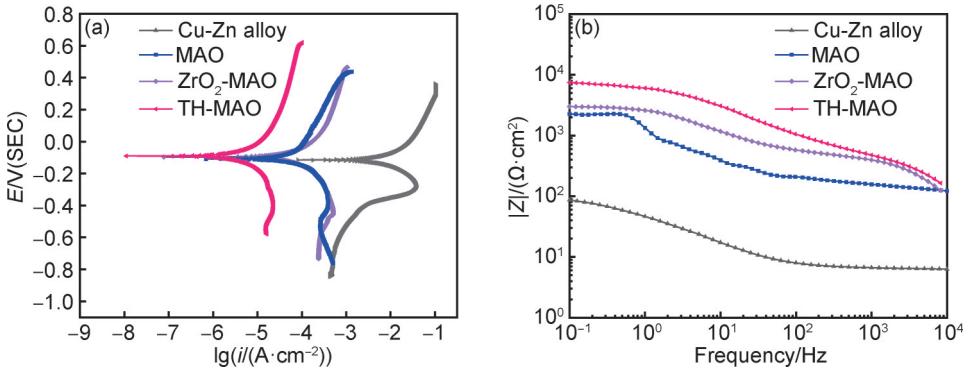


图5 铜锌合金基体、MAO、ZrO_2-MAO、TH-MAO膜层的极化曲线(a)和Bode图(b)

Fig.5 Polarisation curves(a) and Bode plots(b) of Cu-Zn alloy substrates, MAO, ZrO_2- MAO, TH- MAO film layers

与铜锌合金基体、MAO膜层相比，ZrO_2-MAO膜层的极化曲线呈现出向左、向上的偏移趋势。由表2可知，ZrO_2-MAO膜层的自腐蚀电位和电流密度则分别为−0.0782 V和2.791×10^{-5} A/cm^2。可见，ZrO_2掺杂形成的ZrO_2-MAO膜层的自腐蚀电位更高、自腐蚀电流密度更小。与MAO膜层相比，ZrO_2-MAO膜层的E_{corr}提高了13.2%，i_{corr}降低了53.33%。因此，ZrO_2颗粒的掺杂，使得ZrO_2-MAO膜层的耐蚀性能得到提升。此外，从图5(b)中还可以看出，MAO膜层和ZrO_2-MAO膜层在整个频段，特别是低频区，都表现出较大的阻抗模值。其中，纳米颗粒ZrO_2掺杂后的ZrO_2-MAO膜层，在相同的频率范围内，阻抗更为突出，从而表明：经微弧氧化且掺杂ZrO_2颗粒形成的复合膜层，在腐蚀介质中形成的保护膜更加稳定，耐腐蚀性能明显提高。

由图5和表2可知，TH-MAO膜层腐蚀电流密度为5.286×10^{-6} A/cm^2、腐蚀电位为−0.0685 V。与铜锌合金基体相比，TH-MAO的自腐蚀电流密度降低了约4个数量级；与MAO和ZrO_2-MAO膜层相比，TH-MAO膜层降低了约1个数量级，从而说明其耐腐蚀性能得到明显改善。由于MAO膜层表面存在等离子体电解放电通道形成的固有孔洞，不利于阻碍腐蚀性离子的渗入，使其耐腐蚀性提高有限。颗粒掺杂后的等离子体电解膜层，与MAO膜层相比，ZrO_2-MAO的孔

表2 不同样品在3.5% NaCl溶液中的自腐蚀电压和电流密度

Table 2 Self-corrosion voltage and current density of different samples in 3.5%NaCl solution

Sample	E_{corr}/V(SCE)	i_{corr}/(A·cm^{-2})
Cu-Zn alloy	−0.1094	1.236×10^{-2}
MAO	−0.0916	9.31×10^{-5}
ZrO_2-MAO	−0.0782	2.791×10^{-5}
TH-MAO	−0.0685	5.286×10^{-6}

隙率和孔隙尺寸都比较小，对腐蚀离子具有更强的阻碍作用。而经过硅油滴涂和热处理后的TH-MAO膜层表面，获得了低表面自由能的微纳米三维结构，能够捕获空气并在样品表面形成气垫，减少腐蚀溶液与试样表面的接触面积，延缓腐蚀离子在TH-MAO膜层表面的吸附过程，从而提高了样品在NaCl溶液中的耐腐蚀性能。

