

KOH 浓度对 LA103Z 镁锂合金微弧氧化成膜过程及膜层耐蚀性的影响

曹雅心¹, 王梦杰¹, 周凡¹, 杨鸿飞²

(1.西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049;

2.西安福莱特热处理有限公司, 西安 710061)

摘要:目的 探索电解液中 KOH 浓度对 LA103Z 镁锂合金微弧氧化成膜过程及膜层耐蚀性能的影响规律。方法 通过恒压微弧氧化法, 在 KOH 质量浓度分别为 2、4、6 g/L 的硅酸盐系电解液中制备微弧氧化膜层。采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察微弧氧化膜层的表面形貌和截面形貌, 采用 Image-J 软件分析膜层的孔隙率和厚度, 通过电化学试验表征膜层的耐腐蚀性能。结果 随 KOH 浓度的升高, 微弧氧化过程中通过试样的电流密度增大, 膜层表面微孔数目减少、孔径增大, 膜层厚度也增加, 试样的耐蚀性先升高后降低。当 KOH 的质量浓度为 4 g/L 时, 膜层表面微孔大小均一、分布均匀, 孔径尺寸较小, 为 2~4 μm , 孔隙率最低, 为 3.56%, 膜层内部结构较致密, 耐蚀性最好, 其自腐蚀电流密度为 0.26 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 与基体相比降低了 2 个数量级。结论 KOH 浓度的改变主要影响微弧氧化成膜过程火花放电阶段的形貌。适当升高 KOH 浓度可有效改善膜层表面的微孔分布, 增加膜层厚度, 提高膜层致密度, 从而提高膜层耐蚀性。当 KOH 浓度过高时, 膜层内部大孔洞和裂纹等缺陷增多, 膜层耐蚀性降低。

关键词: 镁锂合金; 微弧氧化; 氢氧化钾; 生长过程; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2021)03-0348-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.03.038

Effect of KOH Concentration on the Growth Process and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation (MAO) Coatings on LA103Z Mg-Li Alloy

CAO Ya-xin¹, WANG Meng-jie¹, ZHOU Fan¹, YANG Hong-fei²

(1.State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2.Xi'an Flit Heat Treatment Co., Ltd, Xi'an 710061, China)

ABSTRACT: This paper aims to explore the effect of KOH concentration on the growth process and corrosion resistance of

收稿日期: 2020-03-16; 修订日期: 2020-06-22

Received: 2020-03-16; Revised: 2020-06-22

基金项目: 西安市科技创新计划 (201805064ZD15CG48)

Fund: Xi'an Science and Technology Innovation Plan (201805064ZD15CG48)

作者简介: 曹雅心 (1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为镁合金表面处理。

Biography: CAO Ya-xin (1995—), Female, Master, Research focus: surface treatment of magnesium alloy.

通讯作者: 周根树 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属材料腐蚀与防护。邮箱: zhougs@mail.xjtu.edu.cn

Corresponding author: ZHOU Gen-shu (1964—), Male, Doctor, Professor, Research focus: metal material corrosion and protection. E-mail: zhougs@mail.xjtu.edu.cn

引文格式: 曹雅心, 王梦杰, 周凡, 等. KOH 浓度对 LA103Z 镁锂合金微弧氧化成膜过程及膜层耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 348-355.

CAO Ya-xin, WANG Meng-jie, ZHOU Fan, et al. Effect of KOH concentration on the growth process and corrosion resistance of micro-arc oxidation (MAO) coatings on LA103Z Mg-Li Alloy[J]. Surface technology, 2021, 50(3): 348-355.

MAO coatings on LA103Z Mg-Li alloy. The method adopted in this paper is to prepare the MAO coatings by constant voltage MAO method in the silicate electrolyte system with KOH concentration of 2 g/L, 4 g/L, 6 g/L, respectively. Surface and cross-section morphologies of the MAO coatings were observed by scanning electron microscope (SEM), the porosity and thickness of the MAO coatings were analyzed by Image-J software, and the corrosion resistance of MAO coatings was characterized by electrochemical test. The results showed that with the increase of KOH concentration, the current density passing through the sample increased during micro-arc oxidation process, the number of micropores decreased, the pore size increased, and the thickness of the coating also increases. The corrosion resistance of the sample increases first and then decreases with the increase of KOH concentration. When the KOH concentration is 4 g/L, the micropores on the surface of the coating are uniform and evenly distributed, and the pore size is small (about 2~4 μm), the porosity is the lowest (about 3.56%), and the internal structure of the filmcoating is relatively dense. The coating exhibits the best corrosion resistance, and its self-corrosion current density is 0.26 μA/cm², which is 2 orders of magnitude lower than that of the substrate. The change of KOH concentration mainly effects the morphology of the coating in the spark discharge stage during the MAO process. Increasing KOH concentration properly can effectively improve the micropores distribution, increase the thickness and the density of the coating, so as to improve the corrosion resistance of the coating. However, when the KOH concentration is too high, the defects such as large holes and cracks inside the coating increase, and the corrosion resistance of the coating decreases.

KEY WORDS: magnesium lithium alloy; MAO; potassium hydroxide; growth process; corrosion resistance

镁锂合金作为最轻的金属结构材料（密度为 1.30~1.65 g/cm³），除具有一般镁合金的高比强度、高比刚度、良好切削加工性、电磁屏蔽性等优点外，还具有密度低、抗震性好、可常温塑性加工成形等特点，在航空、航天、汽车、电子以及军事等领域具有广阔的应用前景^[1-3]。但是，镁锂合金的平衡电极电位低，耐蚀性差，制约了其广泛应用^[4-5]。微弧氧化法是近年来镁锂合金表面处理的有效方式之一，经微弧氧化法制得的膜层硬度高、结构致密，具有良好的耐磨性、耐蚀性、耐高温冲击性和电绝缘性等特性^[6-9]。徐用军等人^[10]在碱性硅酸钠电解液体系中系统地研究了 Mg-5Li 合金微弧氧化工艺对膜层耐蚀性的影响。施玲玲等人^[11]在碱性硅酸盐-磷酸盐复合电解液体系中研究了 Na₂B₄O₇ 和 EDTA 两种添加剂对 Mg-5Li 合金微弧氧化膜层耐蚀性的影响。Lee 等人^[12]在碱性电解液体系中研究了 Cu₃PO₄ 对 LZ91 镁锂合金微弧氧化膜层耐蚀性的影响，并成功制备出黑色微弧氧化膜层。目前，对于碱性电解液体系下镁锂合金微弧氧化膜层的制备已有较多研究，但有关电解液的碱性对微弧氧化膜层性能的影响研究较少。

