第 49 卷第 6 期
2021 年 6 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 6
June，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200530

不同电解液中镁合金微弧氧化膜生长过程及腐蚀防护性能

刘思勤[1,2]，齐玉明[1,2]，彭振军[1]，梁 军[1,2]

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室，兰州 730000；
2. 材料与光电研究中心，中国科学院大学，北京 100049)

摘 要：对 AZ31 镁合金在 3 种电解液($NaAlO_2$，Na_2SiO_3，Na_3PO_4)中进行微弧氧化处理，采用扫描电子显微镜和 X 射线能谱仪分析了不同电解液体系下微弧氧化膜的表面和截面形貌及其元素分布情况，采用 X 射线衍射分析了微弧氧化膜生长过程中物相组成的变化情况，利用电动位极化、电化学阻抗和析氢测试比较了不同电解液体系中制备的相同厚度(~15 μm)氧化膜的腐蚀防护性能，并根据不同电解液体系中微弧氧化膜生长过程特点，探讨了氧化膜腐蚀防护性能差异的原因。结果表明：在铝酸盐中生长主要以阴离子化合物沉积为主，氧化膜倾向于向外生长，而在硅酸盐和磷酸盐中，这 2 种膜层的生长很大一部分来自于基体的氧化，导致其向内生长都占据了主要地位，不同的生长方式导致膜层对基体的腐蚀防护性能不同(AZ31-S> AZ31-P>>AZ31-Al)。

关键词：镁合金；微弧氧化；电解液体系；生长特点；腐蚀防护性能
中图分类号：TG174.44　**文献标志码**：A　**文章编号**：0454–5648(2021)06–1213–09
网络出版时间：2021–04–06



Growth Process and Corrosion Resistance of Micro-Arc Oxide Coatings on Magnesium Alloy in Different Electrolytes

LIU Siqin[1,2], *QI Yuming*[1,2], *PENG Zhenjun*[1], *LIANG Jun*[1,2]
(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The growth processes (*i.e.*, growth rate, inward/outward growth and compositions) of micro-arc oxidation coatings formed on AZ31 Mg alloys in different electrolytes (*i.e.*, aluminate, silicate and phosphate, respectively) were investigated. The surface and cross-sectional morphologies with elemental distribution and the cross sections of the micro-arc oxidation coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The phase compositions of three micro-arc oxidation coatings with different coating thickness were determined by X-ray diffraction (XRD). The corrosion resistances of the micro-arc oxidation coatings were evaluated by electrochemical measurements and hydrogen evolution test. The growth processes in different electrolytes indicate the reasons for different anti-corrosion performances of the micro-arc oxidation coatings. The results show that the growth of micro-arc oxidation coating in aluminate is mainly due to the anionic compound deposition, and the coating grows outward, and the growth of the micro-arc oxidation coatings in silicate and phosphate is mainly due to the oxidation of the substrate, leading to the coating to grow inward. It is indicated that the growth processes of micro-arc oxidation coatings with 15 μm thickness in different electrolytes result in that different corrosion resistances (*i.e.*, AZ31-Si> AZ31-P>> AZ31-Al).

Keywords: magnesium alloy; micro-arc oxidation; electrolyte system; growth process; corrosion resistance

镁合金作为 21 世纪最令人瞩目的绿色环保工程材料，在汽车制造、计算机、通信、航空航天和国防军事等领域有着广泛的研究与应用。但是，镁合金也存在耐腐蚀性差、耐磨性较差、易燃和室温

收稿日期：2020–07–17。　修订日期：2020–09–09。
基金项目：中科院兰州化学物理研究所“十三五”“一三五”重点培育项目。
第一作者：刘思勤(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：梁 军(1979—)，男，博士，研究员。

Received date: 2020–07–17.　**Revised date:** 2020–09–09.
First author: LIU Siqin(1995–), male, Master candidate.
E-mail: liusiqin18@mails.ucas.edu.cn
Corresponding author: LIANG Jun(1979–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: jliang@licp.cas.cn

塑性变形困难等缺点。尤其是镁合金的耐蚀性较差的问题，已成为制约其性能优势发挥的主要因素之一[1]。通过对镁合金进行微弧氧化(MAO)处理可以得到致密的氧化膜，使得镁合金的耐磨性和耐蚀性等性能都得到显著提升[2−5]。

研究表明，镁合金微弧氧化膜的结构、组成和性能主要可以通过以下几个方面来调节[6]：调整电参数和电源类型，选择合适的电解液以及添加剂，以及对微弧氧化膜进行后处理等方法，而电解液是影响微弧氧化膜层的组成和结构的最主要因素。目前镁合金微弧氧化所用的基础电解液主要是铝酸盐体系、硅酸盐体系和磷酸盐体系。吴振东等[7]研究了铝酸盐，硅酸盐和磷酸盐体系下制备的微弧氧化膜的热控性能，发现各涂层的厚度由大到小为：磷酸盐、硅酸盐、铝酸盐，其中磷酸盐膜层的热控性能更好。李雄伟等[8]研究对比了铝酸盐，硅酸盐和磷酸盐体系下制备的微弧氧化膜的表面形貌和耐蚀性，发现铝酸盐体系下制备的氧化膜腐蚀防护性能更好，但没有详细讨论其原因。上述研究工作虽然对比了不同电解液体系下镁合金微弧氧化膜的结构、组成和性能，但关于电解液对氧化膜生长过程的影响以及氧化膜生长过程与氧化膜腐蚀防护性能的关系仍不明确。本研究采用铝酸盐、硅酸盐和磷酸盐三种电解液体系对 AZ31 镁合金进行微弧氧化处理，比较了 3 种电解液体系下微弧氧化膜的生长过程(氧化膜生长速率、生长特点和结构组成变化)以及相同厚度氧化膜的腐蚀防护性能，并且从不同电解液体系中微弧氧化膜生长过程以及膜层结构差异的角度，讨论不同种类微弧氧化膜对基体的腐蚀防护效果存在差异的原因。