接触角是衡量固体表面润湿性的核心参数，定义为液滴在固体表面静止时，液-气界面切线与固-液界面之间的夹角。根据Young's方程，高接触角通常意味着表面更难被润湿，减少腐蚀介质的接触面积和渗透速率，从而提升耐蚀性。耐蚀性能的核心是涂层阻碍腐蚀介质向基体渗透的能力。实际疏水涂层的表面由于微纳多级结构的存在，导致液滴处于Cassie-Baxter状态[31]，即：液滴部分接触固体、部分悬浮于空气。此时表观接触角θ可表示为：

$$\cos\theta = f\cos\theta_Y + (1-f) \tag{8}$$

式中：f为液滴与固体实际接触面积占比；θ_Y为Young's接触角。接触角不仅取决于表面粗糙度，还与表面化学组成相关。低表面能物质可降低固-气表面张力，从而增大θ。由式(8)可知，θ越大，液-固之间的接触面积越小，液滴主要悬浮于空气，腐蚀介质需穿透空气层才能接触基体。空气的低导热性和低扩散系数会显著阻碍腐蚀介质的渗透，从而提升耐蚀性。目前尚无普适的"接触角-耐蚀性"定量公式，但部分研究表明[32]，在涂层缺陷可控的前提下，自腐蚀电流密度i_{corr}与接触角θ呈负相关关系：

$$i_{corr} = k\cdot\theta^{-n}\quad (n\approx 0.5\sim 1.2) \tag{9}$$

式中：k为材料常数；n取决于孔隙率、粗糙度等涂层微观结构。从式(9)可以看出，在涂层缺陷可控的前提下，自腐蚀电流密度i_{corr}随接触角θ的增大而降低，符合幂律关系[33]。总之，液体在粗糙表面的湿润性可以看作是液滴置于倒倾的圆柱管中，对于存在疏水涂层的基体表面，其表面能较低，并且圆柱的孔径较小，腐蚀性液体很容易受Laplace压力的影响被挤出表面空隙，因此具有良好的防腐蚀性能。

2.6　结合强度

膜层在基体上的结合强度是膜层机械强度和稳定性的重要体现。因此，评价膜层的结合强度要从机械强度和稳定性两方面进行。本工作采用胶带剥离实验，来评价TH-MAO膜层的稳定性，如图6(a)所示。在100 g的负荷下，将3M610型透明胶带粘贴到涂TH-MAO膜层表面上，然后从样品上完全剥离，将上述剥离过程定义为一个完整的测试循环。在剥离过程中，每剥离15次，记录一次接触角的变化，如图6(b)所示。随着剥离次数的增加，TH-MAO膜层表面微结构出现了轻微磨损，表面接触角下降，但经75次剥离实验后，TH-MAO膜层表面的接触角趋于稳定，此时TH-MAO膜层表面仍具有良好的疏水性。从图中可以看出，在胶带剥离150次后，膜层表面接触角数值大于120°，仍保持稳定的疏水性。因此，胶带剥离结果表明：TH-MAO疏水膜层具有良好的耐久性和机械稳定性。

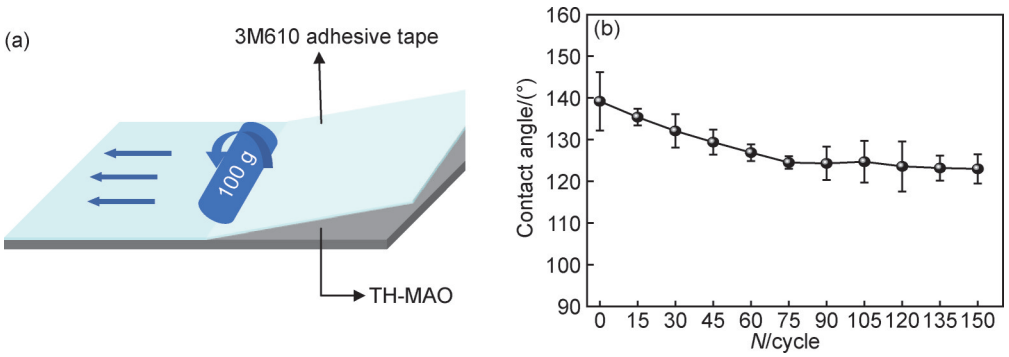


图6　胶带剥离示意图及TH-MAO膜层表面水滴接触角的变化趋势

Fig.6　Schematic diagram of tape peeling and the trend of water droplet contact angle on surface of TH-MAO film layer

