

LZ91 合金板材微弧氧化复合膜层的腐蚀行为

王 润¹ 王忠军¹ 林 茹¹ 刁 爽¹ 胡奉雅² 李维娟¹

(1.辽宁科技大学材料与冶金学院; 2.鞍山钢铁集团公司海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室)

摘 要 在含有石墨烯电解液中对 LZ91 镁锂合金板材进行微弧氧化处理,获得微弧氧化(MAO)膜层,通过浸入法在 MAO 膜层上分别制备出双层导电膜层(MAO/CG)和三层防腐膜层(MAO/CG/AG)。利用金相显微镜和扫描电镜观察微观形貌,通过电化学工作站分析膜层腐蚀行为,利用霍尔效应测量膜层电导率。结果表明,当电解液中石墨烯浓度为 1.0 g/L 时,制备的 MAO 膜层腐蚀为 0.13 mm/a;MAO/CG 双层导电膜层的腐蚀速率为 0.04 mm/a,霍尔效应电导率为 7.89 S/cm;MAO/CG/AG 三层防腐膜层的腐蚀速率为 0.003 mm/a。

关键词 镁锂合金;微弧氧化;石墨烯;复合膜层;耐蚀性

中图分类号 TG178;TG146.22 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.012.020

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Corrosion Behavior of Micro-arc Oxidation Composite Coating on LZ91 Magnesium Alloy

Wang Run¹, Wang Zhongjun¹, Lin Ru¹, Diao Shuang¹, Hu Fengya², Li Weijuan¹

(1.School of Material and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning;

2.State Key Laboratory of Metal Material for Marine Equipment and Application, Ansteel Group Corporation)

Abstract: LZ91 magnesium lithium alloy sheet was microarc oxidized in graphene electrolyte to obtain MAO film layer. A double-layer conductive film (MAO/CG) and a triple-layer anti-corrosion film (MAO/CG/AG) were prepared on the MAO film layer by immersion method. The micro morphology was observed by metallographic microscopy and scanning electron microscopy, and the corrosion behaviour of the film layers was analyzed by electrochemical workstation, and the electrical conductivity of the film layers was measured using the Hall effect. The results reveal that the minimum corrosion rate of prepared MAO film layer is 0.13 mm/a when the concentration of graphene in the electrolyte is 1.0 g/L, while that of MAO/CG double-layer conductive film layer is 0.04 mm/a and the Hall effect conductivity is 7.89 S/cm. In addition, the MAO/CG/AG triple-layer anticorrosive film layer has corrosion rate of 0.003 mm/a.

Key Words: Magnesium Lithium Alloy, Micro-arc Oxidation, Graphene, Composite Film, Corrosion Resistance

镁锂合金由于密度小、比强度高等特点,在需要轻量化结构化的现代工业领域中展现出广阔的应用前景,但是耐蚀性差,制约了其工业应用,因此需要对其进行表面处理^[1-2]。微弧氧化(MAO)利用表面弧光放电的瞬

收稿日期:2023-02-12;修改稿收到日期:2023-05-12

基金项目:海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室-辽宁科技大学联合基金资助项目[HGSKL-USTLN (2020)05]

第一作者简介:王润,男,1998 年出生,硕士研究生,辽宁鞍山(114051),E-mail:2252887231@qq.com

通信作者:王忠军,男,1969 年出生,教授,辽宁鞍山(114051),E-mail:zhongjunwang@126.com

引用格式:王润,王忠军,林茹,等. LZ91 合金板材微弧氧化复合膜层的腐蚀行为[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(12):1 693-1 699.

WANG R, WANG Z J, LIN R, et al. Corrosion behavior of micro-arc oxidation composite coating on LZ91 magnesium alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(12):1 693-1 699.

[15] LI Z, WANG J, HUANG H. Influences of particle fractions on second-phase particles pinning grain coarsening processes[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2020, 55(8): 3 434-3 449.

[16] HUANG Y, WANG Y, CHEN Z. Phase field simulation of the second phase particle precipitation at boundaries and its pinning effect[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(10): 1 751-1 755.

[17] ZHOU Q, HUA D P, DU Y, et al. Atomistic study of atomic structures and dislocation nucleation at Al/Al₂Cu interfaces[J]. International Journal of Plasticity, 2019, 120: 115-126.

[18] NI N, WEN Y F, HE D L, et al. Synchronous improvement of loss factors and storage modulus of structural damping composite with functionalized polyamide nonwoven fabrics[J]. Materials and Design, 2016, 94: 377-383.

[19] GUO W, KATO H. Development of a high-damping NiTi shape-memory-alloy-based composite[J]. Materials Letters, 2015, 158: 1-4.

[20] ZHOU G F, JIANG H J, LIU C Y, et al. Effect of porous particle layer on damping capacity and storage modulus of AlSi30_p/5052Al composites[J]. Materials Letters, 2021, 300: 130 162.