在碱性电解液中，KOH 由于对镁及其合金具有高钝化敏感性和防止阳极溶解的作用，被广泛用作镁合金微弧氧化电解液的基础添加剂^[13-15]。梁军等人^[16]研究了硅酸盐体系中加入 KOH 对 AZ91 镁合金微弧氧化过程的影响，结果表明，添加 KOH 可以有效增加溶液的电导率，降低击穿电压。Mahshid Sabaghi 等人^[17]研究了 KOH 浓度对 AZ31 镁合金微弧氧化膜层耐蚀性的影响，结果表明，当 KOH 浓度为 1.5 mol/L 时，膜层的耐蚀性最好。有关 KOH 对微弧氧化膜层耐蚀性的影响在镁锂合金上还未见报道。本文在 LA103Z 镁锂合金表面制备微弧氧化膜层，研究了

KOH 浓度对 LA103Z 镁锂合金微弧氧化膜层生长过程及耐蚀性的影响，旨在为其应用提供参考。

1 实验

1.1 试样制备

实验所用基体材料为西安四方超轻材料有限公司生产的 LA103Z 镁锂合金铸锭，其化学成分见表 1。

表 1 LA103Z 镁锂合金的化学成分
Tab.1 Chemical composition of LA103Z Mg-Li alloy
wt. %

Li	Al	Zn	Si	Fe	Cu	Mg
10.0	3.2	2.8	0.05	0.05	0.05	Bal.

镁锂合金板材机加工尺寸为 3.0 cm×1.5 cm×0.5 cm。微弧氧化处理前，对试样进行表面预处理：将试样在 400#水磨砂纸上进行打磨，之后放入无水乙醇中超声清洗 3 min，然后用去离子水冲洗干净，冷风吹干备用。

本次试验采用 T-MAO-B20 型双脉冲微弧氧化电源，电源工作方式为恒压模式，正向电压为 450 V，负向电压为 30 V，频率为 400 Hz，占空比为 15%。微弧氧化电解液主要成分为 Na₂SiO₃（8 g/L）、NaF（0.5 g/L）、KOH（2、4、6 g/L）。

为探究 KOH 浓度对微弧氧化膜层生长过程的影响，在每个碱浓度下制备氧化时间为 2、5、15 min 的样品，共制备 9 组样品。

1.2 性能测试

采用 ZETA 电位及纳米粒度仪（ZSE）测试电解

质溶液的电导率。采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, SU6600) 表征微弧氧化膜层的表面及截面形貌。采用 Image-J 软件处理膜层的表面形貌图片, 计算膜层孔隙率 (孔隙面积占总面积的百分比)。采用 Image-J 软件在膜层截面形貌图上选取 5 个不同位置, 取其厚度平均值作为膜层厚度值。

采用美国普林斯顿 VersaSTAT-3F 型电化学工作站测试膜层的电化学性能, 使用传统的三电极体系, 其中工作电极为 LA103Z (MAO 膜层), 对电极为 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极。将工作电极非测试面打磨至裸露基体, 通过锡焊将其与铜导线连接, 采用丙烯酸树脂 AB 胶将衔接处密封, 预留 1 cm^2 的待测面积。检测前, 先将试样在 3.5%NaCl 水溶液中浸泡 1 h, 待开路电位稳定后, 再进行测试。先进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 因为阻抗测试不会损伤膜层和基体, 扫描频率范围为 $100\text{ kHz}\sim 10\text{ mHz}$, 施加的扰动电压的幅值为 10 mV 。通过 Zsimpwin 软件对测试的电化学阻抗数据进行拟合分析。而后进行动电位极化曲线测试, 扫描电位 (vs. OCP) 为 $-0.25\sim 0.25\text{ V}$, 扫描速率为 1 mV/s , 通过 VersaStudio 软件拟合获得腐蚀电位、腐蚀电流密度以及阴阳极塔菲尔斜率。

2 结果与讨论

2.1 恒压模式下 KOH 浓度对电流密度的影响

KOH 的质量浓度为 2、4、6 g/L 时, 通过样品的电流密度随时间的变化曲线如图 1 所示。LA103Z 镁铝合金在恒压模式下微弧氧化过程中不同阶段的火花放电现象如图 2 所示。

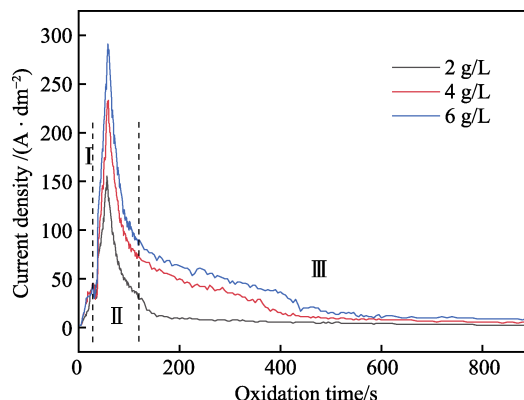


图 1 KOH 质量浓度为 2、4、6 g/L 时的电流密度-时间曲线
Fig.1 Current density vs. time curves with KOH concentration of 2, 4, 6 g/L

