

AZ31 镁合金微弧氧化陶瓷层表面 $Mg(OH)_2$ 膜层的制备及耐蚀性

王志虎¹, 张菊梅², 白力静¹, 张国君¹

(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048; 2. 西安科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710054)

摘要: 采用不同浓度的NaOH溶液对AZ31镁合金微弧氧化(Micro-arc oxidation, MAO)陶瓷层进行水热处理, 研究了水热溶液浓度对MAO陶瓷层组织结构及耐蚀性能的影响, 探讨了水热成膜及膜层的腐蚀机理。研究表明: 水热处理过程中MAO陶瓷层表面的MgO部分溶解, 释放出的 Mg^{2+} 与水热溶液中的 OH^- 结合形成 $Mg(OH)_2$ 纳米片沉淀在陶瓷层表面及孔洞内。随着水热溶液中NaOH浓度的增加, 水热处理过程中形成的 $Mg(OH)_2$ 将MAO陶瓷层表面的孔洞及裂纹等固有缺陷闭合, 提高了膜层的致密性。电化学实验结果表明, MAO及水热复合处理所制备的 $Mg(OH)_2$ /MAO复合膜层比单一MAO陶瓷层具有更好的耐蚀性, 而且随着NaOH浓度的提高, $Mg(OH)_2$ /MAO复合膜层的耐蚀性增强; 浸泡实验结果表明 $Mg(OH)_2$ /MAO复合膜层能为镁合金基体提供长久的腐蚀防护保护能力。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 水热处理; 复合膜层; 耐蚀性

中图分类号: TG174; TG179 文献标识码: A

Mg(OH)₂ Film on Micro-arc Oxidation Ceramic Coating of AZ31 Magnesium Alloy: Preparation and Corrosion Resistance

WANG Zhihu¹, ZHANG Jumei², BAI Lijing¹, ZHANG Guojun¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: The micro-arc oxidation (MAO) ceramic coating on AZ31 magnesium alloy was treated by hydrothermal treatment in NaOH solution to study the effect of the concentration of NaOH solution on the microstructure and corrosion resistance of the obtained $Mg(OH)_2$ /MAO composite coating, the formation mechanism and the corrosion mechanism of the hydrothermal film was analysed at the same time. The results showed that MgO in the surface of MAO ceramic layer was partially dissolved during hydrothermal reaction. And the released Mg^{2+} was combined with OH^- in hydrothermal solution to form $Mg(OH)_2$ nanosheets which deposited on the surface of ceramic layer and inner wall of the pores. With increasing of NaOH concentration of the hydrothermal solution, more $Mg(OH)_2$ formed during hydrothermal reaction and sealed the inherent defects such as pores and cracks in the MAO ceramic layer, which improved the compactness of the coating. In addition, the electrochemical test results demonstrated that the $Mg(OH)_2$ /MAO composite coating prepared by MAO and hydrothermal treatment achieved better corrosion resistance than the single MAO ceramic layer, and the corrosion resistance of $Mg(OH)_2$ /MAO composite coating

收稿日期: 2019-08-14; 收到修改稿日期: 2019-10-29

基金项目: 国家自然科学基金(51701162); 陕西省教育厅重点实验室项目(17JS083)

National Natural Science Foundation of China (51701162); Key Laboratory Project of Shaanxi Education Department (17JS083)

作者简介: 王志虎(1978-), 男, 博士研究生, 高级工程师. E-mail: zhihu_wang@163.com

WANG Zhihu (1978-), male, PhD candidate, senior engineer. E-mail: zhihu_wang@163.com

通讯作者: 张国君, 教授. E-mail: zhangguojun@xaut.edu.cn

ZHANG Guojun, professor. E-mail: zhangguojun@xaut.edu.cn

increased with the increasing concentration of the hydrothermal solution. And the immersion test showed that $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MAO}$ composite coating could provide long-term corrosion protection for magnesium alloy.

Key words: magnesium alloy; micro-arc oxidation; hydrothermal treatment; composite coating; corrosion resistance

微弧氧化(Micro-arc oxidation, MAO)又称等离子体电解氧化(Plasma electrolytic oxidation, PEO),是由传统的阳极氧化发展而来的一种环境友好的表面处理技术^[1]。通过调整 MAO 电解液的组分^[2-6]和控制相应的电源模式及电参数^[7-12](如电压、电流密度、频率、占空比和氧化时间等),可在镁合金表面原位生成以 MgO 为主相、厚度可控且膜基结合良好的陶瓷层,隔绝镁合金基体与腐蚀介质直接接触,与基体相比,MAO 陶瓷层的腐蚀电流密度降低 2~3 个数量级,从而在一定程度上提高了基体镁合金的耐蚀性。但由于 MAO 过程中等离子体放电本质所决定的固有多微孔结构缺陷,同时 MAO 所形成的陶瓷层由多孔的外部疏松层和比较薄的内部致密层组成^[2,8,11,13];而且大量的研究表明^[14-16],镁合金经 MAO 所制备的陶瓷层表现为亲水特性。MAO 陶瓷层作为防腐涂层存在亲水性和致密性差两个不利因素,微孔及微裂纹成为腐蚀性介质的传输通道,增加腐蚀性介质接触镁合金基体的渗透机会,从而使镁基体发生腐蚀导致陶瓷层失效^[14-16]。因此,修复 MAO 涂层表面缺陷以获得复合膜层,对提高其抗腐蚀能力具有重要意义。

文献[17-21]报道,在镁合金表面制备的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜层可在一定程度上提高镁合金基体的耐蚀性。ZHU 等^[17]采用 5.66wt% 的 NaOH 溶液作为水热溶液,在 AZ31 镁合金表面制备了与基体结合良好的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜层,在 Hank's 溶液中浸泡实验结果表明 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜层可有效降低镁合金的腐蚀速率。WANG 等^[18]将挤压态 AZ31 镁合金浸入 120 °C 的碱性琥珀辛酯磺酸钠水溶液保温 4 h,镁合金表面形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜层存在有孔洞及团聚在一起的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子,该研究结果表明所制备的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜层在 37 °C 的 m-SBF 溶液中浸泡 24 h 后, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜层表面出现了大量的裂纹,但未出现明显的腐蚀坑,其腐蚀电流密度($4.40 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)与基体相比仍小一个数量级;而经 KH550 硅烷修饰后其腐蚀电流密度可低至 $2.04 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。JIN 等^[19]以去离子水作为水热溶液,采用 160 °C+(2~5) h 的水热处理工艺,在 AZ31 镁合金表面制备了超亲水的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜层,虽然文中未提及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜层的耐蚀性,但该膜层经硬脂酸溶液修饰后得到的超疏水膜层,其腐蚀电流密度与基体相比下降了约 2 个数量级,