(编辑:栗万仲)

间高温烧结,使金属与电解质反应,在表面形成一层拥有耐蚀性的绝缘陶瓷层^[3-5]。向微弧氧化电解液中加入添加剂,可以改善 MAO 膜层的耐蚀性,而石墨烯在改善 MAO 膜层耐蚀性方面具有很好的效果^[6-8]。ERDIL M 等^[9]发现石墨烯可以降低孔径和表面粗糙度,增加膜层厚度,从而提高膜层耐蚀性能,MAO 膜层的极化电阻从 $1.87 \times 10^3 \Omega$ 增加到 $6.99 \times 10^4 \Omega$ 。ZHANG Y L 等^[10]发现石墨烯降低了 MAO 膜层的粗糙度、孔隙率和硬度,促进 MgSiO₄ 和 SiO₂ 的形成。CHEN F 等^[11]发现石墨烯改变了 MgO 和 SiO₂ 的相对含量,MAO 膜层更加均匀、致密,粗糙度显著降低,膜层孔径减小、厚度增加,耐蚀性增加,腐蚀速率从 1.2×10^{-2} mm/a 下降到 1.1×10^{-3} mm/a。

微弧氧化过程中形成的陶瓷层存在许多孔洞和裂纹,不利于合金的腐蚀防护,可以通过在 MAO 膜层上制备复合膜层继续提高合金的耐蚀性^[12-13]。曾娣平等^[14]在铸造 Al-Cu-Mg-Ag 合金的 MAO 膜层表面制备了一层有机硅环氧树脂,使得自腐蚀电流密度下降了 4 个数量级,腐蚀电位正移,MAO 膜层表面缺陷被封闭,合金表面形成致密的 MAO-有机硅复合膜层,显著提高了合金体系的耐蚀性。李杰等^[15]在 MB8 镁合金 MAO 膜层表面制备环氧树脂溶液和纳米 SiO₂,MAO 膜层表现出亲水性,制备出的 MAO-SiO₂ 复合膜层具有疏水性。张秀萍等^[16]在 AZ31 镁合金 MAO 膜层表面利用无机导电炭黑涂料制备有机防腐导电膜层,有机膜层起到封孔和惰性反应作用,提高了 MAO 膜层的耐蚀性,其腐蚀电位提高了 0.60~0.68 V,导电炭黑颗粒的隧道效应及导电网络作用,使得膜层导电性大幅提高,膜层平均电阻仅为 70 Ω 。卓子寒等^[17]对 AZ80 镁合金进行微弧氧化后,制备聚甲基三甲氧基硅(PMT-MS)及聚四氟乙烯(PTFE)有机膜层,自腐蚀电位从-0.45 V 正移到-0.12 V,自腐蚀电流密度由 1.79×10^{-5} A/cm²下降至 4.51×10^{-6} A/cm²,耐蚀性能显著提高。

本研究在 LZ91 镁锂合金表面制备 MAO 膜层,考察了电解液中石墨烯添加量对 LZ91 镁锂合金 MAO 膜层形貌及耐蚀性的影响。在 MAO 膜层上制备复合膜层,通过浸入法制备既导电又耐蚀的 MAO/CG 双层导电膜层和具有更好耐蚀性的 MAO/CG/AG 三层防腐膜层,对 MAO 膜层及两种类型复合膜层的微观组织形貌和耐蚀性进行分析,探讨导电石墨烯膜层和防腐石墨烯膜层提高耐蚀性的原理,旨在为其应用提供参考。

1 试验方法和设备

采用尺寸为 30 mm×10 mm×3 mm 的 LZ91 镁锂

合金板材作为微弧氧化处理的基材,其化学成分(质量分数,下同)为 9.0% 的 Li、0.9% 的 Zn、余量为 Mg。石墨烯分散液中石墨烯质量分数为 1%。微弧氧化处理前,对试样进行表面预处理:用 400、600、800、1000 和 1200 号金相砂纸依次打磨,随后将处理好的镁合金浸入到丙酮中,超声处理 15 min,将试样浸入到温度为 60 ℃、浓度为 40 g/L 的 NaOH 溶液中 10 min,然后将 NaOH 溶液处理后的镁合金浸入到温度为 60 ℃、浓度为 10 g/L 的 Na₃PO₄ 中 10 min^[18]。

试验采用 YS9000D-40020 型高精度高频脉冲电源,采用恒压模式,脉冲频率为 250 Hz,占空比为 15%,输入电压为 250 V,处理时间为 10 min,电解液温度为 25 ℃,将试样一端固定在设备阳极上,另一端浸入电解液中,保证浸入电解液中部分高度大于 20 mm,试样作为阳极(见图 1),不锈钢电解槽作为阴极,采用带有控温装置的磁力搅拌装置不断搅动电解液,保证石墨烯不会在电解液发生团聚,微弧氧化电解液成分见表 1。

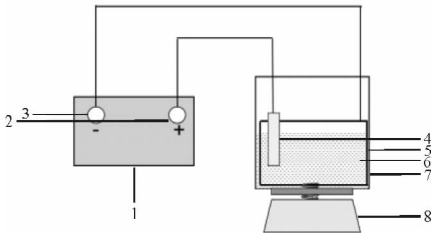


图 1 微弧氧化装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the microarc oxidation device

- 1.YS9000D-40020 高精度高频脉冲电源 2.输出阳极 3.输出阴极
4.阳极试样 5.不锈钢阴极 6.电解液 7.加热器 8.磁力搅拌

表 1 微弧氧化电解液的成分

Tab.1 Composition of micro arc oxidation electrolyte

试样	石墨烯分散液含量/ (g · L ⁻¹)	Na ₂ SiO ₃ 含量/ (g · L ⁻¹)	NaOH 含量/ (g · L ⁻¹)	NaF 含量/ (g · L ⁻¹)
G ₀	0	15	4	8
G ₁	1	15	4	8
G ₂	2	15	4	8
G ₄	4	15	4	8
G ₆	6	15	4	8