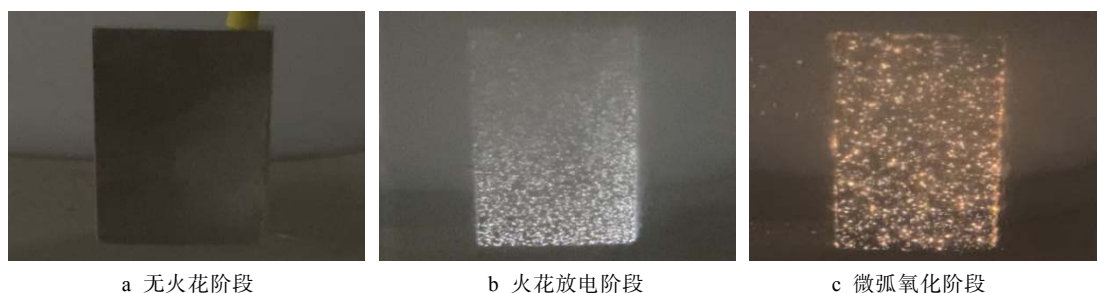


图 2 恒压模式下微弧氧化过程的火花放电现象

Fig.2 Spark discharge phenomenon in MAO process under constant voltage mode: a) no spark stage; b) spark discharge stage; c) micro arc oxidation stage

根据微弧氧化过程中电流密度的变化情况, 并结合实验过程中的火花放电现象, 可大致将恒压模式下的微弧氧化过程分为如图 1 所示的三个阶段^[18]:

1) 阳极氧化阶段 (0~30 s)。此阶段电流密度和电压迅速上升, LA103Z 镁铝合金表面析出大量气泡, 失去金属光泽, 合金表面形成一层钝化膜。

2) 火花放电阶段 (30~120 s)。在反应进行到约 30~35 s 时, 电压相继上升至钝化膜的临界击穿点, 试样起弧, 表面分布着大量银白色细小火花。在反应进行到约 60 s 时, 电流密度达到峰值, 此时电压升至设定值 450 V。随后, 电流密度开始迅速下降, 电压恒定不变。此阶段为微弧氧化膜层的快速生长阶段。

3) 微弧氧化阶段 (120~900 s)。此阶段电流变化呈现相对平稳的趋势, 试样表面火花体积变大, 移动速度减慢, 火花颜色由银白色变为橘黄色, 膜层厚

度缓慢增加。此阶段为微弧氧化膜层的主要生长阶段。

表 2 是 KOH 质量浓度分别为 2、4、6 g/L 时溶液的电导率。表 3 是 KOH 质量浓度分别为 2、4、6 g/L 时试样的起弧电压, 起弧电压的测定以试样表面出现

表 2 KOH 质量浓度分别为 2、4、6 g/L 时溶液的电导率
Tab.2 Conductivity of solution with KOH concentration of 2, 4, 6 g/L

Sample	2 g/L	4 g/L	6 g/L
Conductivity/($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	19.4	26.7	31.6

表 3 KOH 质量浓度分别为 2、4、6 g/L 时试样的起弧电压
Tab.3 Ignition voltage of sample with KOH concentration of 2, 4, 6 g/L

Sample	2 g/L	4 g/L	6 g/L
Ignition voltage/V	256	214	187

白色火花时电源操作界面显示的电压为准。从表 2 和表 3 可以看出,随着 KOH 浓度升高,溶液的电导率升高,试样的起弧电压降低。

从图 1 可看出,在不同的 KOH 浓度下,电流密度随时间的变化趋势一致,且 KOH 浓度越高,通过试样的电流密度越大。主要原因是 KOH 浓度的升高提高了溶液的电导率^[19],进而降低了整个氧化系统的电阻,有效促进了微弧氧化过程中的火花放电现象,提高了放电火花的密度,使得试样表面钝化膜的生长速度加快。这一变化在恒压模式下会使通过试样的电流密度增大,试样表面的起弧电压降低。

2.2 膜层表面形貌及孔隙率分析

为研究不同 KOH 浓度对微弧氧化膜层生长过程的影响,分别取不同 KOH 浓度下氧化时间分别为 2、5、15 min 的样品,对其表面形貌(如图 3 所示)进行观察。选择的观察样品根据微弧氧化过程中的火花变化现象确定:反应 2 min 时,试样表面银白色火花逐渐转变为橘黄色火花,火花放电阶段结束;反应 5 min 时,试样处于微弧氧化阶段,表面分布着明亮的橘黄色火花;反应 15 min 时,微弧氧化阶段结束,试样进入微小火花放电阶段,样品表面火花变稀疏,火花颜色由橘黄色变为橘红色。