而且在 3.5wt%NaCl 溶液中浸泡 10 d 后其腐蚀电流密度仍比基体低 1 个数量级左右,同时膜层的超疏水性具有良好的耐久性。

然而,在镁合金 MAO 陶瓷层表面制备 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜层却鲜有报道。LI 等^[22]对微弧氧化处理的 AZ31 镁合金在添加有 EDTA-2Na 的 NaOH 溶液中 80 °C 下浸泡 1 h,MAO 陶瓷层表面形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜层进一步提高了镁合金的耐蚀性,在 HBSS 溶液中复合膜层的腐蚀电流密度($5.69 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)与 MAO 陶瓷层相比降低了 1 个数量级,而腐蚀电位(-1.36 V)提高了 320 mV。

进一步提高 MAO 陶瓷层耐蚀性最简单、最有效的途径之一就是采取措施将 MAO 陶瓷层表面的微孔及裂纹等固有缺陷闭合。因此,本工作采用简单、环保且经济的水热处理法,以不同浓度的 NaOH 溶液作为水热处理溶液,对 MAO 处理后的 AZ31 镁合金进行水热处理,期望在 MAO 陶瓷层表面原位生长 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以封闭 MAO 陶瓷层表面的固有缺陷,达到提高镁合金耐蚀性的目的。同时研究 NaOH 溶液的浓度对 MAO 陶瓷层组织结构及耐蚀性能的影响,探讨水热成膜及膜层的腐蚀机理,为扩大镁合金的应用领域提供一定的理论基础。

1 实验方法

1.1 微弧氧化过程

将 $\Phi 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 规格的 AZ31 镁合金采用 280#、600#、1000#以及 1500#的 SiC 水砂纸依次打磨,在酒精溶液中超声清洗 5 min,之后用吹风机将样品吹干备用。使用西安理工大学开发的动态阻抗自适应非对称双极性脉冲电源 MAO120EHD-III 对预处理的 AZ31 镁合金试样进行 MAO 处理。MAO 过程中以不锈钢作阴极、AZ31 镁合金为阳极,所用电解液为 20 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 10 g/L NaOH 和 5 g/L $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液;采用恒压双脉冲模式,正向脉冲电压为 400 V,负向脉冲电压为 90 V,频率为 600 Hz,占空比为 10%,氧化时间为 10 min。所得试样标记为 MAO。

1.2 水热处理过程

室温下,配置 0、0.2、0.5 和 2.0 mol/L 的 NaOH 水溶液,磁力搅拌 30 min 得到成分均匀的水热溶液;

将 MAO 试样置于体积为 25 mL 的高压反应釜内衬底部, 分别移取 10 mL 上述水热溶液将试样完全浸没; 随后将反应釜拧紧后放入电热恒温鼓风干燥箱, 以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 $125\text{ }^\circ\text{C}$, 并保温 18 h。水热处理结束后, 待反应釜随炉冷却至室温将试样取出, 用去离子水清洗多次后吹干。所得试样分别标记为 HT-0/MAO、HT-0.2/MAO、HT-0.5/MAO 和 HT-2.0/MAO。

1.3 膜层的结构及性能表征

采用 Aeris 台式 X 射线衍射仪(XRD)对不同膜层进行物相分析, 具体参数为: 线源为 Cu 靶 $K\alpha$ 线 ($\lambda=0.15416\text{ nm}$), 管电压为 40 kV, 管电流为 8 mA, 扫描速度为 $3.75\text{ }^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用 Merlin Compact 扫描电子显微镜和 Oxford Instruments 能谱分析仪对不同试样的表面形貌和化学成分进行表征。用 SDC-200 光学接触角测量仪测量 MAO 陶瓷层及 HT/MAO 复合膜层表面的静态接触角, 研究膜层的润湿性。采用 PARSTAT4000 型电化学工作站对膜层的耐蚀性进行评价, 测试过程中采用三电极测试体系, 其中待测试样为工作电极, 测试面积为 1 cm^2 , Pt 片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 所用腐蚀液为 3.5wt% NaCl 溶液; 将工作电极置于三电极体系中, 待开路电位稳定后先进行交流阻抗(EIS)的测量, 扫描范围为 $10^5\sim 10^{-1}\text{ Hz}$, 扫描方向由高频向低频, 交流信号振幅为 10 mV; 然后进行动电位极化曲线测试, 电位扫描范围 $-2.0\sim -1.0\text{ V}$, 扫描速率 $2\text{ mV}/\text{s}$ 。为表征膜层在腐蚀介质中能否为镁基体提供长久腐蚀防护保护能力, 对 MAO 及 HT-0.2/MAO 试样进行全浸泡实验, 在 3.5wt% NaCl 溶液浸泡 14 d 后采用 XRD 及 SEM 分析膜层的物相及形貌。

2 结果与讨论

2.1 膜层的相结构分析

AZ31 镁合金基体、MAO 及不同浓度 NaOH 溶液水热处理所得试样的 XRD 图谱如图 1 所示。在 AZ31 镁合金基体的衍射图谱中, 只检测到 Mg (JPCDS 35-0821)的衍射峰; 经 MAO 处理后, 在 $2\theta=42.80^\circ$ 、 62.07° 和 78.72° 出现 MgO (JPCDS: 45-0946)的衍射峰, 说明 AZ31 镁合金在碱性硅酸钠电解液中进行 MAO 处理形成 MgO 陶瓷层。水热处理后所得试样在 $2\theta=18.65^\circ$ 、 38.09° 、 51.26° 和 58.66° 出现了 $Mg(OH)_2$ (JPCDS 44-1482)的衍射峰; 采用 Jade6.0 软件计算了(200)晶面的 MgO 以及(001)晶面的 $Mg(OH)_2$ 的衍射峰与(100)晶面的 Mg 的衍射