将电解液中石墨烯添加量为 1.0 g/L 所制备的 MAO 膜层浸入导电石墨烯涂料 30 s,在常温下悬挂 12 h,得到平均厚度为 30 μ m 的导电石墨烯膜层,制备微弧氧化层/导电石墨烯双层导电膜层,简称 MAO/CG。将制备好的 MAO/CG 浸入到防腐型石墨烯涂料中 30 s,在常温下悬挂 12 h,得到平均厚度为 30 μ m 的防腐石墨烯膜层,制备微弧氧化/导电石墨烯/防腐石墨烯 3 层防腐膜层,简称 MAO/CG/AG,导电石墨烯成分及防腐石墨烯主要成分见表 2 和表 3,MAO 膜层及复合膜层制备过程见图 2。

表 2 导电石墨烯涂料主要成分

Tab.2 Main composition of conductive graphene paint %			
ω_B			
丙烯酸	环氧树脂	石墨烯	碳化钛
75	15	9	1

表 3 防腐石墨烯涂料主要成分

Tab.3 Main composition of anticorrosive graphene paint %				
ω_B				
环氧树脂	聚乙烯	丙烯酸	石墨烯	锌粉
50	30	15	4	1

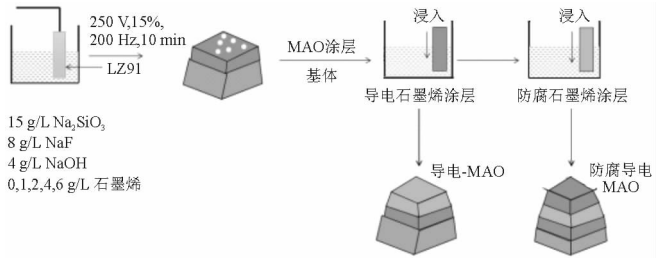


图 2 MAO 膜层及其复合膜层制备图

Fig.2 Preparation diagram of MAO film layer and its composite film layer

采用 CORRTTEST 350H 电化学工作站测试试样电化学性能,采用传统三电极体系,其中工作电极为 LZ91 镁锂合金(MAO 膜层或者复合膜层),对电极为 Pt 电极,参比电极为饱和甘汞电极。开路电位稳定后再进行测试,先进行电化学阻抗谱(EIS)测定,扫描频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz,外加的扰动电压幅值为 10 mV。通过对电化学阻抗数据进行拟合分析,然后进行动电位极化曲线测试,扫描电位为(相对开路电位) $-0.3 \sim 0.3$ V,扫描频率为 1 mV/s,通过拟合获得腐蚀电位、腐蚀电流密度以及阴阳极塔菲尔曲线。

采用 Thermo Scientific Apreo2S 高分辨率场发射扫描电镜表征 MAO 膜层截面形貌。采用带有 EDS 功能的 Thermo Scientific Apreo 25 高分辨场发射扫描电镜表征膜层截面形貌,给出膜层截面化学元素含量的线扫描分析结果。采用 BM-4XCS 金相显微镜对试样的厚度进行观察。采用 photoshop 软件在膜层截面形貌图上选取 5 个不同位置厚度,取其平均值作为膜层厚度值。利用霍尔效应测量微弧氧化层/导电石墨烯双层复合膜层的电导率,测量厚度为 20 μm ,计算 2 层膜层数据平均值,作为电导率。

2 结果与讨论

2.1 MAO 膜层及复合膜层截面形貌

G_0 试样截面形貌和线扫描结果见图 3。可以看出, G_0 试样 MAO 膜层较薄,通过线扫描判断此处膜层厚度为 22 μm 。在线扫描结果 4 μm 位置有一个较深的

裂纹,MAO 膜层中存在互相连接的孔洞,孔洞占比大,这些孔洞和裂纹使得 G_0 试样的疏松层对基体保护效果差。

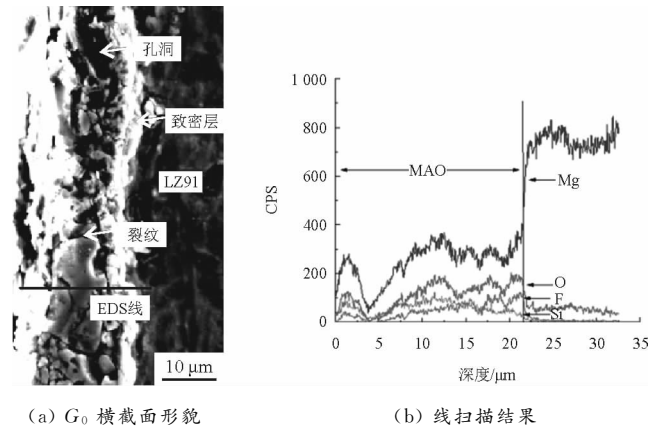


图 3 G_0 横截面形貌及线扫描结果

Fig.3 Cross section morphology and line scanning results of G_0

G_1 试样截面形貌和线扫描结果见图 4。可以看出, G_1 试样 MAO 膜层更厚,根据膜层线扫描结果,可以判断出膜层线扫描位置厚度约为 38 μm 。在图 4a 可以观察到 MAO 膜层的一些孔洞中存在大块 C 颗粒,在线扫描 30 μm 处,找到对应高 C 位置,在图 4b 图中可以观察到 MAO 膜层中 C 含量与 Mg 含量呈反比。石墨烯在微弧氧化过程中主要进入到 MAO 膜层孔洞和裂纹中,在孔洞中大量聚集,在阳极附近局部高温、高压下形成 C 颗粒,这些 C 颗粒会堵塞孔洞,造成 MAO 膜层中孔洞尺寸减小,MAO 膜层疏松层致密度提高^[19]。