1 实验

1.1 样品制备

采用 AZ31B 镁合金作为微弧氧化处理的基材，其化学成分(质量分数，%)为 Al:2.5~3.5，Mn:0.2~1.0，Zn:0.6~1.4，Ca:0.04，Si:0.05，Cu:0.01，其余为 Mg。试样尺寸为 30 mm×20 mm×5 mm，分别经80，120，600，1 000 μm的SiC砂纸打磨，去离子水冲洗后冷风吹干，之后进行微弧氧化处理。采用双脉冲电源的恒流模式对样品进行微弧氧化处理，镁合金样品和不锈钢冷凝管分别作为阳极和阴极。阳极电流密度和电解液组成及浓度如表 1 所示，其中硅酸盐和磷酸盐的浓度为 0.04 mol/L，铝酸盐的浓度为 0.2 mol/L，阴极电流密度均为 1.0 A/dm^2，频率和占空比分别为 200 Hz 和 30%，在 3 种电解液中都加入 1 g/L 的 KOH 调节溶液 pH 值。铝酸盐体系采用较高浓度和较大电流密度的原因是 AZ31 镁合金在铝酸盐浓度为 0.04 mol/L 和 4.0 A/dm^2 条件下较难发生微弧氧化反应且膜层达到所需厚度的时间长[9]。在 3 种电解液体系中制备的试样分别用 AZ31-Al，AZ31-Si 和 AZ31-P 表示。为了便于研究镁合金微弧氧化膜生长过程，使用了 Li 等[10]所设计的夹具，阻止镁合金表面部分区域发生微弧氧化反应，然后利用扫描电子显微镜(SEM)观察样品截面形貌，以此分析氧化膜相对于镁合金基材初始表面的生长情况。

表 1 电解液组成和电参数设置

Table 1 Composition of the electrolytes and their electrical parameters respectively

Sample No.	Composition /(mol·L^{-1})	Anode current density /(A·dm^{-2})
AZ31-Al	$NaAlO_2$ 0.2	6.0
AZ31-Si	$Na_2SiO_3·9H_2O$ 0.04	4.0
AZ31-P	$Na_3PO_4·12H_2O$ 0.04	4.0

1.2 样品表征

采用 MINITEST 1100 型测厚仪测量制备的镁合金微弧氧化膜厚度。在每个试样表面中心部位随机选取 10 个测量点，取测量值的平均值作为膜厚值。使用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)在 20 keV 下观察了微弧氧化膜的表面和截面形貌。利用能谱仪(EDS)分析了微弧氧化膜的元素含量以及元素在膜层中的截面分布。采用 Rigaku D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)分析了膜层的物相组成，测试过程采用 Cu-K_α 辐射(40 keV, 40 mA)作为发射源并保持 1°的固定掠射角入射。

采用 Autolab PGSTAT302N 型电化学工作站对样品进行防腐性能的评价。电化学测试均采用三电极体系，样品作为工作电极，铂片为对电极，Ag/AgCl 电极为参比电极，测试在室温下进行。样品的暴露面积为 1 cm^2，腐蚀介质为 3.5%(质量分数) NaCl 溶液。电化学阻抗谱(EIS)测试在静置 0.5 h 后进行，扰动振幅为 10 mV，测试频率范围为 100 kHz~0.01 Hz。静置 1 h 后，进行动电位极化测试，扫描速率为 1 mV/s。每个试样的电化学测试至少进行 3 次以保证结果的重复性。使用析氢测试比较不同样品的长时间耐腐蚀效果，测试在 25 ℃进行，将试样浸泡在腐蚀介质为 3.5%(质量分数) NaCl 溶液中，浸泡之前对样品的 4 个侧面用可剥漆进行封装，以减小测量误差。利用析氢装置通过差量法测量不同式样析出氢气的体积，

每个试样分别做 3 组平行测试，最后取其平均值。

2　结果与分析

2.1　氧化时间与电压对膜厚的影响

图 1 为 3 种体系的微弧氧化过程正电压与时间的关系曲线。由图 1 可见，镁合金在 3 种电解液中进行微弧氧化时，正电压在初始阶段均呈现出急剧上升的现象，随后趋于平缓的变化趋势[11]。这是由于在微弧氧化初期合金表面生成一层钝化膜导致电压上升较快[12−13]，当电压达到临界值时，合金表面的钝化膜被击穿，同时产生等离子体微弧放电，这时开始生成微弧氧化膜[10]。对比 3 种电解液中的正电压变化情况可以看出，镁合金在铝酸盐电解液中的正电压上升速率最快，而在硅酸盐和磷酸盐电解液中的正电压上升速率基本相同，但对于磷酸盐电解液，其终止电压可以达到 500 V，在三者中是最高的。

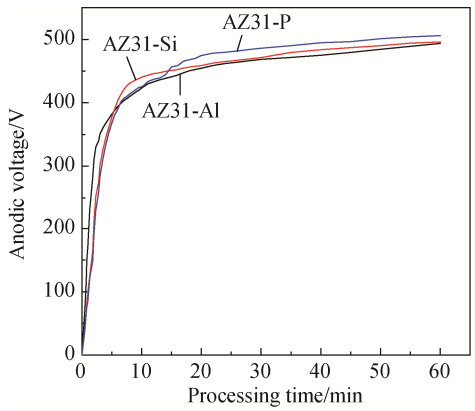


图 1　不同电解中微弧氧化过程的正电压变化曲线

Fig. 1　Anodic voltage transient curves of the MAO processes carried out in different electrolytes

图 2 为在不同电解液体系中镁合金微弧氧化膜的厚度随氧化时间的变化曲线。由图 2 可见，不同电解液体系中膜层的厚度随着处理时间的增加都呈增大的趋势。铝酸盐和硅酸盐电解液中膜层厚度的增长趋势相似，这与其各自的电压变化情况相似有关，但铝酸盐电解液中膜层厚度的增加在 50 min 到 60 min 时间段内有所减小。对于磷酸盐电解液来说，微弧氧化处理 10 min 时的膜层厚度与另外 2 种电解液中的膜层厚度相差不大，但 20 min 后膜层厚度明显大于另外 2 种膜层，即其膜层生长速率更快。这主要是因为磷酸盐电解液进行微弧氧化处理 15 min 后的电压高于另外两种电解液，从而使其膜层的生长速率更快。由以上结果可以看出，不同电解液组成会影响微弧氧化过程的放电情况进而影响膜层的生长速率。