3　结论

(1)当热处理温度和时间分别为300 ℃、2 h时，TH-MAO膜层表面的接触角最大为139.2°，自腐蚀电流密度低至5.286×10^{-6} A/cm^2。

(2)TH-MAO疏水膜层表面形貌为典型的微纳米粗糙结构，其物相成分主要由CuO、ZnO、α-Al_2O_3、γ-Al_2O_3、ZrO_2、SiO_2构成。

(3)经过150次胶带剥离实验后，所制备的TH-MAO疏水膜层表面接触角仍大于120°，具有良好的耐久性和机械稳定性。

参考文献

[1]　Li W Q, Liu H T, Hou Z G, et al. Effects of Al and Sc on conduc-

tivity and thermal stability of pure copper [J]. Materials Characterization, 2025, 221: 114716.

[2] 郑富凯, 韩光达, 张思雨, 等. 铜合金在增材制造领域的研究进展[J]. 铜业工程, 2025(2): 110-129.
Zheng F K, Han G D, Zhang S Y, et al. Recent advances in copper alloys for additive manufacturing [J]. Copper Engineering, 2025(2): 110-129.

[3] Mao Q, Liu Y, Zhao Y. A review on copper alloys with high strength and high electrical conductivity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 990: 174456.

[4] Li X, Ma B, Wang C, et al. Sustainable recovery and recycling of scrap copper and alloy resources: a review[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2024, 41: e01026.

[5] 靳振廷, 宋亓宁, 刘琪, 等. 铜合金在不同pH值3.5%NaCl溶液中的浸泡腐蚀性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2025, 45(2): 506-514.
Jin Z T, Song Q N, Liu Q, et al. Study on immersion corrosion performance of copper alloy in 3.5%NaCl solution with different pH values[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2025, 45(2): 506-514.

[6] She X, Peng J, Qiang Y, et al. Recent advances in protective technologies against copper corrosion[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 201: 75-94.

[7] Khomich Y V, Malinskiy T V, Rogalin V E, et al. Modification of the surface of copper and its alloys due to impact to nanosecond ultraviolet laser pulses [J]. Acta Astronautica, 2022, 194: 434-441.

[8] Qiu J, Gao X, Feng K, et al. Modification copper surface by micron thickness film *via* thiol-based click reaction[J]. Corrosion Science, 2023, 221: 111344.

[9] 涂传坤, 曹均, 朱旻昊, 等. 润滑介质及基体对不同厚度PTFE/PI-PAI涂层的摩擦性能[J]. 中国表面工程, 2024, 37(1): 225-239.
Tu C K, Cao J, Zhu M H, et al. Tribological properties of PTFE/PI-PAI coatings with different thickness under different lubricating medium and substrate[J]. China Surface Engineering, 2024, 37(1): 225-239.

[10] Fattah-Alhosseini A, Molaei M, Attarzadeh N, et al. On the enhanced antibacterial activity of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings that incorporate particles: a review[J]. Ceramics International, 2020, 46(13): 20587-20607.

[11] 张源, 郑瑞宁, 刘芸, 等. 医用镁合金微弧氧化涂层制备及降解行为研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2023, 52(1): 374-387.
Zhang Y, Zheng R N, Liu Y, et al. Research progress on preparation and degradation behavior of micro-arc oxidation coatings on medical magnesium alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2023, 52(1): 374-387.

[12] Gamba M, Cristoforetti A, Fedel M, et al. Plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on aluminum alloy 2024: a review of mechanisms, processes, and corrosion resistance enhancement [J]. Applied Surface Science Advances, 2025, 26: 100707.

[13] Hu Y, Wang H, Wang D, et al. High-performance bioceramic coatings of 3D printed titanium alloys *via* FS-auxiliary micro-arc oxidation manufacturing[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2024, 119: 337-347.

[14] 关庆义, 孟建兵, 王帅柯, 等. 黄铜表面等离子体电解氧化膜层的制备及性能分析[J]. 材料工程, 2023, 51(7): 206-214.
Guan Q Y, Meng J B, Wang S K, et al. Preparation and performance analysis of plasma electrolytic oxidation film on brass surface [J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(7): 206-214.