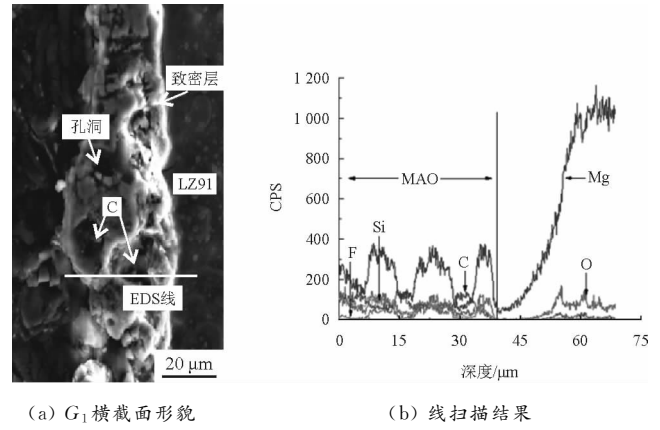


图 4 G_1 横截面形貌及线扫描结果

Fig.4 Cross section morphology and line scanning results of G_1

G_2 膜层截面形貌见图 5。膜层平均厚度为 36~42 μm ,可以观察到孔洞尺寸减小,孔洞数量增多,致密层出现大的孔洞,这是由于加入大量石墨烯后,电解液的导电能力大幅提高,稳定性降低^[20]。此时 MAO 膜层出现更多的孔洞,致密层处出现大的孔洞。

图 6 为不同石墨烯含量时的 MAO 膜层,图 7 为 MAO 膜层平均厚度与石墨烯含量的关系。可以看出,

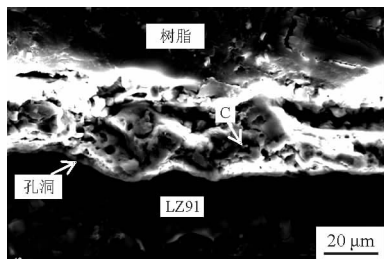


图 5 G_2 试样 MAO 膜层截面形貌

Fig.5 Cross section morphology of MAO film on G_2 sample

G_0 、 G_1 、 G_2 、 G_4 和 G_6 膜层的平均厚度分别为 19.7、34.6、40.0、42.1 和 43.6 μm 。膜层厚度随着石墨烯添加量的增加而增加,这归因于加入石墨烯后,电解液电导

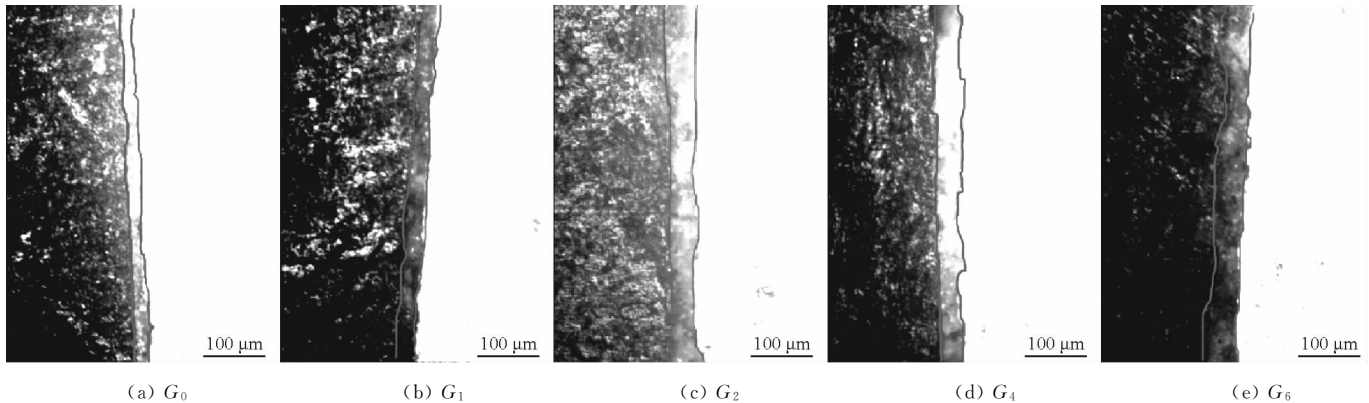


图 6 不同石墨烯含量膜层形貌

Fig.6 Film morphologies with different graphene concentrations

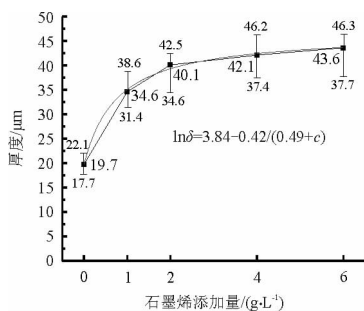


图 7 MAO 膜层平均厚度与石墨烯含量的关系

Fig.7 Relationship between average thickness of MAO film and concentration of graphene