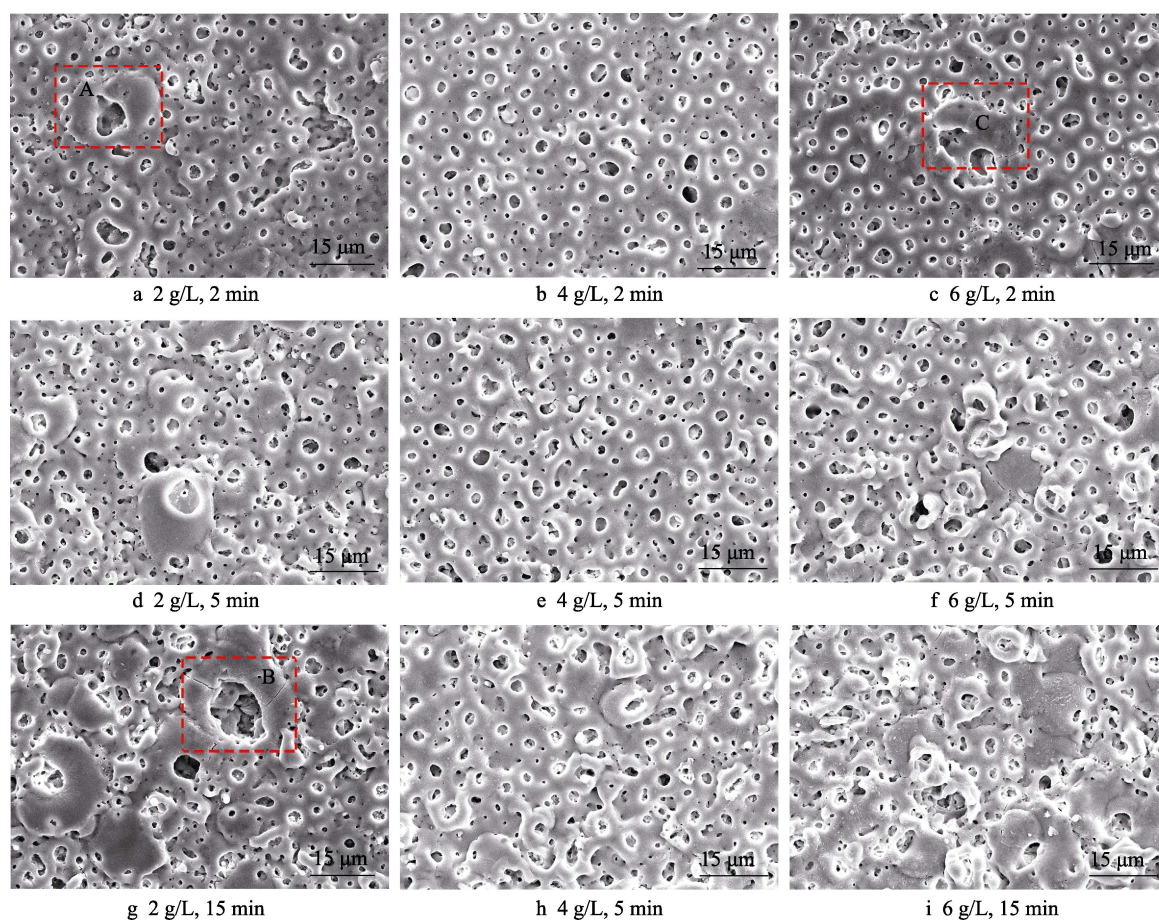


图 3 LA103Z 镁锂合金微弧氧化膜层的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of LA103Z Mg-Li alloy with MAO coatings

在火花放电阶段(氧化时间为 2 min),当 KOH 的质量浓度为 2 g/L 时,膜层表面微孔孔径大小不一,分布不均匀,其中最大的微孔直径约为 8 μm ,最小的不足 1 μm ,且试样表面可观察到典型的“火山口”形貌^[20]的环状凸起(见图 3a 区域 A);当 KOH 的质量浓度为 4 g/L 时,从图 3b 可以看出,膜层表面微孔大小均一,分布均匀,微孔尺寸较小,大约在 2~4 μm 之间;当 KOH 的质量浓度为 6 g/L 时,微孔孔径大约在 4~6 μm 之间,且可观察到连续的片状氧化物(见图 3c 区域 C)。随着 KOH 浓度的升高,微弧氧化膜

层表面微孔孔径增大,小孔径微孔数目减少。

在微弧氧化阶段(氧化时间为 5 min),从图 3d、e、f 可以看出,与火花放电阶段相比,微弧氧化膜层的表面形貌特征变化不大。当 KOH 的质量浓度为 2 g/L 时,膜层表面微孔大小不一,分布不均,环状凸起增大;当 KOH 的质量浓度为 4 g/L 时,膜层表面微孔大小均一,分布均匀;当 KOH 的质量浓度为 6 g/L 时,膜层表面片状氧化物增多。

当试样进入微小火花放电阶段时(氧化时间为 15 min),从图 3g、h、i 可以看出,与火花放电阶段

和微弧氧化阶段相比,随着氧化时间的延长,膜层表面片状氧化物增多,环状凸起增大,缺陷增多,可观察到明显的微裂纹(见图 3g 区域 B),但是微孔的均一程度及分布情况并没有发生明显变化。

从图 3 可知,随着 KOH 浓度的升高,微弧氧化膜层表面微孔孔径增大,数目减少。微弧氧化膜层表面微孔的均一程度及分布情况随时间变化不大,主要由火花放电阶段决定,之后膜层表面熔融氧化物的增多是由于反应时间延长所致。KOH 浓度的改变影响膜层火花放电阶段的形貌,从而影响膜层的最终形貌。

表 4 是反应完成时(氧化 15 min)不同 KOH 浓度下膜层的孔隙率。从表 4 可以看出,随着 KOH 浓度的升高,膜层的孔隙率呈现出一个先降低后升高的趋势,这与图 3g、h、i 中膜层的表面形貌相符。当 KOH 的质量浓度为 4 g/L 时,微弧氧化膜层的孔隙率最低,为 3.56%。

表 4 氧化时间为 15 min 时膜层的孔隙率

Tab.4 Porosity of MAO coatings with the oxidation time of 15 minutes

Sample	2 g/L	4 g/L	6 g/L
Porosity/%	4.54	3.56	4.43

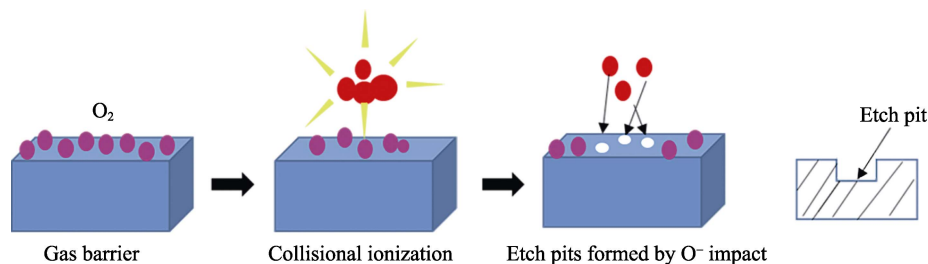


图 4 火花放电阶段 O₂ 对微弧氧化膜层结构调控示意

Fig.4 O₂ regulating mechanism of MAO coatings structure during spark discharge

2.3 膜层截面形貌及厚度分析

图 5 是反应完成时(氧化 15 min)不同 KOH 浓度下微弧氧化膜层的截面形貌,膜层相应的厚度值见图 6。从图 5 和图 6 可以看出,随着 KOH 浓度的升高,微弧氧化膜层的厚度也随之增大。当 KOH 的质量浓度为 2 g/L 时,膜层厚度较薄,约为 10.2 μm,