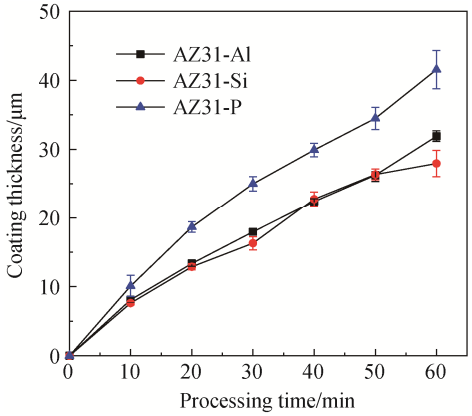
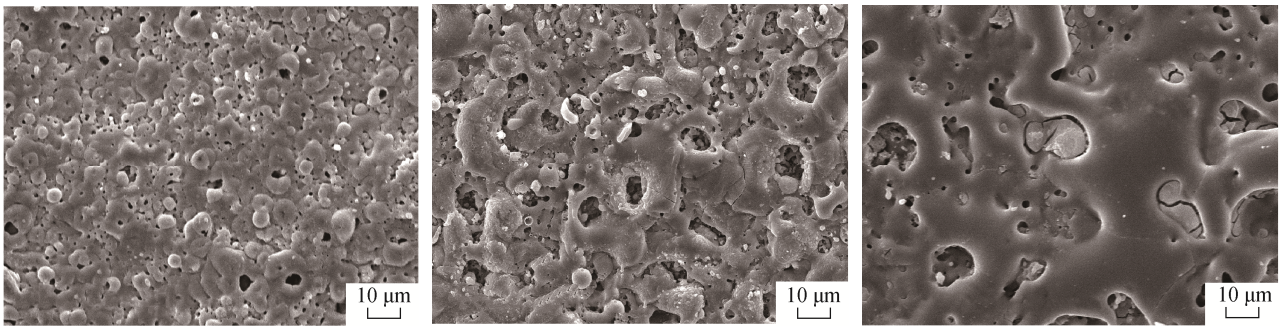


图 2　不同微弧氧化膜的厚度随处理时间的变化

Fig. 2　Variation of thickness with the processing time for different MAO coatings

2.2　氧化膜的表面和截面微观形貌

采用扫描电子显微镜(SEM)对微弧氧化膜的表面和截面形貌进行观察。图 3 为不同电解液中制备的微弧氧化膜的表面形貌，可以看出 3 种膜层的表面都分布有大量微孔，微孔的产生是由于微弧氧化过程中表面等离子体放电造成的[14]。



(a) Aluminate　　(b) Silicate　　(c) Phosphate

图 3　在铝酸盐、硅酸盐和磷酸盐电解液中制备的镁合金微弧氧化膜的表面形貌

Fig. 3　Surface morphologies of the MAO coatings on Mg alloy prepared in aluminate, silicate and phosphate electrolytes

但通过对比可以看出 3 种膜层的表面形貌仍有明显区别：首先，AZ31-Al 膜层表面的微孔孔径较其他 2 种更小，大部分孔径都在 1～5 μm，且微孔分布更加均匀；其次，AZ31-Si 膜层表面的微孔孔径范围较大，且分布更加无序，对于其生长过程的形貌变化，Duan 等[14]进行了详细的研究，结合其研究，膜层在放电通道中生成的熔融状产物受到的冲力更大，产物喷发的距离更远，该过程不断进行造成其微孔孔径差别较大，表面形成的堆积物更加杂乱；而对于 AZ31-P 膜层，其表面微孔孔径范围比 AZ31-Si 膜层更大，但同时可以观察到一些较大的微孔被部分填充，说明磷酸盐电解液对膜层有一定的自封孔效果。

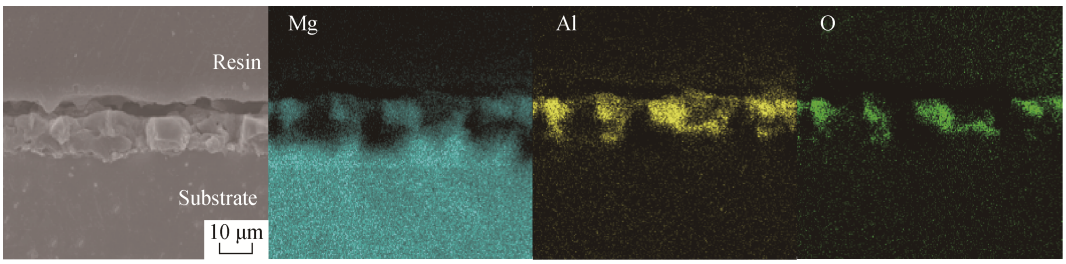
表 2 列出了 3 种电解液体系中制备的微弧氧化膜的元素组成及含量，可以看出 3 种氧化膜都含有 O 和 Mg 2 种元素，而根据电解液成分的不同分别含有 Al、Si 和 P 3 种元素，表明膜层的形成除了镁合金基体自身的氧化外还包括电解液中阴离子化合物的沉积，其中 AZ31-Al 膜层的 Mg 含量为 29.80%(摩尔分数)，远低于另外 2 种膜层，Al 的含量则明显高于另外 2 种膜层中 Si 和 P 的含量。这说明 AZ31-Al 膜层生长过程中较多的 AlO_2^-参加成膜反应。

表 2 不同镁合金微弧氧化膜的元素含量

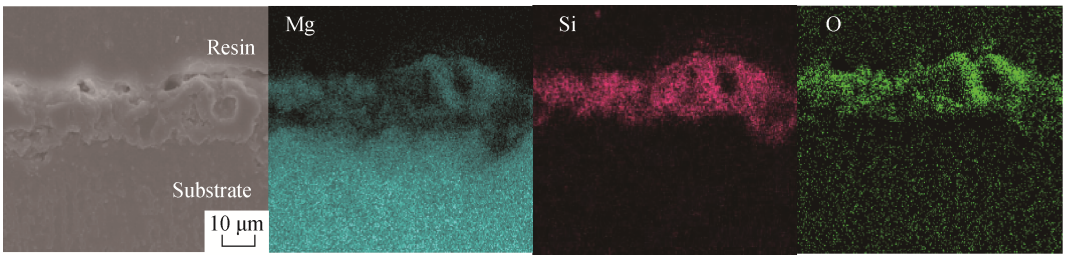
Table 2 Mole fraction of elements in different MAO coatings on Mg alloy

Sample No.	Mole fraction/%				
	O	Mg	Al	Si	P
AZ31-Al	35.4	29.8	34.7		
AZ31-Si	34.3	38.8		26.8	
AZ31-P	40.8	38.5			20.5