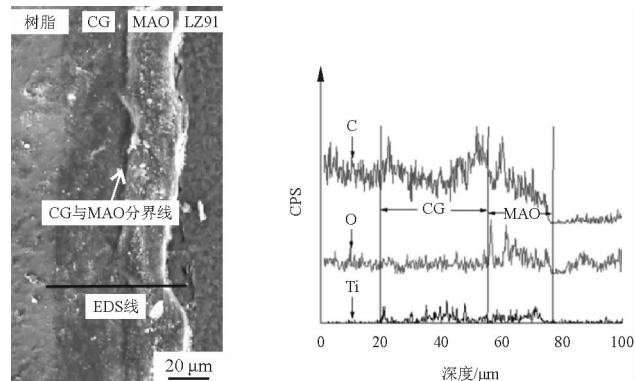
图 8 为 MAO/CG 双层导电膜层截面形貌和 EDS 线扫描结果。可以看出,膜层具有明显的双层结构,外层为导电石墨烯膜层,内层为 MAO 膜层。由于导电石墨烯涂料中 Ti 为特有成分,可以根据 Ti 含量判断出 MAO/CG 双层导电膜层总体厚度为 58 μm ,导电石墨烯膜层厚度为 35 μm ,根据 O 元素分布判断 55 μm 处为 MAO 层与导电石墨烯膜层分界线,MAO 层厚度为 23 μm 。在此区间观察不到 MAO 膜层的特征,是由于导电石墨烯膜层通过 MAO 膜层表面的孔洞,进入到 MAO 膜层疏松层中,填补了这些孔洞与裂纹,阻止了腐蚀介质与基体进行物质交流。导电石墨烯膜层与

率概率增加,相同电压条件下试样表面火花增大,相同时间内击穿发生增加,从而促进了膜层生长^[21]。通过模拟分析,膜层厚度 δ (μm)与石墨烯添加量 c (g/L)的关系拟合式为:

$$\ln \delta = 3.84 - 0.42 / (0.49 + c) \quad (1)$$

可以看出,厚度与石墨烯添加量呈指数关系,当电解液中石墨烯添加量继续增加,石墨烯含量对膜层生长的影响越来越小。石墨烯加入电解液中会促进 MAO 膜层厚度增加,同时也会提高微弧氧化过程中 MAO 膜层的溶解速度。当石墨烯含量较高时,提高微弧氧化过程中 MAO 膜层的溶解速度会更加明显,逐渐抵消了石墨烯促进 MAO 膜层厚度增加的效果。

MAO 膜层疏松层互相交连,形成机械互锁效应,具有极高的稳定性^[22]。根据 O 含量可以判断出 MAO 膜层的致密层厚度为 6 μm ,由于致密层的完整性,导电石墨烯无法渗透进致密层位置,MAO 膜层的致密层隔绝了导电石墨烯与基体接触,阻止导电石墨烯与基体的电子交流。



(a) MAO/CG 双层导电膜层

(b) EDS 线扫描

图 8 MAO/CG 双层导电膜层和 EDS 线扫描结果

Fig.8 MAO/CG double layer conductive film and EDS linear scanning results

图 9 为 MAO/CG/AG 三层防腐膜层的形貌和 EDS 线扫结果。可见膜层具有明显的 3 层结构,从左

到右依次为防腐石墨烯膜层、导电石墨烯膜层和 MAO 膜层。由于防腐石墨烯涂料中 Zn 为特有成分,可以根据 Zn 含量判断出 MAO/CG/AG 三层防腐膜层中防腐石墨烯膜层厚度为 34 μm ,导电石墨烯膜层厚度为 26 μm ,防腐石墨烯膜层在扫描电镜下呈现放电现象,这层防腐石墨烯具有绝缘性。在 MAO/CG 双层导电膜层上制备出防腐石墨烯膜层,膜层厚度增加,防腐石墨烯膜层致密均匀,具有绝缘性,隔断腐蚀介质与内部进行物质和电子交流。

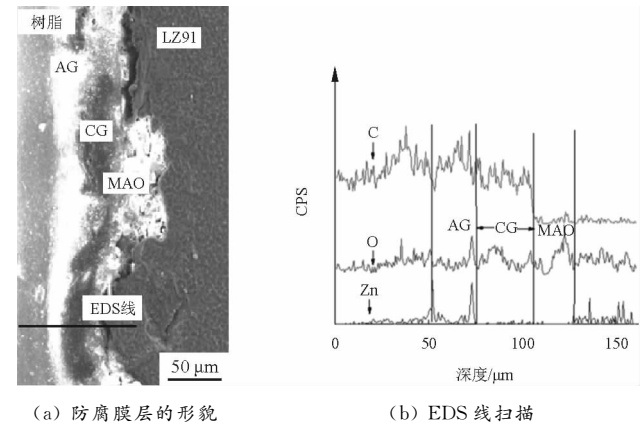


图 9 MAO/CG/AG 三层防腐膜层的形貌和 EDS 线扫描结果
Fig.9 Morphology of MAO/CG/AG triple-layer anti-corrosion film and EDS line scanning results