在镁锂合金微弧氧化的反应过程中,阳极发生式(1)所示反应。



根据文献[21]中王晓波等人对微弧氧化过程的分析可知,微弧氧化阳极区的气体会对膜层结构产生影响。在本文实验中,随着 KOH 浓度的增加,阳极区 O₂ 逸出量和逸出速率也会相应增大,大量的 O₂ 在液固界面富集,形成气态阻挡层,使得镁锂合金基体到电解液的电阻增大,从而使得膜层达到起弧所需的必要条件,加速了反应进程。此外, O₂ 逸出过程中会被几百伏的高压击穿,产生大量 O 等离子体,高能 O⁻ 在强电场作用下撞向阳极,导致氧化膜表面出现刻蚀深孔^[22]。KOH 浓度越高,刻蚀深孔数目越多,微弧氧化膜层表面放电击穿区域越多, O₂ 量增大,其膨胀喷射出的熔融氧化物量越多,膜层表面放电微孔孔径增大,数目减少。适当增大 KOH 浓度,可使膜层表面放电更均匀,形成的微孔大小均一、分布均匀。但当 KOH 浓度过大时,微弧氧化膜层表面放电过于剧烈,膜层生长速度过快,表面片状氧化物增多,微孔孔径较大。实验结果验证了微弧氧化过程中阳极区气体对膜层结构的调控作用。图 4 是火花放电阶段 O₂ 对微弧氧化膜层结构调控的示意图。

且膜层内部较为致密,靠近上端部分(图 5a 虚线以上)可观察到明显的孔洞;当 KOH 的质量浓度为 4 g/L 时,膜层厚度约为 13.4 μm,膜层结构可观察到明显分层现象,虚线以上膜层结构较为疏松,虚线以下较致密;当 KOH 的质量浓度为 6 g/L 时,膜层厚度最大,约为 19.5 μm,但膜层内部不均匀,存在着大片的孔洞及裂纹等缺陷。

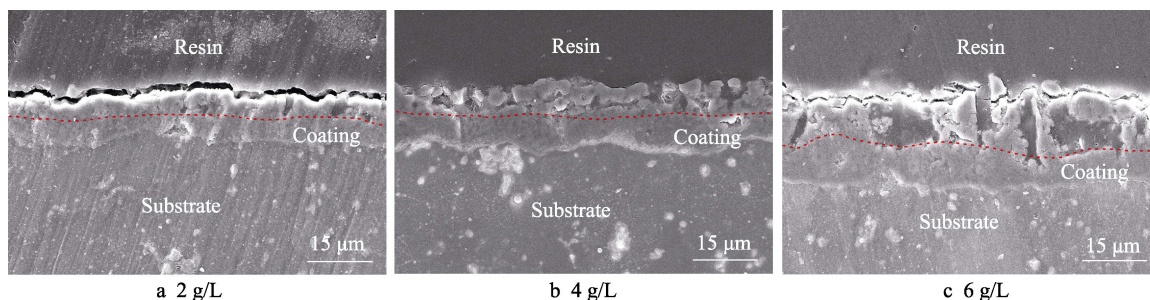


图 5 反应完成时微弧氧化膜层截面形貌

Fig.5 Cross-section morphologies of MAO coatings

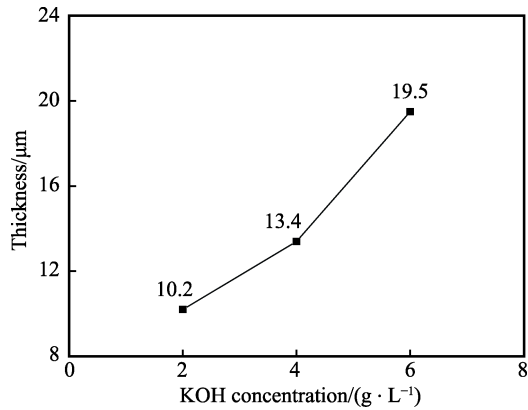


图 6 氧化时间为 15 min 时微弧氧化膜层的厚度
Fig.6 Thickness of the MAO coatings with the oxidation time of 15 min

当 KOH 的质量浓度为 2 g/L 时, 由于浓度较低, 膜层生长速度较慢。随着 KOH 的质量浓度升高至 4 g/L 时, 结合 2.2 小节中阳极区气体对膜层结构的调控作用, 此时局部区域集中的微弧放电减少, 膜层表面微孔大小均一, 分布均匀, 膜层内部结构致密。当 KOH 的质量浓度继续升高至 6 g/L 时, 膜层生长迅速, 反应中产生的热量来不及耗散, 使得膜层内部热应力过大, 产生大片孔洞及裂纹等缺陷^[23]。

2.4 KOH 浓度对膜层相组成的影响

LA103Z 镁锂合金基体及不同 KOH 浓度下制备的 LA103Z 镁锂合金微弧氧化膜层的相组成如图 7 所示。从图 7 可以看出, LA103Z 镁锂合金基体主要由 β-Li、α-Mg、AlLi 组成, 微弧氧化膜层的相组成为 MgO。由于微弧氧化膜层较薄, 厚度在 10~20 μm 左右, X 射线能够穿透膜层, 从而使得 XRD 谱图中出现了 LA103Z 镁锂合金基体的衍射峰。KOH 浓度的改变对膜层相组成没有影响, 且随着 KOH 浓度升高, 微弧氧化膜层中 MgO 的衍射峰增强。主要是因为随着 KOH 浓度的升高, 膜层中 OH⁻ 浓度增大, 阳极区 O₂ 逸出量增大, 从而使得膜层表面放电更均匀, 微