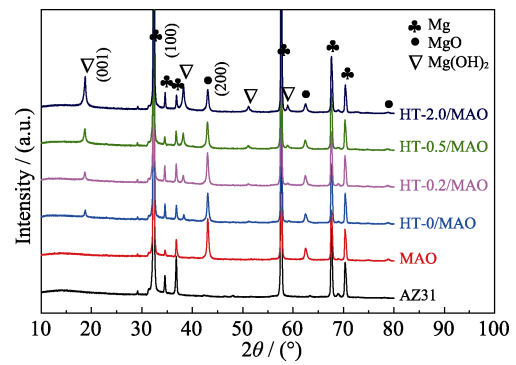


图1 AZ31、MAO 陶瓷层及 HT/MAO 复合膜层的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of AZ31 substrate, MAO coating and HT/MAO composite coating

峰的比值(相对强度)。结果表明, MgO 陶瓷层在不同浓度的 NaOH 溶液中进行水热处理时, 随着 NaOH 溶液浓度的增加, $MgO_{(200)}$ 的衍射峰相对强度由最初的 4.7%逐渐降低至 2.3%, 而水热产物 $Mg(OH)_{2(001)}$ 的衍射峰相对强度由 0.7%逐渐增加到 3.2%。以上结果说明 MAO 陶瓷层表面的部分 MgO 在高温高压条件下转变为 $Mg(OH)_2$, 而且水热溶液中 NaOH 浓度越高, 溶液中 OH^- 的含量越多; MAO 陶瓷层在高浓度的碱液中释放出更多的 Mg^{2+} 与碱液中的 OH^- 结合形成 $Mg(OH)_2$, 重新沉淀在 MAO 陶瓷层表面及孔洞内^[23]。

2.2 膜层的表面形貌及化学成分

图 2 是 AZ31 镁合金 MAO 陶瓷层以及采用不同浓度 NaOH 水热溶液处理后所得试样的表面形貌。由图 2(a)所示的 MAO 陶瓷层 SEM 照片可以看出陶瓷膜层表面存在有大量的形状不规则的微孔以及裂纹, 微孔直径大都不超过 $1\text{ }\mu\text{m}$, 孔内基本无附着物; 图 2(b)是 AZ31 镁合金 MAO 陶瓷层经纯水(无 NaOH)处理后所得膜层的 SEM 形貌, 水热处理过程中形成的 $Mg(OH)_2$ 纳米片原位生长在 MAO 陶瓷膜层表面的微孔内, 将陶瓷层表面大部分的孔洞及裂纹缺陷闭合; 图 2(c~e)分别是 AZ31 镁合金 MAO 陶瓷层经 0.2、0.5 和 2.0 mol/L NaOH 溶液处理后所得膜层的 SEM 形貌。随着水热溶液中 NaOH 浓度的增加, 水热处理过程中形成的 $Mg(OH)_2$ 将 MAO 陶瓷层表面的孔洞及裂纹等固有缺陷逐渐完全闭合, 膜层的致密性得以提高, 且 $Mg(OH)_2$ 六边形纳米片的厚度逐渐增加; 在 2.0 mol/L NaOH 溶液处理后所得 $Mg(OH)_2$ 片的厚度明显增加, 几乎已经失去了原先的六边形形状, 呈砖块状紧密地堆积在 MAO 陶瓷层表面, 如图 2(f)所示。

对图 2(a)MAO 陶瓷膜层表面点 A 及图 2(f) HT-2.0/MAO 膜层表面点 B 两个位置进行能谱分析, 结果如图 3 所示。由图 3(a)可以看出 MAO 陶瓷

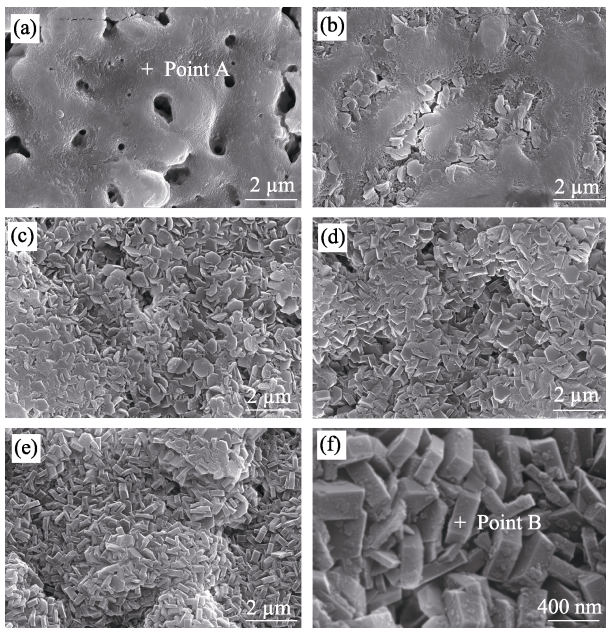


图 2 MAO 陶瓷层和 HT/MAO 复合膜层的表面形貌
Fig. 2 Surface morphologies of MAO coating and HT/MAO composite coating
(a) MAO; (b) HT-0/MAO; (c) HT-0.2/MAO; (d) HT-0.5/MAO; (e) HT-2.0/MAO; (f) HT-2.0/MAO in high magnification

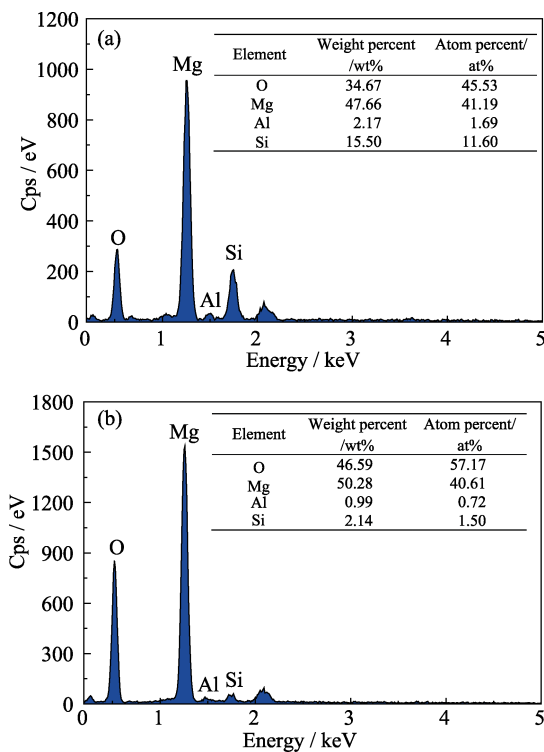


图 3 (a) MAO 及(b) HT-2.0/MAO 膜层 EDS 能谱及元素含量
Fig. 3 EDS spectra and element contents of (a) MAO and (b) HT-2.0/MAO