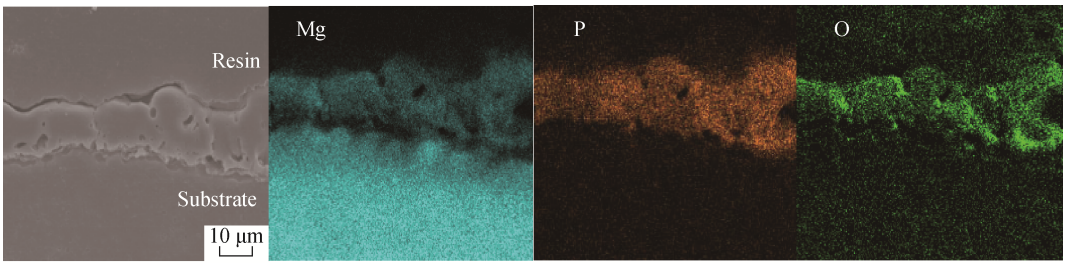
图 4 显示了 3 种镁合金微弧氧化膜在相同厚度条件下(15 μm)的截面形貌及其元素分布。可以看出，其截面结构都是由金属与膜层界面的致密层以及外部的多孔层组成[15]。另外，从 3 种截面的形貌及元素分布对比可以看出，AZ31-Al 膜层结构更为疏松，膜层内部存在较多缺陷，导致膜层的致密性较差；而 AZ31-Si 和 AZ31-P 膜层的致密性更好。截面的元素分布进一步说明了微弧氧化膜的生长是由基体的氧化和电解液中的阴离子沉积共同作用的结果。



(a) Aluminate



(b) Silicate



(c) Phosphate

图 4 在铝酸盐、硅酸盐和磷酸盐电解液中生长的微弧氧化膜的截面形貌和截面元素分布

Fig. 4 Cross-sectional morphologies and element distribution of the MAO coatings on Mg alloy prepared in aluminate, silicate and phosphate electrolytes

2.3 氧化膜的物相分析

图 5 为不同镁合金微弧氧化膜在不同厚度(5、15、25、35 μm)下的 XRD 谱。从图 5 可以看出，不同电解液体系下制备的氧化膜都含有 MgO 相，根据电解液成分不同，氧化膜又分别含有 $MgAl_2O_4$ 相、Mg_2SiO_4 相和 $Mg_3(PO_4)_2$ 相。对于 AZ31-Al，如图 5a 所示，初期膜层的主要组成是 $MgAl_2O_4$ 相，随着膜层厚度的增加开始出现 MgO 的衍射峰，推测在铝酸盐电解液中，氧化膜先以 Mg^{2+} 与 AlO_2^- 阴离子之间发生反应生成 $MgAl_2O_4$ 为主，随后镁合金基体自身的氧化反应程度增加，但是整个膜层的生长过程还是以基体与 AlO_2^- 阴离子发生反应为主。对于 AZ31-Si，不同厚度的氧化膜都出现了 MgO 和 Mg_2SiO_4 的衍射峰，并且随着膜层厚度的增加，Mg_2SiO_4 相的衍射峰不断增强，如图 5b 所示。这说明 AZ31-Si 膜层的生长前期是以镁合金基体自身的氧化反应生成 MgO 为主，而后期 Mg^{2+} 与 SiO_3^{2-} 阴离子之间发生反应生成 Mg_2SiO_4 的过程也有所增加。对于 AZ31-P，如图 5c 所示，氧化膜厚度在 5~25 μm 时主要以 MgO 相的衍射峰为主，而氧化膜厚度为 35 μm 时，则出现了 $Mg_3(PO_4)_2$ 相的衍射峰，所以磷酸盐体系中氧化膜前期应该是以镁合金基体自身氧化过程为主，随后基体氧化和阴离子化合物参与成膜 2 种方式同时进行。可以看出，膜层相对于镁合金基体初始表面可分为向内生长和向外生长两部分，其中 AZ31-Al 膜层以向外生长为主(图 6a)，AZ31-Si 膜层以向内生长为主(图 6b)，AZ31-P 膜层则兼具向内生长和向外生长的特点(图 6c)。Li 等[10]对 Ti 合金微弧氧化膜在硅酸盐和磷酸盐电解液体系中生长过程的研究表明，基体自身的氧化反应更倾向于使膜层向内生长，而电解液中阴离子化合物的沉积则更倾向于使膜层向外生长。由此可得：在铝酸盐电解液中，镁合金微弧氧化膜的生长在膜层较薄时以电解液中的阴离子化合物(AlO_2^-)的沉积为主，这与图 5a 中 Al-15 膜层的 XRD 的分析结果是一致的；在硅酸盐电解液中，膜层的生长则以基体自身的氧化为主，但也存在着电解液中阴离子(SiO_3^{2-})的沉积过程，其结果与图 5b 中 Si-15 的 XRD 结果一致；而 AZ31-P 膜层的生长则是基体自身氧化和阴离子(PO_4^{3-})沉积共同作用的结果。