[15] Meng J, Li H, Dong X, et al. Corrosion protection of NiTi alloy *via* micro-arc oxidation doped with ZnO nanoparticles and polyacrylamide sol-gel sealing [J]. Journal of Materials Science, 2023, 58(34): 13816-13830.

[16] Heo J, Lee J, Kim S, et al. Corrosion resistance of austenitic stainless steel using cathodic plasma electrolytic oxidation[J]. Surface and Coatings Technology, 2023, 462: 129448.

[17] Cheng Y, Zhu Z, Zhang Q, et al. Plasma electrolytic oxidation of brass[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 385: 125366.

[18] Cheng Y L, Feng T, Lü J H, et al. Plasma electrolytic oxidation behavior and corrosion resistance of brass in aluminate electrolyte containing NaH_2PO_4 or Na_2SiO_3[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(12): 3985-3997.

[19] Liu Z, Lu H, Dai X, et al. Study on micro-arc oxidation coating of copper pretreated at high temperature[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1003: 175627.

[20] Meng X, Zhu L, Li Y, et al. The influence of ultrasonic vibration on micro-arc oxidation behaviour of manganese aluminium bronze [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 33: 758-772.

[21] Tang Y, Yang C P, Sun Q Q, et al. Effects of TiC particles on tribological and corrosion resistance of PEO coating on TC4 alloy [J]. Corrosion Communications, 2024, 14: 1-10.

[22] Joo J, Kim D, Moon H S, et al. Durable anti-corrosive oil-impregnated porous surface of magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation with hydrothermal treatment[J]. Applied Surface Science, 2020, 509: 145361.

[23] Liu Y, Yong Q, Wu L, et al. Cerium nitrate and stearic acid modified corrosion-resistant micro-arc oxidation coating on magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 478: 130461.

[24] Meng J, Wang S, Guan Q, et al. Fabrication and performance of composite coating doped with CeO_2 nanoparticles by plasma electrolytic oxidation on Cu-Zn alloy surface[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2023, 53(12): 2347-2357.

[25] Guan Q, Meng J, Wang S, et al. Influence of Na_2WO_4 additive in electrolyte on properties of plasma electrolytic oxidation coatings on H62 brass[J]. Surface Topography: Metrology and Properties, 2022, 10(4): 045030.

[26] Feng K, Mei H, Chen Y, et al. A novel high corrosion-resistant and superhydrophobic MAO-30/PA/VTES composite coating on $Cu_{15}Fe$ alloy for long-term corrosion protection[J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 493: 131287.

[27] 王霞, 王辉, 侯丽, 等. 超疏水防腐蚀涂层的研究进展[J]. 材料

工程，2020，48(6)：73-81.
Wang X，Wang H，Hou L，et al. Research progress in superhydrophobic anticorrosion coatings[J]. Journal of Materials Engineering，2020，48(6)：73-81.

[28] Cheng Y，Zuo X，Yuan X，et al. Preparation of fluorine silicon copolymer superhydrophobic anticorrosive coating on copper aluminium composite by one step spraying[J]. Materials Letters，2021，304：130496.

[29] Wang Q，Yin K，Bai Z，et al. Fabrication of robust superhydrophobic copper surface *via* highly efficient nanosecond laser-based surface functionalization[J]. Optik，2023，276：170690.

[30] Xu W，Rajan K，Chen X G，et al. Facile electrodeposition of superhydrophobic aluminum stearate thin films on copper substrates for active corrosion protection[J]. Surface and Coatings Technology，2019，364：406-415.

[31] Cassie A B D，Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society，1944，40：546.

[32] Wang C X，Zhang X F. A non-particle and fluorine-free superhydrophobic surface based on one-step electrodeposition of dodecyltrimethoxysilane on mild steel for corrosion protection[J]. Corrosion Science，2020，163：108284.

[33] Clauset A，Shalizi C R，Newman M E J. Power-law distributions in empirical data[J]. SIAM Review，2009，51(4)：661-703.

基金项目：山东省自然科学基金项目(ZR2025MS770)
收稿日期：2025-06-20；**录用日期**：2025-07-10
通讯作者：孟建兵(1978—)，男，副教授，博士，研究方向为金属基复合材料加工及表面改性技术，联系地址：山东省淄博市张店区新村西路266号山东理工大学机械工程学院(255000)，E-mail：jianbingmeng@sdut.edu.cn

(本文责编：解　宏)