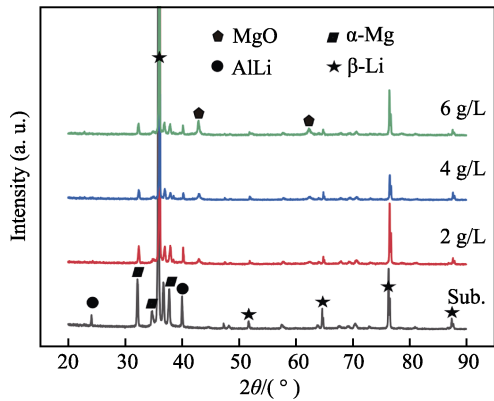


图 7 LA103Z 镁锂合金基体及其微弧氧化膜层的相组成
Fig.7 Phase composition of LA103Z Mg-Li alloy substrate and MAO coatings

弧氧化反应更剧烈, 有更多的 MgO 生成。与普通镁合金相比, 锂元素的引入对微弧氧化膜层的相组成没有影响, 但是会对微弧氧化过程产生影响^[24]。镁锂合金微弧氧化反应初期, 合金表面的锂元素会大量析出, 导致合金表面不能形成均匀的 MgO 钝化膜, 同时锂元素的析出会造成反应过程中试样起弧困难, 影响膜层的生长。

2.5 KOH 浓度对膜层耐蚀性能的影响

LA103Z 镁锂合金基体及反应 15 min 微弧氧化膜层在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线如图 8 所示。试样的自腐蚀电位 (E_{corr}) 和自腐蚀电流密度 (J_{corr}) 通过 Tafel 直线外推法获得, 极化电阻根据公式 $R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c) J_{\text{corr}}}$ ^[25] 计算得到。极化曲线拟合数据见表 5。

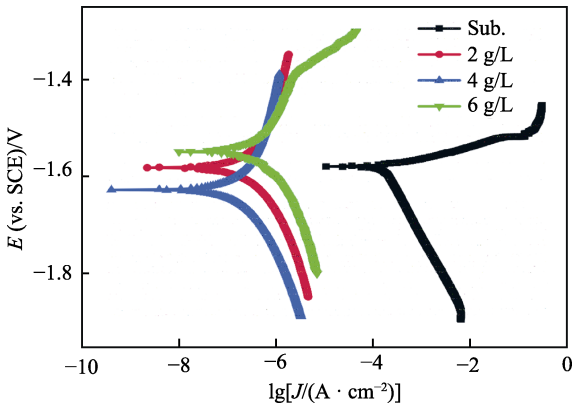


图 8 LA103Z 镁锂合金及其微弧氧化试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线
Fig.8 Polarization curves of LA103Z Mg-Li alloy with and without MAO coatings in 3.5%NaCl solution

表 5 试样的极化曲线拟合参数 Tab.5 Polarization curve fitting parameters of samples					
Sample	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_{corr}/V	$\beta_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$R_p/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$
Sub.	95.81	-1.58	23	196	0.09
2 g/L KOH	0.47	-1.62	673	343	208.95
4 g/L KOH	0.26	-1.64	606	302	333.38
6 g/L KOH	0.87	-1.55	714	350	117.87

从图 8 和表 5 可知, 与 LA103Z 镁锂合金基体相比, 经微弧氧化处理后, 样品的自腐蚀电流密度 J_{corr} 大幅度降低, 极化电阻 R_p 也明显增大。随着 KOH 浓度的升高, 微弧氧化膜层的自腐蚀电流密度先降低后升高。当 KOH 的质量浓度为 4 g/L 时, 试样的自腐蚀电流密度最低, 与基体相比降低了 2 个数量级。研究表明, 微弧氧化膜层的耐蚀性主要与膜层微观形貌及膜层厚度有关。膜层的孔隙率越小, 其对腐蚀介质的阻挡能力越强^[26]; 膜层结构越致密, 膜层的耐蚀性越

好^[27]。结合 2.2 与 2.3 小节中对膜层微观形貌的研究内容,当 KOH 的质量浓度为 4 g/L 时,微弧氧化膜层表面最均匀,孔隙率最低,且膜层内部缺陷少,膜层结构较致密。当 KOH 的质量浓度为 2 g/L 时,膜层较薄,且表面孔洞大小不一,分布不均,耐蚀性比 4 g/L 的样品差。当 KOH 的质量浓度为 6 g/L 时,膜层厚度虽然达到约 19.5 μm ,但由于膜层内部缺陷多,结构疏松,耐蚀性低于 KOH 质量浓度为 2 g/L 和 4 g/L 时制得的微弧氧化膜层。

图 9 是反应 15 min 时不同 KOH 浓度下的微弧氧化膜层在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱图。从 Nyquist 图上可以看出,存在 2 个时间常数,高频容抗弧与膜层的容抗性能相关,反映疏松层内部电荷转移电阻与界面电容并联的结果,低频容抗弧反映内部致密层的相关特性^[7]。相应的等效电路如图 10 所示,该等效电路是基于 Gu 和 Ghasemi 等人^[28-29]对镁合金 MAO 膜层 EIS 的研究,电化学阻抗谱的拟合数据见表 6。如图 10 所示,工作电极(MAO 膜层)与参比电极之间的阻抗由三部分组成:内部致密层、外部多孔层和电解液。在这个等效电路中, R_s 是溶液电阻, R_0 是与恒相元件(CPE_0)并联的 MAO 膜层多孔层的