层的成分是由 O、Mg、Al 和 Si 四种元素组成, 其中 Mg 和 Al 来自 AZ31 镁合金基体, 而 O 和 Si 元素来源于电解液, 说明电解液中的成分参与了陶瓷层的成膜过程; 而 HT-2.0/MAO 复合膜层表面的成分

主要是 O 和 Mg 元素, 如图 3(b)所示, 少量的 Al 和 Si 来自 $Mg(OH)_2$ 膜层下方的陶瓷层, 主要原因可能是能谱测试时 X 射线穿透复合膜层表面的 $Mg(OH)_2$ 膜层到达 MAO 陶瓷层所致。但 MAO 试样的 XRD 测试结果中并未发现 Si 以及 Al 的物相。

2.3 膜层的润湿性表征

图 4 是 AZ31 镁合金 MAO 陶瓷层以及采用不同浓度 NaOH 水热溶液处理后所得试样表面的静态接触角照片。由图可知, MAO 陶瓷膜层表面的静态接触角 $CA=33.90^\circ$, 具有亲水特性, 这与文献[14-16]报道的一致; 经不同浓度的 NaOH 溶液处理后 MAO 陶瓷层表面形成了 $Mg(OH)_2$, 其复合膜层表面的静态接触角明显减小, 具有更加亲水甚至超亲水的特性。JIN 等^[19]采用水热处理方法在 AZ31B 镁合金表面制备了超亲水的 $Mg(OH)_2$ 膜层, 其静态接触角 $CA \leq 8^\circ$, 可以认为片状 $Mg(OH)_2$ 表面含有大量的羟基(OH⁻离子)使得膜层具有超亲水特性。

2.4 膜层的耐蚀性表征

图 5 为 AZ31 镁合金基体、MAO 陶瓷层、HT-0.2/MAO 和 HT-2.0/MAO 试样在 3.5wt% NaCl 溶液中的动电位极化曲线。对图中四条曲线使用 Cview2.0 数据分析软件进行拟合, 可得到各试样的腐蚀电流密度 I_{corr} 、腐蚀电位 E_{corr} 以及 Tafel 常数 β_a (阳极斜率)和 β_c (阴极斜率), 而极化电阻 R_p 可采用式(1)所示的 Stein-Geary 方程^[24-25]计算得到, 腐蚀速率 C_R 可采用式(2)^[6]计算得到, 各参数的具体数据见表 1。

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

$$C_R (\text{mm/a}) = 22.85 \times I_{corr} (\text{mA/cm}^2) \quad (2)$$

由表 1 中的数据可知, AZ31 镁合金基体具有最大的 I_{corr} ($2.23 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$), 最小的 E_{corr} (-1.460 V) 和最小的 R_p ($3.211 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$), 故 AZ31 镁合金具有较差的耐蚀性, 其 C_R 为 $0.5105 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 。AZ31 镁合金经 MAO 处理后, I_{corr} 为 $5.30 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 与基体相比降低超过 2 个数量级, 而 E_{corr} 正移至 -1.383 V , 提高了 77 mV, 同时 R_p 提高了约 3 个数量级, 达到 $1.481 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这些数据说明 MAO 处理能够提高镁合金的耐蚀性, 其 C_R 为 $0.00121 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$, 与基体相比下降超过 3 个数量级。对于 HT-0.2/MAO 和 HT-2.0/MAO 试样, 腐蚀电流密度 I_{corr} 与 MAO 陶瓷层相比进一步降低, 极化电阻 R_p 提高 2~3 倍, 腐蚀电位 E_{corr} 相差不大, 说明 MAO 陶瓷层经 NaOH 溶液处理, 表面形成 $Mg(OH)_2$, 具有一定的封孔效应, 能够进一步提高 MAO 陶瓷层的耐蚀性, 而且随着

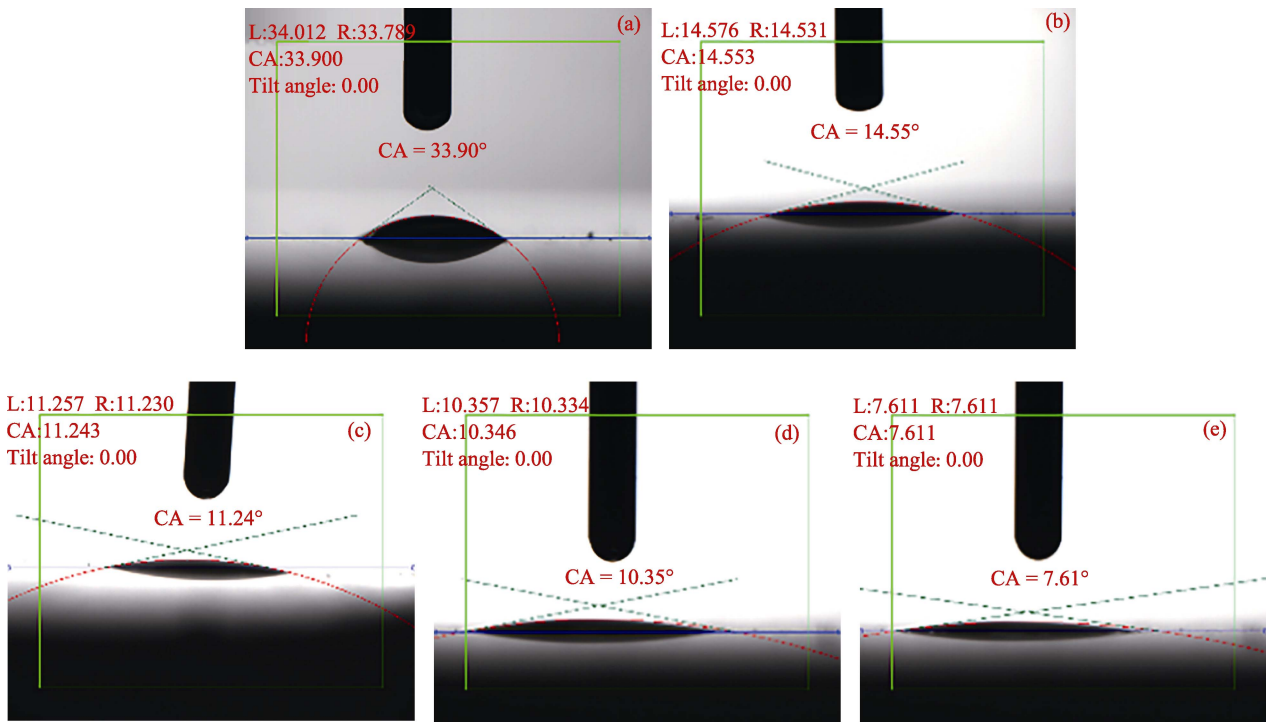


图 4 MAO 陶瓷层和 HT/MAO 复合膜层的静态接触角

Fig. 4 Static contact angles of MAO coating and HT/MAO composite coating (a)MAO; (b) HT-0/MAO; (c)HT-0.2/MAO; (d)HT-0.5/MAO; (e)HT-2.0/MAO