2.2 MAO 膜层及复合膜层导电性分析

表 4 为霍尔效应电导率测试数据。可以看出, LZ91 合金基体的电导率为 $3.16 \times 10^4 \text{ S/cm}$, MAO 膜层电导率为 $6.08 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, MAO/CG 双层导电膜层的电导率为 7.89 S/cm ,导电石墨烯膜层表现出良好的导电能力,石墨烯为该层膜层中主要导电成分。MAO/CG/AG 三层防腐膜层的电导率为 $4.89 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,防腐石墨烯膜层具有比 MAO 膜层更低的导电性,对电子传输有更高的阻挡效应,为整个体系提供了一层保护性的绝缘膜层。

表 4 霍尔效应电导率测试数据

Tab.4 Data of hall effect conductivity test	
试样	霍尔效应电导率/(S/cm)
LZ91	3.16×10^4
MAO	6.34×10^{-3}
MAO/CG	7.89
MAO/CG/AG	4.89×10^{-4}

2.3 MAO 膜层及复合膜层耐蚀性分析

LZ91 镁锂合金微弧氧化膜层在体积分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的极化曲线见图 10。用 Tafel 外推法得到试样的自腐蚀电位 (E_{corr}) 和自腐蚀电流密度 (J_{corr}),根据下式计算极化电阻 R_p [23]。

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c) J_{\text{corr}}} \quad (2)$$

式中, β_a 和 β_c 为塔菲尔斜率;极化曲线拟合数据见表 5。

从图 10 和表 5 可知,与 G_0 试样相比, G_1 试样的自腐蚀电流密度 J_{corr} 大幅降低,极化电阻 R_p 也明显增大。随着石墨烯含量增加,MAO 膜层的自腐蚀电流密度先降低后升高。当石墨烯浓度为 1.0 g/L 时,试样的自腐蚀电流密度最低,相比 G_0 的 J_{corr} 相比下降了约 50%。此时 MAO 膜层的部分孔洞被 C 颗粒堵塞,其对腐蚀介质的阻挡能力更强,膜层结构更加致密,膜层的耐蚀性增加 [24]。当石墨烯浓度为 2.0 g/L 时,自腐蚀电流密度增加到 $2.6 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$,此时膜层的厚度虽然增加,但是膜层内部孔洞增多,致密层出现裂纹与孔洞,耐蚀性低于 G_0 和 G_1 ,年腐蚀速率 I_a 增加。

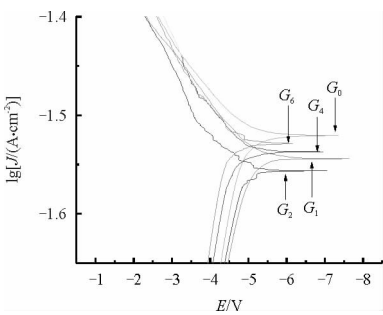


图 10 MAO 膜层的极化曲线
Fig.10 Polarization curves of MAO film

表 5 MAO 膜层极化曲线的拟合数据

Tab.5 Fitting data of polarization curve of MAO film						
试样	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$I_a/(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$	β_a	β_c	R_p/Ω
G_0	-1.53	2.0	0.24	69	357	12 570
G_1	-1.55	1.1	0.13	58	221	17 834
G_2	-1.55	2.6	0.30	72	267	9 374
G_4	-1.54	3.5	0.39	82	296	7 953
G_6	-1.53	3.6	0.42	76	338	7 431

图 11 是电解液中不同石墨烯浓度的 MAO 膜层在 3.5% 的 NaCl 溶液的电化学阻抗谱,相应的等效电路见图 12。溶液电阻用 R_s 表示,MAO 膜层致密膜层与基体的电荷转移电阻用 R_2 表示,与恒相位原件 CPE_2 相平行;MAO 膜层疏松层与溶液的电荷转移电阻用 R_1 表

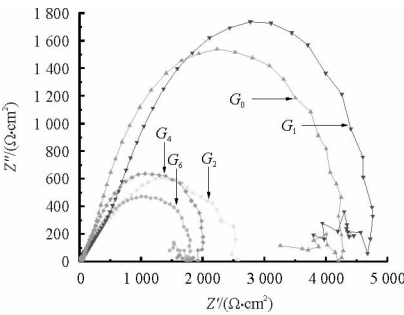


图 11 MAO 膜层阻抗谱
Fig.11 Impedance spectrum of MAO layer

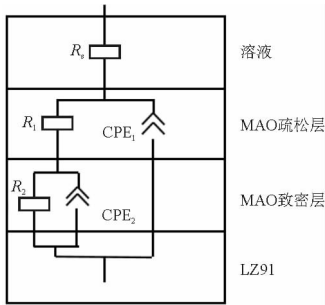


图 12 MAO 膜层等效电路
Fig.12 Equivalent circuit of MAO layer

表 6 等效电路拟合数据

Tab.6 Equivalent circuit fitting data				
试样	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_2/(\text{cm}^2 \cdot \text{S}^n \cdot \Omega \cdot 10^{-5})$	n_2
G_0	230	3 768	5.5	0.81
G_1	496	3 759	4.8	0.81
G_2	238	2 822	5.0	0.82
G_4	250	1 710	5.1	0.84
G_6	254	1 521	4.1	0.89

示,与恒相位原件 CPE_1 相平行。用恒定相位原件 CPE 代替电容 C ,抵消产生的弥散效应^[25]。 R_2 为常相位角元件。表 6 为等效电路拟合数据。可以看出 R_2 远大于 R_1 ,表明 MAO 膜层电化学行为主要由致密层决定。结合图 11 和表 6 可以看出,当石墨烯浓度为 1.0 g/L 时,MAO 膜层的 R_1 最大,证明此时 MAO 膜层的疏松层中孔洞最小,致密性最佳。当石墨烯浓度为 2.0 g/L 时, R_1 和 R_2 开始下降,MAO 膜层中孔洞数目增多,MAO 膜层耐蚀性下降。