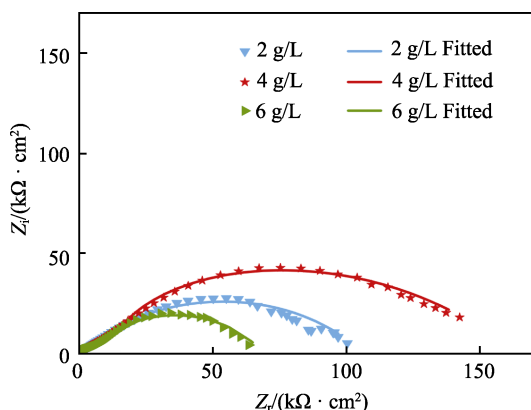


图 9 不同 KOH 浓度下的微弧氧化膜层在 3.5%NaCl 溶液中的阻抗图

Fig.9 EIS of MAO coatings with diffrent KOH concentration in 3.5%NaCl solution

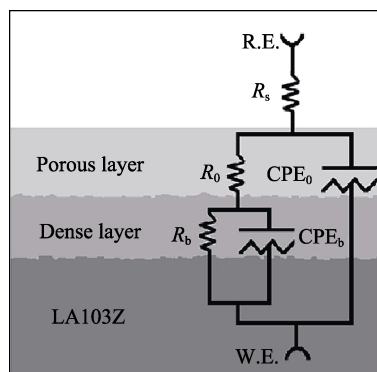


图 10 MAO 膜层电化学阻抗谱拟合的等效电路

Fig.10 Equivalent circuit for fitting the EIS plots of the MAO coatings

电阻, R_b 是 MAO 膜层-基体界面的电荷转移电阻。从表 6 可以看出,微弧氧化膜层的电荷转移电阻 R_b 远高于 R_0 ,这表明 LA103Z 镁锂合金的微弧氧化致密层比外层多孔层具有更高的耐蚀性^[25]。结合图 9 和表 6 可以看出,当 KOH 的质量浓度为 4 g/L 时,膜层的 R_b 最高,说明其耐蚀性能最好。这与表 5 的极化拟合结果相吻合。

表 6 MAO 膜层电化学阻抗谱的拟合结果

Tab.6 Fitted results of EIS of MAO coatings

Coating	$R_0/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_0/(\times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{s}^n)$	n_1	$R_b/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_b/(\times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{s}^n)$	n_2
2 g/L KOH	4896	3.38	0.669	207 300	29.13	0.566
4 g/L KOH	43760	14.27	0.552	281 600	8.27	0.745
6 g/L KOH	19730	15.31	0.533	118 200	21.22	0.757

3 结论

1) 在恒压模式下,随 KOH 浓度的升高,溶液的电导率增大,整个氧化系统的电阻会降低,通过试样的电流密度也增大。

2) KOH 浓度的改变影响膜层火花放电阶段的形貌,从而影响膜层的最终形貌。随 KOH 浓度的升高,微弧氧化膜层表面微孔孔径增大,数目减少。当 KOH 的质量浓度为 4 g/L 时,膜层均匀性最好,孔隙率最低。

3) 随 KOH 浓度升高,膜层的厚度也随之增大。但是当 KOH 的质量浓度从 4 g/L 升高到 6 g/L 时,膜层内部缺陷增多,膜层结构疏松。

4) 随 KOH 浓度升高,微弧氧化膜层的耐蚀性先增大后减小。当 KOH 的质量浓度为 4 g/L 时,微弧氧化膜层的耐蚀性最好。膜层的自腐蚀电流密度为 0.26 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,与基体相比,降低了 2 个数量级。

参考文献:

- [1] CHANG Tien-chan, WANG Jian-yih, CHU Chun-len, et al. Mechanical properties and microstructures of various Mg-Li alloys[J]. Materials letters, 2006, 60(27): 3272-3276.
- [2] SONG Jenn-ming, WEN Tien-xiang, WANG Jian-yih. Vibration fracture properties of light weight Mg-Li-Zn alloy[J]. Scripta materialia, 2007, 56(6): 529-532.
- [3] 贾鸣燕, 张亚伦, 王成远, 等. 镁-锂合金微弧氧化工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2013, 33(6): 25-28. JIA Ming-yan, ZHANG Ya-lun, WANG Cheng-yuan, et al. A study of micro-arc oxidation process for Mg-Li alloy[J]. Electroplating and pollution control, 2013, 33(6): 25-28.
- [4] 张志莲, 张玉林, 陈飞. 氧化石墨烯对 Mg-Li 合金微弧氧化陶瓷层微观结构及耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 306-313. ZHANG Zhi-lian, ZHANG Yu-lin, CHEN Fei. Effect of