表 1 动电位极化曲线拟合参数

Table 1 Fitting parameters derived from the potentiodynamic polarization curves

Samples	E_{corr}/V	$I_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	β_a/V	β_c/V	$R_p/(k\Omega \cdot cm^2)$	$C_R/(mm \cdot a^{-1})$
Bare AZ31	-1.460	22.34	0.284	0.395	3.211	510.5×10^{-3}
MAO	-1.383	0.0530	1.340	0.209	1.481×10^3	1.211×10^{-3}
HT-0.2/MAO	-1.376	0.0345	0.938	0.409	3.585×10^3	0.788×10^{-3}
HT-2.0/MAO	-1.350	0.0187	1.226	0.208	4.129×10^3	0.427×10^{-3}

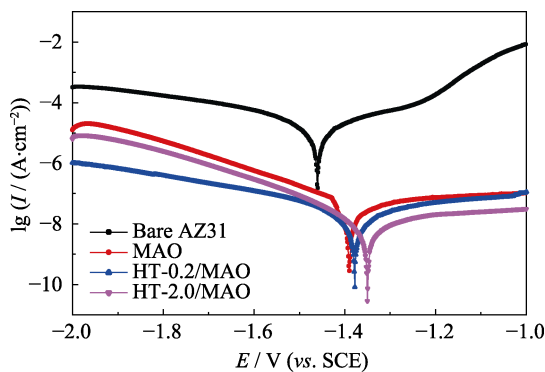


图 5 AZ31 基体、MAO、HT-0.2/MAO 及 HT-2.0/MAO 的动电位极化曲线

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of AZ31 substrate, MAO, HT-0.2/MAO and HT-2.0/MAO

水热处理溶液中 NaOH 浓度的增加, 形成的 Mg(OH)₂ 量越多, 对 MAO 陶瓷层的封孔效果越好, 耐蚀性就越好。但总体来说, 具有亲水特性的 Mg(OH)₂ 在含有 Cl⁻ 的溶液中易溶解^[26], 故对耐蚀

性的提高幅度不太明显。

为进一步研究膜层的腐蚀行为, 将 MAO 陶瓷层、HT-0.2/MAO 和 HT-2.0/MAO 试样在 3.5wt% NaCl 溶液中浸泡 60 min 后, 待开路电位稳定后进行 EIS 测试, 得到的 EIS 数据采用 ZSimpWin 3.50 软件并使用适当的等效电路图进行拟合与分析。为便于比较, 未表面处理的 AZ31 镁合金也进行了 EIS 测试。图 6(a)和 6(b)分别是 AZ31 基体和三种膜层的 Nyquist 图, 而图 6(c)是 AZ31 镁合金及三种膜层试样的 Bode 图, 图中的分散点为不同膜层的 EIS 测试数据, 而实线为采用图 6(d)和 6(e)所示的等效电路图拟合后的曲线。在等效电路图中, CPE_{out} 和 R_{out} 分别表示膜层表面疏松层的电容与电阻, CPE_{inn} 和 R_{inn} 表示膜层内部致密层的电容与电阻, 而膜层的总电阻 $R_{total}=R_{out}+R_{inn}$ ^[6]。一般来说, Nyquist 图中容抗弧的半径越大, 试样的腐蚀速率就越小, 说明试样的耐腐蚀性能越好^[27]; 而在 Bode 图中, 低频区($f < 10$ Hz)