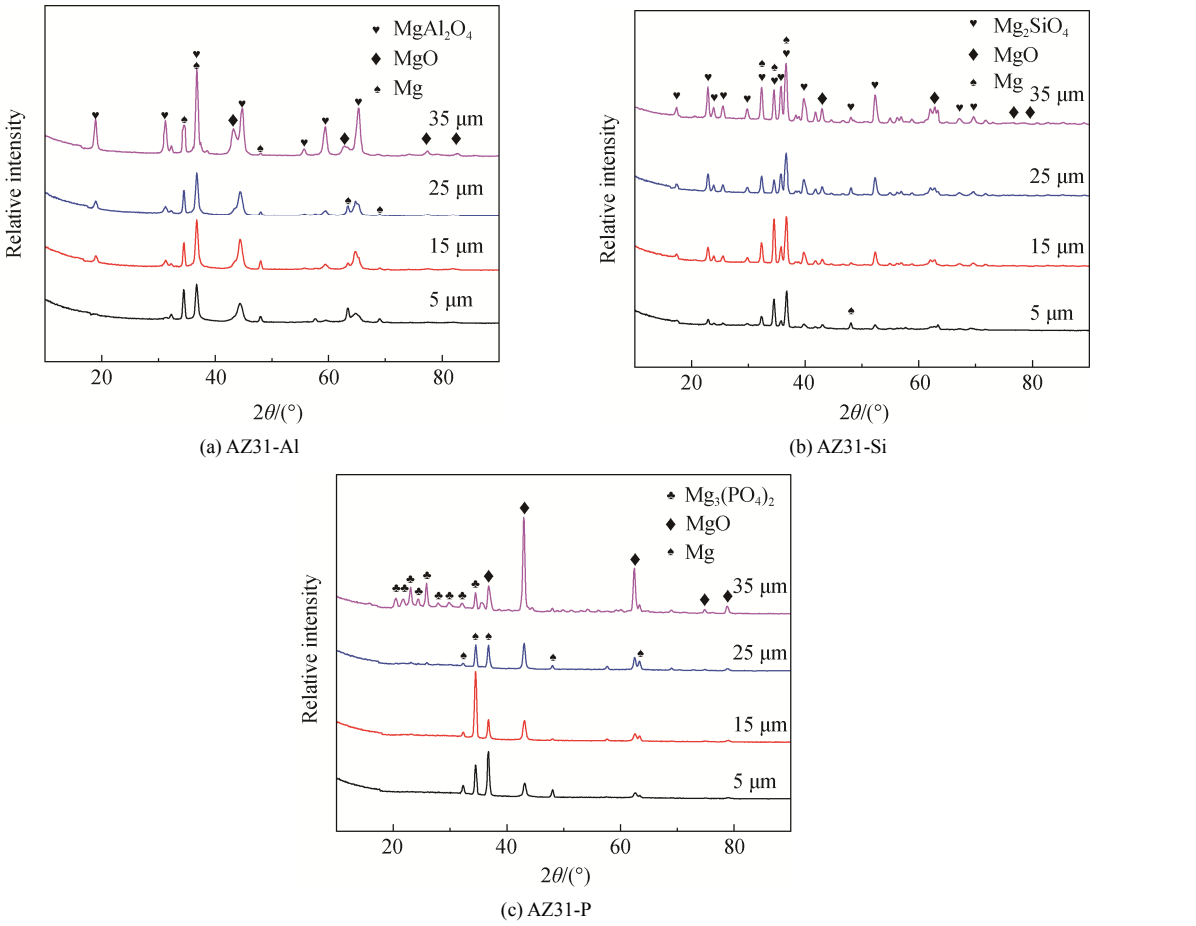


图 5　AZ31-Al、AZ31-Si 和 AZ31-P 3 种镁合金微弧氧化膜在不同厚度下的 XRD 谱

Fig. 5　XRD patterns for the AZ31-Al, AZ31-Si and AZ31-P MAO coatings with different coating thickness

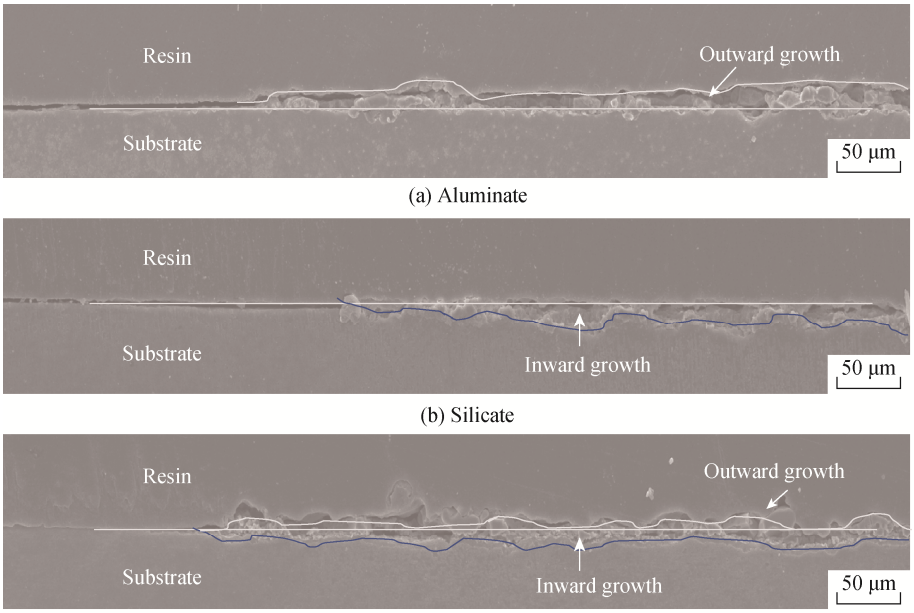


图 6 在铝酸盐、硅酸盐和磷酸盐电解液中生长的微弧氧化膜的截面与镁合金原始表面的对比

Fig. 6 Comparison between the cross-sections of the original Mg alloy surfaces and the MAO coating prepared in aluminate, silicate and phosphate electrolytes

2.5 氧化膜的腐蚀防护性能

采用动电位极化测试、电化学阻抗谱和析氢测试比较了 3 种电解液中制备的相同厚度(15 μm)微弧氧化膜的腐蚀防护性能。图 7 为 3 种氧化膜以及 AZ31 镁合金基底在 3.5 %的 NaCl 溶液中测得的动电位极化曲线，对极化曲线的拟合结果如表 3 所示。拟合结果中，腐蚀电位的正移和腐蚀电流密度的减小都说明试样的耐蚀性得到了提高[16–18]。由表 3 可知，在 3 种电解液中制备的微弧氧化膜都对镁合金基体起到了腐蚀防护作用，但 3 者防护的效果却不同。AZ31-Al、AZ31-Si 和 AZ31-P3 试样的电极电位相较基材分别正移了 11 mV、220 mV 和 202 mV；同时，AZ31-Si 和 AZ31-P 两种试样较 AZ31 镁合金基体的腐蚀电流密度(j_{corr})分别降低了 4 个和 3 个数量级，极化电阻(R_p)分别提高了 4 个和 3 个数量级，而 AZ31-Al 较 AZ31 镁合金基体的腐蚀电流密度(j_{corr})只降低了不超过 1 个数量级，极化电阻(R_p)提高了 1 个数量级。值得注意的是，AZ31-Si 的动电位极化曲线在–1.15 V 至–0.7 V 出现了钝化区，说明样品的膜层更为致密，从而导致了钝化区的出现[17]。从腐蚀电位和腐蚀电流密度的比较可以看出，在硅酸盐和磷酸盐中制备的微弧氧化膜相比于在铝酸盐中制备的氧化膜对 AZ31 镁合金具有更好的腐蚀防护性能。

