

电解液组分对镁合金微弧氧化成膜及膜层耐蚀性的影响

王占营, 马颖, 安守静, 王晟, 安凌云

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 基于单纯形重心设计改变 Na_2SiO_3 、 NaOH 、 KF 和 NaAlO_2 4 种组分的搭配, 在 AZ91D 镁合金上进行微弧氧化处理, 研究了电解液配方对膜层成膜及耐蚀性能的影响。结果表明, 所得到的回归方程非常显著, 预测精度高。帕累托分析显示, 4 种电解质均对膜层耐蚀性影响显著。通过响应面分析可知, 增大主盐 Na_2SiO_3 或者 NaAlO_2 的浓度可以显著提高膜层的耐蚀性。但二者复合却不利于耐蚀性的提高。主盐对于提高膜层成膜性及耐蚀性至关重要。当电解液中无主盐时, 膜层的成膜性及耐蚀性都很差。当电解液中含有主盐时, 适当增加 NaOH 与 KF 的浓度, 膜层耐蚀性提高。通过 Pearson 相关分析可知, 膜层耐蚀性主要受致密度及孔隙率的影响, 同时也受膜厚、物相等其他特征参量的影响。而电解液各组分通过影响上述微观结构特征参量从而影响膜层性能。

关键词: AZ91D 镁合金; 微弧氧化; 电解液; 成膜性; 回归分析

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)08-3057-13

镁合金作为工业上使用的最轻的金属结构材料, 具有密度小, 生物相容性好, 比强度高等优点^[1, 2], 在建筑、航天、3C 产品等领域应用优势明显^[3, 4]。然而, 由于镁的标准电极电位只有 -2.37 V , 导致其耐蚀性能较差^[5], 这就使得它的广泛应用受到了限制。微弧氧化作为一种新型的表面处理技术^[6, 7], 是基于阳极氧化发展而来, 它通过一系列复杂的化学电化学反应, 在金属基体表面原位生成一层结合力强、硬度高、耐蚀耐磨的陶瓷质氧化膜^[8, 9]。

微弧氧化膜层主要受电解液、电参数、时间等因素的影响^[10-14]。电解液不仅会影响膜层的厚度、孔的大小和分布, 还会影响膜层的物相组成^[15, 16]。因此, 研究电解液组分对膜层性能的影响是十分必要的。目前, 对电解液体系的研究主要集中在磷酸盐^[16, 17], 硅酸盐^[12, 15, 18, 19], 铝酸盐^[10, 11, 20]及复合电解液体系^[21, 22]。由此可知, 电解液配方试验是多因素试验, 通过合理地设计试验, 可以在保证达到试验目的的同时减少试验次数, 以减少试验成本。然而, 针对于这些电解液体系的研究, 大多只是在某一种电解液体系下, 研究某一组分对膜层的影响, 少有同时对电解液各成分对膜层耐蚀性影响的综合研究^[23, 24]。本研究通过单纯形重心设计试验, 改变 Na_2SiO_3 、 NaOH 、 KF 和 NaAlO_2

4 种组分的浓度配比, 在 AZ91D 镁合金基体上制备微弧氧化膜, 借助于回归方程及响应面分析, 通过形貌观察、物相表征及耐蚀性相关分析, 探究电解液各组分对膜层性能的影响。

1 实验

1.1 材料与工艺参数

试验所用材料为铸造 AZ91D 镁合金, 用线切割的方法加工成 $20\text{ mm}\times 30\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的块状小试样。试验进行前先将试样用 150#、400#、800# 防水砂纸依次打磨, 并用去离子水清洗, 最后用丙酮超声清洗后用热风吹干以备用。实验设备为自主研发的微弧氧化电源, 采用恒压模式, 电压为 400 V , 处理时间为 12 min 。各电解质的浓度分别为: Na_2SiO_3 $0\sim 45\text{ g/L}$ 、 NaOH $0\sim 15\text{ g/L}$ 、 KF $0\sim 45\text{ g/L}$ 、 NaAlO_2 $0\sim 12\text{ g/L}$ 。

1.2 微弧氧化膜层的成膜性

通过肉眼观察所得微弧氧化膜层的宏观形貌, 判断所得膜层的表面质量, 以此评价某个电解液配方所得膜层的合格程度。针对本试验中所制得试样的表现质量, 将成膜性分为以下 4 级: 成膜性为 1 表示膜层表面质量很好, 光滑且平整; 0.8 表示成膜性次之; 0.5 表示膜层略微粗糙, 表面质量一般; 0 即膜层非常粗