- graphene oxide on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on Mg-Li alloy[J]. *Surface technology*, 2019, 48(6): 306-313.
- [5] 张玉林, 朱鑫斌, 于佩航, 等. 镁锂合金表面含碳陶瓷层的摩擦性能[J]. *工程科学学报*, 2018, 40(5): 605-611.
ZHANG Yu-lin, ZHU Xin-bin, YU Pei-hang, et al. Friction properties of C-containing ceramic coatings on an Mg-Li alloy[J]. *Chinese journal of engineering*, 2018, 40(5): 605-611.
 - [6] WANG Yan-hua, WANG Jia, ZHANG Ji-biao, et al. Effects of spark discharge on the anodic coatings on magnesium alloy[J]. *Materials letters*, 2006, 60: 474-478.
 - [7] 景晓燕, 袁艺, 于方, 等. 镁锂合金表面耐蚀微弧氧化膜的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(7): 1154-1157.
JING Xiao-yan, YUAN Yi, YU Fang, et al. Study on corrosion resistance coating formed on magnesium-lithium alloy by micro-arc oxidation[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2009, 38(7): 1154-1157.
 - [8] 王丽萍, 徐用军, 姚忠平. 植酸对镁锂合金微弧氧化膜的影响[J]. *材料导报*, 2012, 26(S2): 357-359.
WANG Li-ping, XU Yong-jun, YAO Zhong-ping. Effects of phytic acid on coating properties obtained by micro-arc oxidation on Mg-Li alloy[J]. *Materials reports*, 2012, 26(S2): 357-359.
 - [9] DOU Jin-he, CHEN Yang, YU Hui-jun, et al. Research status of magnesium alloys by micro-arc oxidation: A review[J]. *Surface engineering*, 2017, 33(10): 731-738.
 - [10] 徐用军, 李康, 姜兆华, 等. 镁锂合金表面陶瓷膜的制备工艺及耐蚀性能[J]. *材料科学与工艺*, 2010, 18(1): 133-136.
XU Yong-jun, LI Kang, JIANG Zhao-hua, et al. Preparation of micro-arc oxidation coating on Mg-Li alloy and corrosion resistance property[J]. *Materials science and technology*, 2010, 18(1): 133-136.
 - [11] SHI Ling-ling, XU Yong-jun, LI Kang, et al. Effect of additives on structure and corrosion resistance of ceramic coatings on Mg-Li alloy by micro-arc oxidation[J]. *Current applied physics*, 2010, 10(3): 719-723.
 - [12] LEE Shuo-jen. Effects of copper additive on micro-arc oxidation coating of LZ91 magnesium-lithium alloy[J]. *Surface & coatings technology*, 2016, 307: 781-789.
 - [13] ZHANG Rong-fa. Film formation in the second step of micro-arc oxidation on magnesium alloys[J]. *Corrosion science*, 2010, 52(4): 1285-1290.
 - [14] SHI Ling-ling, XU Yong-jun, LI Kang, et al. Effect of additives on structure and corrosion resistance of ceramic coatings on Mg-Li alloy by micro-arc oxidation[J]. *Current applied physics*, 2010, 10(3): 719-723.
 - [15] MA Shang-jun, WANG Tao-lei, QIAN Li-wei, et al. Microstructure and corrosion properties of ZK60 alloys modified by micro-arc oxidation coatings using phosphate-borate electrolyte in KOH solution[J]. *International journal of electrochemical science*, 2018, 13: 6451-6461.
 - [16] 梁军, 郭宝刚, 田军, 等. 氢氧化钾对镁合金微弧氧化的影响[J]. *材料保护*, 2005(4): 6-8.
LIANG Jun, GUO Bao-gang, TIAN Jun, et al. Effects of potassium hydroxide on micro-arc oxidation of magnesium alloys[J]. *Materials protection*, 2005(4): 6-8.
 - [17] MAHSHID SABAGHI Joni, ARASH Fattah-alhosseini. Effect of KOH concentration on the electrochemical behavior of coatings formed by pulsed DC micro-arc oxidation (MAO) on AZ31B Mg alloy[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2016, 661: 237-244.
 - [18] 蒋百灵, 张先锋, 朱静. 铝、镁合金微弧氧化技术研究现状和产业化前景[J]. *金属热处理*, 2004(1): 23-29.
JIANG Bai-ling, ZHANG Xian-feng, ZHU Jing. Study situation and industrial prospect on micro-arc oxidation of aluminum and magnesium alloys[J]. *Heat treatment of metals*, 2004(1): 23-29.
 - [19] KO Young-gun, NAMGUNG Seung, SHIN Dong-hyuk. Correlation between KOH concentration and surface properties of AZ91 magnesium alloy coated by plasma electrolytic oxidation[J]. *Surface and coatings technology*, 2010, 205(7): 2525-2531.
 - [20] CURRAN James A, CLYNE Trevor-william. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings[J]. *Acta materials*, 2006, 54(7): 1985-1993.
 - [21] 王晓波, 田修波, 巩春志, 等. 镁合金微弧氧化 Na_2CO_3 诱导析气反应及结构调制[J]. *无机材料学报*, 2011, 26(7): 721-725.
WANG Xiao-bo, TIAN Xiu-bo, GONG Chun-zhi, et al. Na_2CO_3 induced gas evolution reaction and morphology modulation on magnesium alloy during micro-arc oxidation[J]. *Journal of inorganic materials*, 2011, 26(7): 721-725.
 - [22] 高成. 微弧氧化工艺研究[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 2018.
GAO Cheng. Research on micro arc oxidation process [M]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology Press, 2018.
 - [23] 张菊梅, 张阳, 王凯, 等. LA103Z 镁锂合金微弧氧化膜层微观组织及耐蚀性[J]. *特种铸造及有色合金*, 2019, 39(10): 1050-1054.
ZHANG Ju-mei, ZHANG Yang, WANG Kai, et al. Microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on LA103Z magnesium-lithium alloy[J]. *Special casting and nonferrous alloys*, 2019, 39(10): 1050-1054.
 - [24] 李俊刚. Mg-7Li 合金微弧氧化涂层及其腐蚀和摩擦性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
LI Jun-gang. Microarc oxidation coating on Mg-7Li alloy and its corrosion and tribological properties[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
 - [25] POJTANABUNTOENG Thunyaluk, KINSELLA Brian, EHSANI Hoda, et al. Assessment of corrosion control by pH neutralisation in the presence of glycol at low temperature[J]. *Corrosion science*, 2017, 126: 94-103.
 - [26] DIETZEL W, KLAPKIV M, NYKYFORCHYN H, et al. Porosity and corrosion properties of electrolyte plasma coatings on magnesium alloys[J]. *Materials science*, 2004, 40(5): 585-590.
 - [27] BLAWERT Carsten, HEITMANN Volker, DIETZEL Wolfgang, et al. Influence of process parameters on the corrosion properties of electrolytic conversion plasma coated magnesium alloys[J]. *Surface and coatings technology*, 2005, 200: 68-72.
 - [28] GU Yan-hong, CHEN Cheng-fu, BANDOPADHYAY Sukumar, et al. Corrosion mechanism and model of pulsed DC microarc oxidation treated AZ31 alloy in simulated body fluid[J]. *Applied surface science*, 2012, 258(16): 6116-6126.
 - [29] GHASEMI Alireza, RAJA V S, BLAWERT Carsten, et al. The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2010, 204(9-10): 1469-1478.