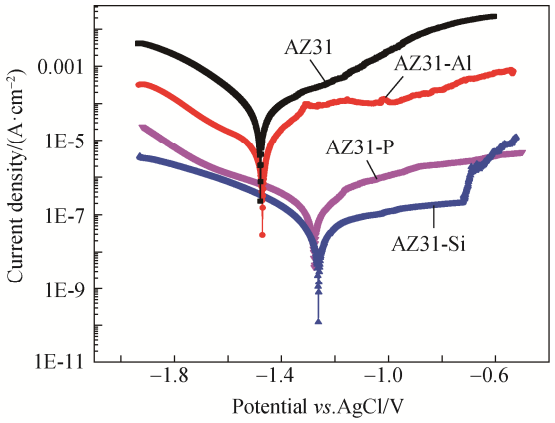


图 7 AZ31 镁合金，AZ31-Al，AZ31-Si，和 AZ31-P 在 3.5 % NaCl 溶液中测得的动电位极化曲线

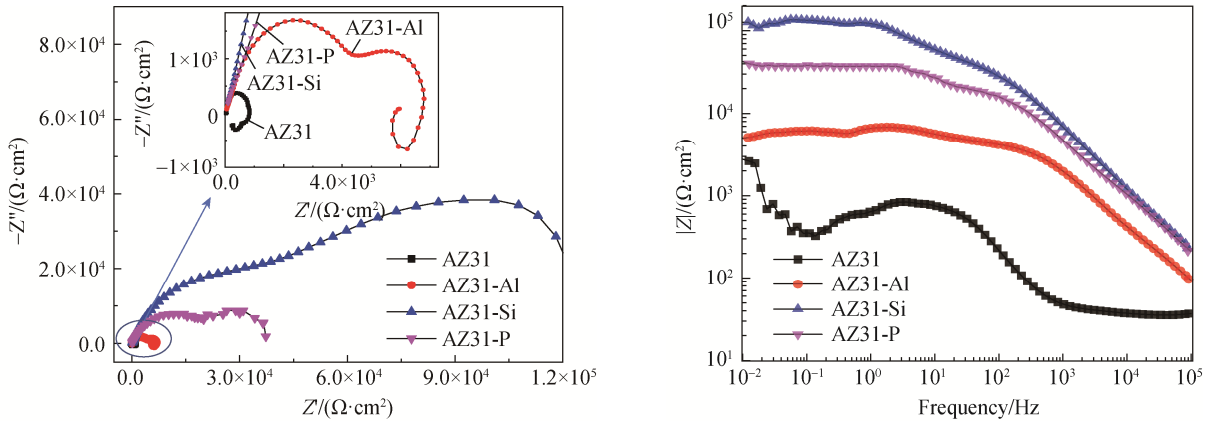
Fig. 7 Potentiodynamic polarization curves of the AZ31 Mg alloy, AZ31-Al, AZ31-Si, and AZ31-P samples

表 3 AZ31 镁合金、AZ31-Al、AZ31-Si 和 AZ31-P 在 3.5 % NaCl 溶液中测得的动电位极化曲线的拟合结果

Table 3 Fitting results of potentiodynamic polarization tests of the AZ31 Mg alloy, AZ31-Al, AZ31-Si, and AZ31-P samples

Sample No.	E_{corr}(*vs*. AgCl)/ V	j_{corr}/(A·cm^{-2})	R_p/(Ω·cm^2)
AZ31	–1.482	9.45×10^{-5}	972.5
AZ31-Al	–1.471	1.37×10^{-5}	5 118.3
AZ31-Si	–1.262	4.13×10^{-8}	1.18×10^{6}
AZ31-P	–1.280	2.55×10^{-7}	3.38×10^{5}

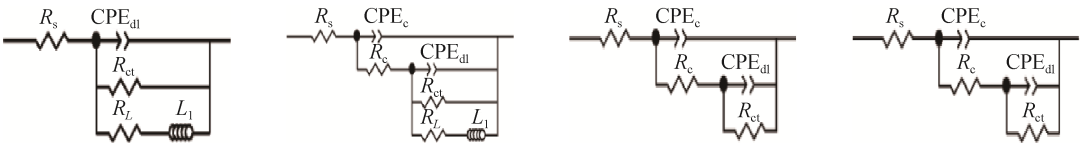
3 种电解液体系中制备的试样在 3.5% NaCl 溶液中测得的电化学阻抗(EIS)曲线如图 8 所示，其中，AZ31 镁合金的 Nyquist 图包括 1 个高频容抗弧和 1 个低频感抗弧，AZ31-Al 试样的 Nyquist 图则包括 2 个容抗弧和 1 个感抗弧，而 AZ31-Si 和 AZ31-P 试样的 Nyquist 图则由 2 个容抗弧组成。高频容抗弧反映了试样表面自然生成的钝化膜，中频容抗弧反映了双电层的电荷转移，容抗弧半径的大小和低频时|*Z*|值的大小反映了腐蚀电阻的大小[19]。低频感抗弧与电极的法拉第过程和镁合金的溶解相关，即出现低频感抗弧时意味着样品表面开始发生腐蚀[14,20]。4 种试样在 3.5% NaCl 溶液中测得电化学阻抗谱拟合时所用的等效电路图和拟合结果分别如图 9 和表 4 所示，其中 R_s 代表溶液电阻，R_c 代表膜层电阻，CPE_c 代表膜层的常相位角元件，R_{ct} 代表电荷转移电阻，CPE_{dl} 代表双电层的常相位角元件，L 代表感抗，R_L 代表感抗电阻。通过 EIS 曲线和拟合结果的对比可以发现，在 3 种电解液中微弧氧化处理后的镁合金试样其容抗弧半径和低频时的|*Z*|值较基材都有不同程度的增加，说明制备的微弧氧化膜都对基体起到了腐蚀防护作用，但是根据拟合的结果可以发现，AZ31-Si 试样的耐蚀性最强，AZ31-P 试样次之，AZ31-Al 试样最差，与极化测试结果一致。



(a) Nyquist　　(b) Bode

图 8　AZ31 镁合金、AZ31-Al、AZ31-Si 和 AZ31-P 在 3.5 % NaCl 溶液中测得的电化学阻抗谱 Nyquist 图和 Bode 图