图 13 为 MAO/CG 双层导电膜层与 MAO/CG/AG 三层防腐膜层在体积分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中的极化曲线,表 7 为对应拟合数据。从图 13 和表 7 可知,与 MAO 膜层相比,在 MAO 膜层表面制备导电石墨烯膜层后,试样的自腐蚀电流密度 J_{corr} 大幅度降低,下降了 1 个数量级,极化电阻 R_p 大幅增加,增加了 30 倍,自腐蚀电位右移。导电石墨烯膜层的存在阻碍了氧气和电子在溶液和镁合金基体之间的扩散和迁移,腐蚀动力下降,年腐蚀速率 I_a 显著降低,试样的耐蚀性

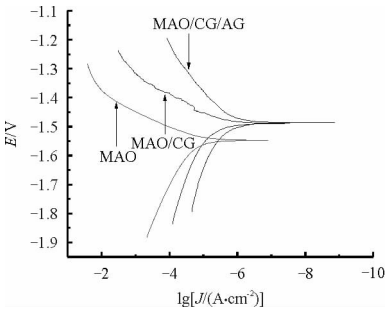


图 13 MAO 膜层/复合膜层极化曲线

Fig.13 Polarization curves of MAO film/composite film

表 7 复合膜层极化曲线数据
Tab.7 Polarization curve data of composite film

试样	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/\times 10^{-7}(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$I_a/(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$	β_a	β_c	R_p/Ω
MAO	-1.55	112	0.13	58	221	1.78×10^5
MAO/CG	-1.48	41	0.04	73	198	5.65×10^6
MAO/CG/AG	-1.48	2.7	0.003	70	267	8.93×10^7

能得到了明显提高。之后在 MAO/CG 膜层上制备了防腐石墨烯层,与 MAO/CG 双层导电膜层相比,腐蚀电位无明显变化,极化电阻增大了 15 倍,自腐蚀电流密度下降了 1 个数量级,石墨烯在防腐石墨烯膜层中提供了物理隔绝作用,提高了防腐石墨烯膜层的致密性,防腐石墨烯膜层极大提高了整个膜层体系对基体的腐蚀防护效果。

图 14 为 MAO/CG 双层导电膜层与 MAO/CG/AG 三层防腐膜层在体积分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液的的阻抗谱,表 8 为对应拟合数据。等效电路见图 15。MAO 膜层与基体的电荷转移电阻用 R_3 表示,导电膜层电阻与 MAO 膜层电荷转移电阻用 R_4 表示,防腐膜层与导电膜层电荷转移电阻用 R_5 表示。从表 7 可以看

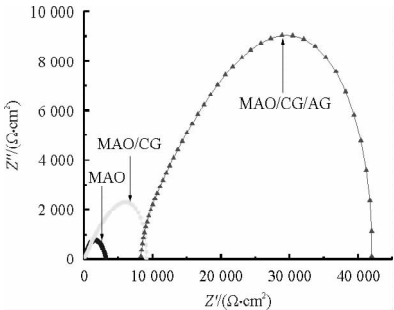
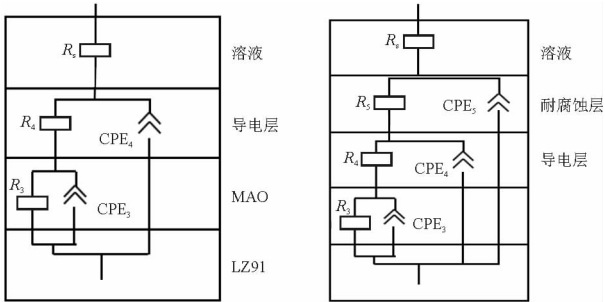


图 14 复合膜层阻抗谱 Nyquist 图
Fig.14 Nyquist diagram of impedance spectrum of composite film

表 8 复合膜层等效电路拟合数据

Tab.8 Matching data of composite film equivalent circuit			
试样	$R_3/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_4/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_5/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
MAO/CG/AG	9 824	208	32 353
MAO/CG	7 061	128	-
MAO	4 412	-	-



(a) MAO/CG 双层导电膜层 (b) MAO/CG/AG 三层防腐膜层
图 15 等效电路
Fig.15 Equivalent circuit

出,MAO/CG 双层导电膜层中,导电石墨烯膜层具有较低的 R_4 值,但是提高了 MAO 膜层的 R_3 值,导电石墨烯膜层对 MAO 膜层形成了一个封孔效果。MAO/CG/AG 三层防腐膜层中, R_5 值远大于 R_4 值与 R_3 值,防腐石墨烯膜层由于其本身的绝缘性和石墨烯的隔绝效果,体现出了极佳的耐蚀性。

3 结 论

(1)向微弧氧化电解液中添加 1.0 g/L 的石墨烯,得到最低腐蚀速率为 0.13 mm/a 的 MAO 膜层。石墨烯在阳极附近局部高温高压作用下在 MAO 膜层孔洞中聚集成 C 颗粒,这些 C 颗粒会堵塞 MAO 膜层的孔洞,提高了 MAO 膜层的耐蚀性。