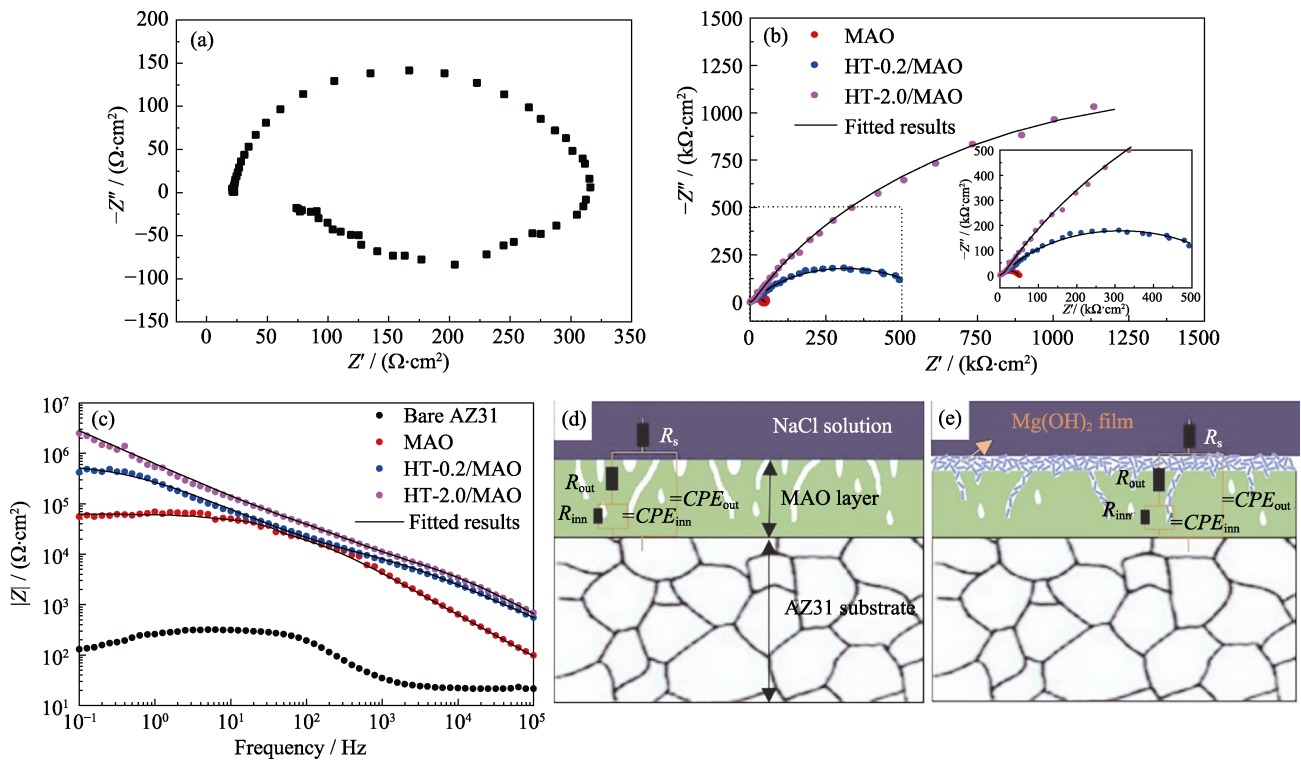


图 6 AZ31 和带有不同膜层试样的 Nyquist 图、Bode 图以及等效电路图

Fig. 6 Nyquist and Bode plots of bare AZ31 and coated samples as well as equivalent circuit
(a) Nyquist plots of bare AZ31; (b) Nyquist plots of coated samples; (c) Bode plots of all samples;
(d-e) physical model and equivalent circuit for coated samples

时的阻抗模量 $|Z|$ 值越大,其耐蚀性能越好^[27-28]。由图 6(a)所示 AZ31 镁合金的 Nyquist 图可知,未进行表面处理的 AZ31 镁合金具有非常小的容抗弧半径,而由图 6(b)所示 Nyquist 图以及局部区域的放大图(内插图)可知,带有膜层试样的容抗弧半径远大于未进行表面处理的 AZ31 镁合金的容抗弧半径,说明微弧氧化处理以及水热复合处理(MAO+HT)能够提高镁合金的耐蚀性。然而,MAO 陶瓷层仍具有相对较小的容抗弧半径,MAO 陶瓷层经不同浓度 NaOH 水热处理后所得 $Mg(OH)_2/MAO$ 复合膜层的容抗弧半径明显大于 MAO 陶瓷层的容抗弧半径,尤其是 HT-2.0/MAO 试样的容抗弧半径远远大于 HT-0.2/MAO 和 MAO 的容抗弧半径。而从图 6(c)所示的 Bode 图中可直观看出带有膜层试样的耐蚀性高于未进行表面处理的 AZ31 镁合金的耐蚀性,而且 HT-0.2/MAO 和 HT-2.0/MAO 试样的耐蚀性高于 MAO 的耐蚀性,在频率为 $10^{-1} \sim 10^1$ Hz 的低频区以及 $10^3 \sim 10^5$ Hz 的高频区所对应的阻抗模量 $|Z|$ 均大于 MAO 的阻抗模量 $|Z|$,尤其是 HT-2.0/MAO 试样在低频区的阻抗模量 $|Z|_{f=0.1 \text{ Hz}}$ 达到 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上,与陶瓷层在低频区的阻抗模量 $|Z|_{f=0.1 \text{ Hz}} = 5.56 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 相比提高了接近 2 个数量级。

采用图 6(d-e)所示的等效电路图对所得三种膜

层的 EIS 数据拟合后,三种膜层的 R_{out} 、 R_{inn} 以及 R_{total} 值的柱状图如图 7 所示。由图 7 可知,三种膜层表面疏松层的 R_{out} 值差别不大,均为 $\sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$;然而,MAO 陶瓷层经过水热处理所得膜层的内部致密层的 R_{inn} 值明显增加,其原因是水热处理过程中原位生长的 $Mg(OH)_2$ 将 MAO 陶瓷层表面的孔洞闭合,导致致密层的厚度显著增加从而使复合处理后膜层的 R_{inn} 值明显增加,尤其是 HT-2.0/MAO 试样的 R_{inn} 值与 MAO 陶瓷层相比,提高了接近 2 个数量级。以上结果说明 HT/MAO 试样具有更大的容抗弧半径,在低频区($f=0.1$ Hz)具有更高的阻抗模量 $|Z|$,而且复合膜层具有更大的 R_{total} 值,故 HT/MAO 试样具有比单一 MAO 陶瓷层更好的耐蚀性。如前所述,虽然 HT-2.0/MAO 复合膜层表面具有更加亲水的特性,但复合膜层表面的 $Mg(OH)_2$ 非常致密,能够阻挡腐蚀性氯离子的侵入,故三种膜层的耐蚀性从高到低的顺序依次为 HT-2.0/MAO、HT-0.2/MAO 和 MAO。EIS 分析结果与图 5 所示的动电位极化曲线分析结果相吻合。

2.5 膜层的长期防护能力

图 8 为 MAO 及 HT-0.2/MAO 试样在 3.5wt% NaCl 溶液中浸泡前后的 XRD 图谱。由陶瓷层浸泡前后的 XRD 图谱可知,MAO 试样在 3.5wt% NaCl

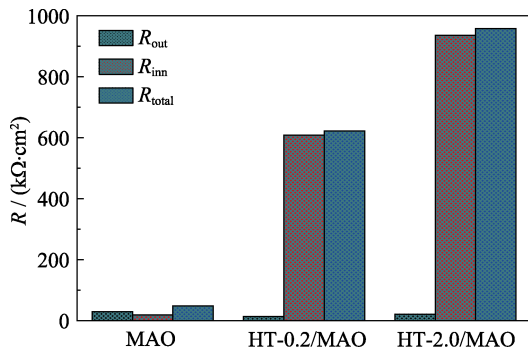
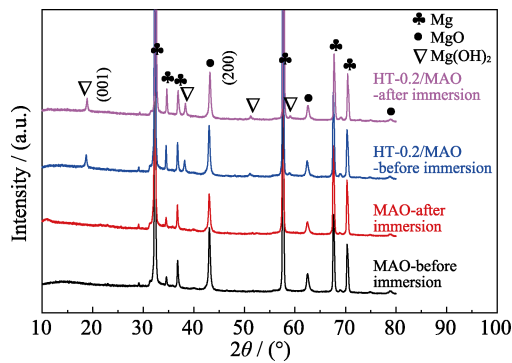
图 7 三种膜层的 R_{out} 、 R_{inn} 以及 R_{total} 值Fig. 7 R_{out} , R_{inn} and R_{total} values of three coatings

图 8 MAO 及 HT-0.2/MAO 试样在 3.5wt% NaCl 溶液中浸泡前后的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of MAO and HT-0.2/MAO before and after immersion in 3.5wt% NaCl solution