Fig. 8　Electrochemical impedance spectroscopy Nyquist plot and Bode plot of AZ31 Mg alloy AZ31-Al, AZ31-Si, and AZ31-P samples in 3.5 % NaCl solution



(a) AZ31 Mg alloy　(b) AZ31-Al　(c) AZ31-Si　(d) AZ31-P

图 9　AZ31 Mg alloy、AZ31-Al、AZ31-Si 和 AZ31-P 试样的电化学阻抗拟合的等效电路图

Fig. 9　Equivalent circuit for EIS fitting data of AZ31 Mg alloy, AZ31-Al, AZ31-Si and AZ31-P samples

表 4　AZ31 镁合金, AZ31-Al, AZ31-Si, 和 AZ31-P 在 3.5 % NaCl 溶液中测得的电化学阻抗谱拟合结果

Table 4　EIS fitting results for AZ31 Mg alloy AZ31-Al, AZ31-Si, and AZ31-P samples in 3.5 % NaCl solution

Samples No.	R_s/(Ω·cm²)	CPEc-T×10⁷/(Ω⁻¹·cm⁻²·sⁿ)	CPE*c*-P	R_c/(Ω·cm²)	R_{ct}/(Ω·cm²)	CPE_{dl}-T×10⁷/(Ω⁻¹·cm⁻²·sⁿ)	CPE_{dl} -P	R_L/(Ω·cm²)	*L*/(H·cm²)
AZ31	37.19				786	101.1	0.952	151.4	359.2
AZ31-Al	25.75	6.400	0.740	5 076	1 857	153.1	0.952	910.8	493.6
AZ31-Si	23.92	1.729	0.766	55 629	76 800	8.953	0.897		
AZ31-P	111.5	2.656	0.748	23 370	13 200	11.08	1.087		

图 10 和图 11 分别为镁合金基材、AZ31-Al、AZ31-Si 和 AZ31-P 4 种试样在恒温 25 ℃条件下浸泡在 3.5 % NaCl 溶液中不同时间下析出氢气的体积以及宏观形貌。根据镁合金的腐蚀机理，析出氢气的体积越小则说明试样的耐腐蚀性越好[21]。从图 10 可以看出，在浸泡腐蚀过程中，试样析出氢气的体积

随着浸泡时间的增加而增大。根据 AZ31-Si 和 AZ31-P 2 种样品的析氢体积变化可以看出，浸泡时间小于 150 h 时，2 种样品析出的氢气体积差别很小，当浸泡时间超过 150 h 后，AZ31-Si 样品析出的氢气体积小于 AZ31-P 析出氢气的体积，同时，2 个样品在浸泡 240 h 后表面没有出现明显的腐蚀点位。AZ31-Al 样品则在浸泡开始时便析出氢气，且随着浸泡时间的增加，析出氢气的体积也随之增加，同时从其宏观形貌可以看出，浸泡 72 h 后膜层表面出现了腐蚀点，并随着浸泡时间的增加腐蚀点的面积不断增大。析氢测试结果与极化曲线和电化学阻抗的结果一致，证明了 3 种样品的耐蚀性强弱顺序依次是 AZ31-Si>AZ31-P>>AZ31-Al。

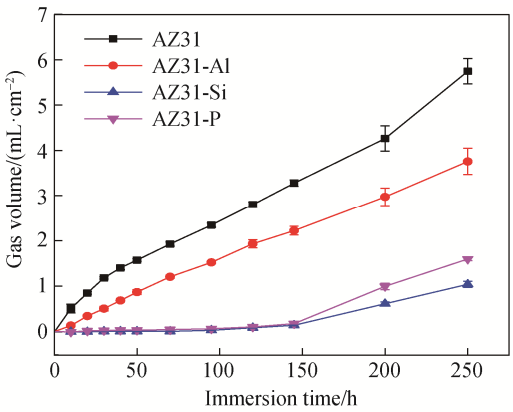


图 10 AZ31 镁合金基材、AZ31-Al、AZ31-Si 和 AZ31-P 四种试样在恒温 25 ℃下浸泡在 3.5% NaCl 溶液中的析氢数据

Fig. 10 Hydrogen evolution data for AZ31 Mg alloy, AZ31-Al, AZ31-Si and AZ31-P samples in 3.5% NaCl solution at 25 ℃

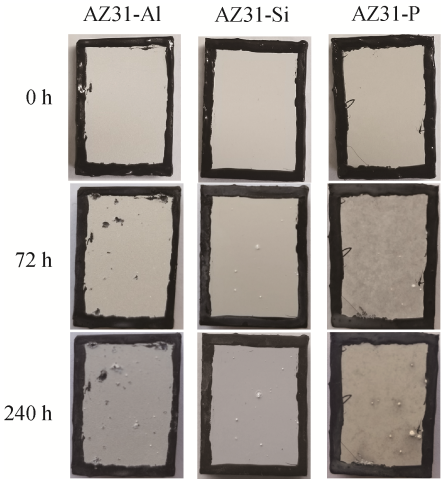


图 11 AZ31 镁合金基材、AZ31-Al，AZ31-Si 和 AZ31-P 在恒温 25 ℃下浸泡在 3.5% NaCl 溶液中的宏观形貌

Fig. 11 Digital images for AZ31 Mg alloy, AZ31-Al, AZ31-Si and AZ31-P samples in 3.5% NaCl solution at 25 ℃

根据 3 种电解液中制备的微弧氧化膜的表面和截面形貌以及 3 种膜层的生长特点可以对其腐蚀防护性能差异做出解释。对于 AZ31-Al 膜层来说，其在铝酸盐电解液中的生长主要以阴离子化合物(AlO_2^-)沉积为主，导致其膜层以向外生长为主，这种生长特点使膜层内部存在较多缺陷，膜层的致密性较差，因此其在腐蚀介质中对 Cl^-渗透侵入镁合金基体的防护效果较差，所以 AZ31-Al 在 3 种样品中的耐蚀性最差；而对于 AZ31-Si 和 AZ31-P 来说，这 2 种膜层的生长很大一部分来自于基体自身的氧化，导致膜层向内生长占据了主要地位，尤其是对于 AZ31-Si 膜层来说更是主要以向内生长为主，使得这两种膜层的致密性更好，膜层内部的缺陷相对更少，所以这 2 种膜层在腐蚀介质中可以更有效地阻止 Cl^-侵入镁合金基体，从而更好的保护镁合金基体不被腐蚀。