(2)通过浸入法在 MAO 膜层上制备了平均厚度为 30 μm 的导电石墨烯膜层,得到的 MAO/CG 双层导电膜层既导电又耐蚀,其年腐蚀速率降低为 0.04 mm/a,膜层表面霍尔效应电导率为 7.89 S/cm。

(3)通过浸入法在 MAO/CG 双层导电膜层基础上制备了平均厚度为 30 μm 的防腐石墨烯膜层,得到的 MAO/CG/AG 3 层防腐膜层具有极佳耐蚀性,其腐蚀速率降为 0.003 mm/a。

参 考 文 献

- [1] 褚旭,王忠军,张涛,等. ZK60-1Nd 镁合金的组织结构及腐蚀行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(5): 1 429-1 436.
- [2] 刘悦,王忠军,金辉,等. 退火处理对 Al/ZE42/Al 复合板界面组织和腐蚀行为的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(6): 1 571-1 577.
- [3] CHEN X M, FAN Y Y. Study on preparation, microstructure and properties of micro-arc oxidation ceramic coating on AZ91 magnesium alloy in phosphate electrolyte[J]. Materials Science and Engineering, 2020, 730 (1): 012 029.
- [4] 张菊梅,王凯,段鑫,等. LA103Z 镁锂合金微弧氧化膜层微观组织及腐蚀行为[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(5): 474-480.
- [5] 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): 1 050-1 054.
- [6] 崔学军,平静,窦宝捷,等. 几种添加剂作用的微弧氧化膜表面结构及防腐性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(2): 39-50.
- [7] CHEN X M, FANY Y. Effects of micro-arc oxidation time on coating formation of AZ91 magnesium alloy in silicate electrolyte[J]. Materials Science and Engineering, 2020, 768(2): 022 009.
- [8] LV Y, LI J G, WU M Z, et al. Effect of electrolyte constituent on morphology and composition of the microarc oxidation coating on magnesium alloy[J]. Earth and Environmental Science, 2018, 186 (2): 012 025.
- [9] ERDIL M, AYDM F. Influence of graphene particles on the wear and corrosion performance of MAO produced AZ31 alloy [J]. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2021, 29(12): 998-1 008.
- [10] ZHANG Y L, CHEN F, ZHANG Y, et al. Influence of graphene oxide on the antiwear and antifriction performance of MAO coating fabricated on Mg-Li alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 64(19): 144-156.
- [11] CHEN F, ZHANG Y L, ZHANG Y, et al. Effect of graphene on micro-structure and properties of MAO coating prepared on Mg-Li alloy[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017, 6 (12): 6 081-6 091.
- [12] LIU J A, LI S H, HAN Z W, et al. Improved corrosion resistance of friction stir welded magnesium alloy with micro-arc oxidation/electroless plating duplex coating [J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 257: 123 753.
- [13] ZHANG J M, WANG K, DUAN X, et al. Effect of hydrothermal treatment time on microstructure and corrosion behavior of micro-arc oxidation/layered double hydroxide composite coatings on LA103Z Mg-Li alloy in 3.5% NaCl solution[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29(6): 4 032-4 039.
- [14] 曾梯平,刘志义,吴海江,等. 微弧氧化及封孔处理对铸造 Al-Cu-Mg-Ag 合金耐腐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2022, 55(8): 117-124.
- [15] 李杰,张会臣. MB8 镁合金表面超疏水复合膜层的制备与表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(1): 166-171.
- [16] 张秀萍,穆耀钊,李雷,等. 镁合金表面有机防腐导电涂层的制备及性能研究[J]. 表面技术, 2019, 48(11): 341-346.
- [17] 卓子寒,王超,姜波,等. AZ80 镁合金微弧氧化膜复合封孔工艺及其性能研究[J]. 材料保护, 2022, 55(6): 106-112.
- [18] LEE S J, TAN L H. Effects of copper additive on micro-arc oxidation coating of LZ91 magnesium-lithium alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 3(18): 781-789.
- [19] 李雪珂,吴华. 石墨烯浓度对 AZ31 镁合金车板表面 MAO 涂层组织演变的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2021, 41(5): 491-495.
- [20] LI Z Y, CAI Z B, DING Y, et al. Characterization of graphene oxide/ZrO₂ composite coatings deposited on zirconium alloy by micro-arc oxidation[J]. Applied Surface Science, 2019, 506: 144 928.
- [21] ZUO Y, LI T L, YU P H, et al. Effect of graphene oxide additive on tribocorrosion behavior of MAO coatings prepared on Ti-6Al-4V alloy[J]. Applied Surface Science, 2019, 480(30): 26-34.
- [22] WANG P, CAO W J, YANG B, et al. The effect of Sb₂O₃ on the properties of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2019, 16 (6): 2 273-2 282.
- [23] POJTANABUNTOENG T, KINSELLA B, EHSANI H, et al. Assessment of corrosion control by pH neutralisation in the presence of glycol at low temperature [J]. Corrosion Science, 2017, 126: 94-103.
- [24] 曾云,高欢,张玉林,等. 纯镁微弧氧化陶瓷层的耐蚀性能[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(S1): 125-129.
- [25] 宗琦,宋仁国,花天顺,等. 石墨烯对 7050 高强铝合金微弧氧化陶瓷膜层组织性能的影响[J]. 兵工学报, 2020, 41(6): 1 210-1 218.

(编辑:张正贺)