溶液中浸泡 14 d 后 $\text{MgO}_{(200)}$ 的衍射峰相对强度由最初的 4.7% 降低至 2.6%，说明陶瓷层在浸泡过程中发生腐蚀，导致表层的 MgO 陶瓷层部分溶解，但在 XRD 图谱中并未发现 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀物的衍射峰，其原因可能是浸泡过程中形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀物与溶液中的 Cl^- 反应形成易溶于水的 MgCl_2 ，也有可能是浸泡过程中形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀物含量所占比例过低，受限于 XRD 设备的测试范围导致无法检测出。而对于 HT-0.2/MAO 试样，其浸泡前后 XRD 图谱中的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 衍射峰的相对强度几乎未发生变化，说明在高温高压条件下 MAO 陶瓷层表面形成的水热产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 3.5wt% NaCl 溶液中具有良好的稳定性。

图 9 是 MAO 及 HT-0.2/MAO 试样在 3.5wt% NaCl 溶液中浸泡 14 d 后的 SEM 形貌。浸泡 14 d 后 MAO 陶瓷层表面布满了大量相互连通的裂纹，如图 9(a~b) 所示；与图 2(a) 所示的 MAO 陶瓷层原始形貌相比，裂纹数量更多，缝隙更宽，而且存在尺寸更大的孔，孔内也存在大量的裂纹。在 NaCl 溶液浸泡过程中，腐蚀性的 Cl^- 离子沿着孔洞及裂纹缺陷渗入到达陶瓷层与基体的界面处，使得膜基界面

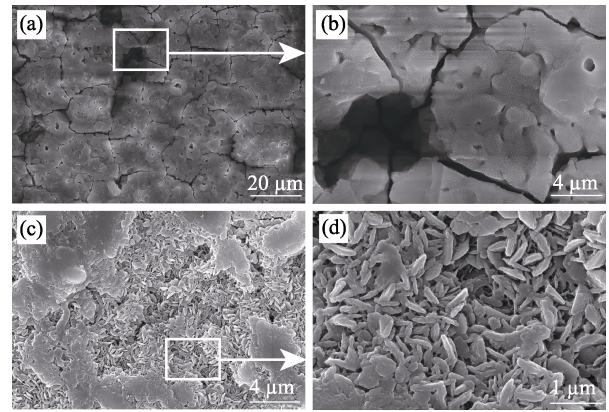


图 9 MAO 和 HT-0.2/MAO 试样在 3.5wt% NaCl 溶液中浸泡 14 d 后的表面形貌

Fig. 9 Surface morphologies of MAO and HT-0.2 /MAO after immersion in 3.5wt% NaCl solution for 14 d

(a-b) MAO; (c-d) HT-0.2/MAO

处的 Mg 基体因电极电位低发生较为严重的电偶腐蚀，形成的腐蚀产物带来的内应力导致 MAO 陶瓷层开裂^[29]。以上结果说明 MAO 陶瓷层在 3.5wt% NaCl 溶液中浸泡 14 d 后发生严重的腐蚀，基本已失去了对镁合金基体的保护作用，同时说明 MAO 陶瓷层不能为镁合金基体提供长久的腐蚀防护保护能力。而对于 HT-0.2/MAO 试样，在 3.5wt% NaCl 溶液中浸泡 14 d 后的表面形貌如图 9(c~d) 所示。与原始的 HT-0.2/MAO 试样表面形貌(图 2(c))相比，浸泡后试样的表面形貌基本未发生明显变化，只是在试样表面的局部区域出现少量的裂纹；同时在高倍 SEM 照片(图 9(d))中观察到水热处理过程中在 MAO 陶瓷层表面形成的六边形 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米片的形状发生了变化，大部分 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米片失去了棱角。但是经过 14 d 的浸泡后，HT-0.2/MAO 试样表面的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 仍紧密地覆盖在 MAO 陶瓷层表面， $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MAO}$ 复合膜层能够阻止腐蚀性 Cl^- 离子向膜层内部渗入。以上结果说明采用 NaOH 溶液对 MAO 处理后的镁合金进行水热处理所制备的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米片在浸泡过程中其表面只发生轻微的腐蚀，并未出现穿透性的孔洞以及大面积的裂纹，说明 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MAO}$ 复合膜层能够为镁合金基体提供长久的腐蚀防护保护能力。

3 结论

1) AZ31 镁合金 MAO 陶瓷层在不同浓度的 NaOH 溶液处理时存在水解过程，而水热溶液中的 OH^- 的存在可促进 MAO 陶瓷层表面的 MgO 加速溶解，释放出的 Mg^{2+} 与水热溶液中的 OH^- 结合形成

Mg(OH)₂ 重新沉淀在 MAO 陶瓷层表面及孔洞内;

2) 随着水热溶液中 NaOH 浓度的增加, 水热处理过程中形成的 Mg(OH)₂ 将 MAO 陶瓷层表面的孔洞及裂纹等固有缺陷闭合, 提高了膜层的致密性, 且 Mg(OH)₂ 形状由较薄的六边形纳米片转变为较厚的砖块状; 经不同浓度的 NaOH 溶液处理后所得到复合膜层表面的静态接触角明显减小, 具有更加亲水甚至超亲水的特性;

3) 电化学实验结果表明, MAO 及水热复合处理所制备的 Mg(OH)₂/MAO 复合膜层比单一 MAO 陶瓷层具有更好的耐蚀性; 浸泡实验结果表明, MAO 陶瓷层在 3.5wt% NaCl 溶液中浸泡 14 d 后发生严重的腐蚀, 而 Mg(OH)₂/MAO 复合膜层在浸泡过程中其表面只发生轻微的腐蚀, Mg(OH)₂ 纳米片仍紧密地覆盖在 MAO 陶瓷层表面, Mg(OH)₂/MAO 复合膜层能为镁合金基体提供长久的腐蚀防护保护能力。

参考文献:

- [1] SANKARE NARAYANAN T S N, PARK II S, LEE M H. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: prospects and challenges. *Prog. Mater. Sci.*, 2014, **60**: 1–71.
- [2] ZHAO J M, XIE X, ZHANG C. Effect of the graphene oxide additive on the corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coating of the AZ31 magnesium alloy. *Corros. Sci.*, 2017, **114**: 146–155.
- [3] ZHU Y Y, ZHANG S F, ZHAO R F, *et al.* Influences of Na₂SiO₃ and EDTA-ZnNa₂ concentration on properties of zinc-containing coatings on WE43 magnesium alloys. *Surf. Coat. Technol.*, 2018, **356**: 108–122.
- [4] LU X P, BLAWERT C, HUANG Y D, *et al.* Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles. *Electrochim. Acta*, 2016, **187**: 20–33.
- [5] TOORANI M, ALIOFKHAZRAEI M, SABOUR ROUHAGHDAM A. Microstructural, protective, inhibitory and semiconducting properties of PEO coatings containing CeO₂ nanoparticles formed on AZ31 Mg alloy. *Surf. Coat. Technol.*, 2018, **352**: 561–580.
- [6] BORDBAR-KHIABANI A, YARMAND B, MOZAFARI M. Enhanced corrosion resistance and *in-vitro* biodegradation of plasma electrolytic oxidation coatings prepared on AZ91 Mg alloy using ZnO nanoparticles-incorporated electrolyte. *Surf. Coat. Technol.*, 2019, **360**: 153–171.
- [7] BAI L J, DONG B X, CHEN G T, *et al.* Effect of positive pulse voltage on color value and corrosion property of magnesium alloy black micro-arc oxidation ceramic coating. *Surf. Coat. Technol.*, 2019, **374**: 402–408.
- [8] EZHILSELVI V, NITHIN J, BALARAJU J N, *et al.* The influence of current density on the morphology and corrosion properties of MAO coatings on AZ31B magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.*, 2016, **288**: 221–229.
- [9] LYU G H, CHEN H, GU W C, *et al.* Effects of current frequency on the structural characteristics and corrosion property of ceramic coatings formed on magnesium alloy by PEO technology. *J. Mater. Process. Tech.*, 2008, **208(1/2/3)**: 9–13.
- [10] ZOU B, LÜ G H, ZHANG G L, *et al.* Effect of current frequency on properties of coating formed by microarc oxidation on AZ91D magnesium alloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2015, **25(5)**: 1500–1505.
- [11] CHANG L R, CAO F H, CAI J S, *et al.* Influence of electric parameters on MAO of AZ91D magnesium alloy using alternative square-wave power source. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2011, **21(2)**: 307–316.
- [12] GU Y H, BANDOPADHYAY S, CHEN C F, *et al.* Effect of oxidation time on the corrosion behavior of micro-arc oxidation produced AZ31 magnesium alloys in simulated body fluid. *J. Alloys Compd.*, 2012, **543**: 109–117.
- [13] GNEDENKOV S V, SINEBRYUKHOV S L, MASHTALYAR D V, *et al.* Composite coatings formed on the PEO-layers with the use of solutions of tetrafluoroethylene telomers. *Surf. Coat. Technol.*, 2018, **346**: 53–62.
- [14] LUO D, LIU Y, YIN X M, *et al.* Corrosion inhibition of hydrophobic coatings fabricated by micro-arc oxidation on an extruded Mg-5Sn-1Zn alloy substrate. *J. Alloys Compd.*, 2018, **731**: 731–738.
- [15] CUI L Y, LIU H P, ZHANG W L, *et al.* Corrosion resistance of a superhydrophobic micro-arc oxidation coating on Mg-4Li-1Ca alloy. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2017, **33(11)**: 1263–1271.
- [16] QIU Z Z, SUN J, WANG R, *et al.* Magnet-induced fabrication of a superhydrophobic surface on ZK60 magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.*, 2016, **286**: 246–250.
- [17] ZHU Y Y, WU G M, ZHANG Y H, *et al.* Growth and characterization of Mg(OH)₂ film on magnesium alloy AZ31. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257(14)**: 6129–6137.
- [18] WANG C M, SHEN J, ZHANG X K, *et al.* *In vitro* degradation and cytocompatibility of a silane/Mg(OH)₂ composite coating on AZ31 alloy by spin coating. *J. Alloys Compd.*, 2017, **714**: 186–193.
- [19] JIN Q, TIAN G Y, LI J X, *et al.* The study on corrosion resistance of superhydrophobic magnesium hydroxide coating on AZ31B magnesium alloy. *Colloid. Surface A*, 2019, **577**: 8–16.
- [20] JEONG H, YOO Y. Synthesis and characterization of thin films on magnesium alloy using a hydrothermal method. *Surf. Coat. Technol.*, 2015, **284**: 26–30.
- [21] ZHU Y Y, ZHAO Q, ZHANG Y H, *et al.* Hydrothermal synthesis of protective coating on magnesium alloy using de-ionized water. *Surf. Coat. Technol.*, 2012, **206(11/12)**: 2961–2966.
- [22] LI C Y, FAN X L, ZENG R C, *et al.* Corrosion resistance of *in-situ* growth of nano-sized Mg(OH)₂ on micro-arc oxidized magnesium alloy AZ31—influence of EDTA. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2019, **35(6)**: 1088–1098.
- [23] AMARAL L F, OLIVEIRA I R, BONADIA P, *et al.* Chelants to inhibit magnesia (MgO) hydration. *Ceram. Int.*, 2011, **37(5)**: 1537–1542.
- [24] DUAN H P, DU K Q, YAN C W, *et al.* Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D. *Electrochim. Acta*, 2006, **51(14)**: 2898–2908.
- [25] CUI L Y, ZENG R C, GUAN S K, *et al.* Degradation mechanism of micro-arc oxidation coatings on biodegradable Mg-Ca alloys: the influence of porosity. *J. Alloys Compd.*, 2017, **695**: 2464–2476.
- [26] FENG J, CHEN Y, LIU X H, *et al.* *In-situ* hydrothermal crystallization Mg(OH)₂ films on magnesium alloy AZ91 and their corrosion resistance properties. *Mater. Chem. Phys.*, 2013, **143(1)**: 322–329.
- [27] ZHANG G, WU L, TANG A T, *et al.* Active corrosion protection by a smart coating based on a MgAl-layered double hydroxide on a cerium-modified plasma electrolytic oxidation coating on Mg alloy AZ31. *Corros. Sci.*, 2018, **139**: 370–382.
- [28] LIU Y, YIN X M, ZHANG J J, *et al.* A electro-deposition process for fabrication of biomimetic super-hydrophobic surface and its corrosion resistance on magnesium alloy. *Electrochim. Acta*, 2014, **125**: 395–403.
- [29] ZHANG G, WU L, TANG A T, *et al.* A novel approach to fabricate protective layered double hydroxide films on the surface of anodized Mg-Al alloy. *Adv. Mater. Interfaces*, 2017, **4(12)**: 1700163.