3 结论

对 AZ31 镁合金在 3 种电解液($NaAlO_2$，Na_2SiO_3，Na_3PO_4)体系下进行微弧氧化处理，比较了 3 种电解液体系中微弧氧化膜的生长过程(氧化膜生长速率、生长特点和结构组成变化)，并从不同电解液体系中微弧氧化膜生长过程存在差异的角度，解释了不同氧化膜在相同厚度(~15 μm)下对基体的腐蚀防护效果的区别。在相同厚度(~15 μm)下 3 种样品的耐蚀性强弱依次是 AZ31-Si>AZ31-P>>AZ31-Al。对于 AZ31-Al 膜层来说，其在铝酸盐电解液中的生长主要以阴离子化合物(AlO_2^-)沉积为主，导致其膜层以向外生长为主，这种生长特点使膜层内部存在较多缺陷，膜层的致密性较差，因此其在腐蚀介质中对 Cl^-渗透侵入镁合金基体的防护效果较差，所以 AZ31-Al 在 3 种样品中的耐蚀性最差。而对于 AZ31-Si 和 AZ31-P 的膜层来说，这 2 种膜层的生长很大一部分来自于基体的氧化，导致其向内生长都占据了主要地位，尤其是对于 AZ31-Si 膜层来说更是主要以向内生长为主，使两种膜层的致密性更好，膜层内部缺陷较少，所以这 2 种膜层在腐蚀介质中可以有效地阻止 Cl^-侵入镁合金基体，更好的保护镁合金基体不被腐蚀。

参考文献:

[1] 王敬丰, 覃彬, 吴夏, 等. 镁合金防腐蚀技术的研究现状及未来发展方向[J]. 表面技术, 2008(5): 71–74.
WANG Jingfeng, QI Bin, WU Xia, et al. Surf Technol (in Chinese), 2008(5): 71–74.

[2] BARCHICHE C E, VEYS-RENAUX D, ROCCA E. A better understanding of PEO on Mg alloys by using a simple galvanostatic electrical regime in a KOH–KF–Na_3PO_4 electrolyte [J]. Surf Coat Technol, 2011, 205(17): 4243–4248.

[3] DARBAND G, ALIOFKHAZRAEI M, HAMGHALAM P, et al. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications [J]. J Magnes Alloy, 2017, 5(1): 74–132.

[4] DAROONPARVAR M, MA M Y, GUPTA R K, et al. Antibacterial activities and corrosion behavior of novel PEO/nanostructured ZrO2 coating on Mg alloy [J]. T Nonferr Metal Soc, 2018, 28(8): 1571–1581.

[5] ZHU Y, GAO W, HUANG H, et al. Investigation of corrosion resistance and formation mechanism of calcium-containing coatings on AZ31B magnesium alloy [J]. Appl Surf Sci, 2019, 487:581–592.

[6] 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(07): 49–60.
CHEN Hong, WANG Chengcheng, KANG Yabin, et al. Surf Technol(in Chinese), 2019, 48(07): 49–60.

[7] 吴振东, 李超楠, 夏琦兴, 等. 电解液体系对镁合金热控涂层结构和性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(12): 1731–1736.
WU Zhendong, LI Chaonan, XIA Qixing, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(12): 1731–1736.

[8] 李雄伟, 刘万辉, 鲍爱莲, 等. 电解液体系对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层的影响 [J]. 热加工工艺, 2019, 48(10): 145–147.
LI Xiongwei, LIU Wanhui, BAO Ailian, et al. Hot Working Techol (in Chinese), 2019, 48(10): 145–147.

[9] GHASEMI A, RAJA V S, BLAWERT C, et al. The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings [J]. Surf Coat Technol, 2010, 204(9/10): 1469–1478.

[10] LI Q, YANG W, LIU C, et al. Correlations between the growth mechanism and properties of micro-arc oxidation coatings on titanium alloy: Effects of electrolytes [J]. Surf Coat Technol, 2017, 316:162–170.

[11] ONO S, MORONUKI S, MORI Y, et al. Effect of electrolyte concentration on the structure and corrosion resistance of anodic films formed on magnesium through plasma electrolytic oxidation [J]. Electrochim Acta, 2017, 240:415–423.

[12] VEYS-RENAUXD D, ROCCA E, HENRION G. Micro-arc oxidation of AZ91 Mg alloy: An *in-situ* electrochemical study [J]. Electrochem Commun, 2013, 31:42–45.

[13] WANG L, CHEN L, YAN Z, et al. Optical emission spectroscopy studies of discharge mechanism and plasma characteristics during plasma electrolytic oxidation of magnesium in different electrolytes [J]. Surf Coat Technol, 2010, 205(6): 1651–1658.

[14] DUAN H, YAN C, WANG F. Growth process of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D in silicate solution [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52(15): 5002–5009.

[15] ARRABAL R, MATYKINA E, HASHIMOTO T, et al. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys [J]. Surf Coat Technol, 2009, 203(16): 2207–2220.

[16] PAK S N, YAO Z, JU K S, et al. Effect of organic additives on structure and corrosion resistance of MAO coating [J]. Vacuum, 2018, 151:8–14.

[17] ISHIZAKI T, SATOSHI CHIBA S, WATANABE K, et al. Corrosion resistance of Mg–Al layered double hydroxide container-containing magnesium hydroxide films formed directly on magnesium alloy by chemical-free steam coating [J]. J Mater Chem A, 2013, 1 (31): 8968–8977.

[18] XIE Z H, LI D, SKEETE Z, et al. Nanocontainer-enhanced self-healing for corrosion-resistant Ni coating on Mg alloy [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(41): 36247–36260.

[19] LI Z, YANG W, YU Q, et al. New method for the corrosion resistance of AZ31 Mg alloy with a porous micro-arc oxidation membrane as an ionic corrosion inhibitor container [J]. Langmuir, 2019, 35(5): 1134–1145.

[20] SHANG W, HE C, WEN Y, et al. Performance evaluation of triethanolamine as corrosion inhibitor for magnesium alloy in 3.5 wt% NaCl solution [J]. RSC Adv, 2016, 6(115): 113967–113980.

[21] SHI Z M. Atrens A. An innovative specimen configuration for the study of Mg corrosion [J]. Corros Sci, 2011, 53:226–246.