收稿日期: 2021-08-31

基金项目: 甘肃省创新研究群体计划 (1111RJDA011)

作者简介: 王占营, 男, 1990 年生, 博士生, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: 15193195979@163.com

糙，存在“沟壑”状特征，或试样表面肉眼观察不到有明显的膜层。当成膜性 ≤ 0.5 时，其对应的电化学耐蚀性数据均按基体处理。

1.3 检测方法

膜层的物相组成选用日本理学 (Rigaku) D/Max-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD) 来进行检测，其中扫描时采用铜靶， $K\alpha$ 射线，扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$ ，扫描步长为 0.02° 。膜层的表截面形貌及元素分布通过 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 及附带的能谱仪 (EDS) 来检测。在 CHI660C 型电化学工作站上进行极化曲线 (Tafel) 及交流阻抗谱 (EIS) 的测试，以表征膜层的耐蚀性。基于三电极体系，其中试样、饱和甘汞电极和铂电极分别作为工作电极、参比电极和辅助电极。试样表面裸露约 1 cm^2 左右的区域，在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 30 min 后开始测试，其中极化曲线的扫描参数为电位 $-1.8 \sim -1.2\text{ V}$ ，扫描速率 10 mV/s 。交流阻抗谱测试所选取的时间点为 0.5、1、3、6、12、24、36、48、60、72 h。初始电位选择开路电位，频率范围为 $10^5 \sim 10^2\text{ Hz}$ ，静置时间 2 s。

1.4 实验方法

实验采用单纯形重心设计方法，将试验点安排在单纯形的重心上，如图 1 所示。通过一些不同配比的试验，得到微弧氧化膜层耐蚀性与成分之间的回归方程，并进一步探讨各电解液组分与微弧氧化膜层结构与性能之间的内在规律。

本实验中，以电解质 Na_2SiO_3 (x_1)、 NaOH (x_2)、 KF (x_3) 以及 NaAlO_2 (x_4) 作为自变量，以腐蚀电流密度 (y_1) 作为考察指标。4 组分的单纯形重心实验设计共包含 $2^4 - 1$ 个试验点，即 C_4^1 个 $(1, 0, 0, 0)$ (Vertex)， C_4^2 个 $(1/2, 1/2, 0, 0)$ (Cent Edge)， C_4^3 个 $(1/3, 1/3, 1/3, 0)$ (Trip Blend)，及 C_4^4 个 $(1/4, 1/4, 1/4, 1/4)$ (Center)。

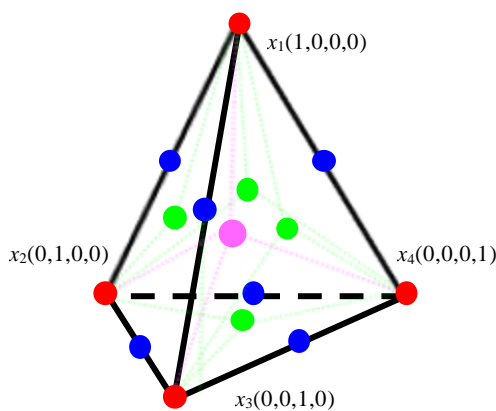


图 1 单纯形重心设计法的试验点

Fig.1 Test points of simplex-centroid mixture design

1.5 回归分析

对于本实验的 4 组分无其他约束的单纯形重心设计，规范变量 z_j 就等于自然变量 x_j ，所以自然变量 x_j 与试验指标 \hat{y} 之间的回归模型为^[25]：

$$\hat{y} = \sum_{j=1}^4 b_j x_j + \sum_{k<j} b_{kj} x_k x_j + \sum_{l<k<j} b_{lkj} x_l x_k x_j + b_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4 \quad (1)$$

其中回归系数的计算公式为：

$$\begin{cases} b_j = y_j \\ b_{kj} = 4y_{kj} - 2(y_k + y_j) \\ b_{lkj} = 27y_{lkj} - 12(y_{lk} + y_{lj} + y_{kj}) + 3(y_l + y_k + y_j) \\ b_{1234} = 256y_{1234} - 4\sum_{j=1}^4 y_j + 32\sum_{k<j} y_{kj} - 108\sum_{l<k<j} y_{lkj} \end{cases} \quad (l < k < j) \quad (2)$$

根据式(1)和式(2)建立腐蚀电流密度关于各电解质的回归方程。然后通过方差分析、回归诊断及帕累托分析对回归方程及系数进行分析。

2 结果与讨论

2.1 回归方程的建立与分析

根据 4 组分单纯形重心设计表所得实验设计及结果如下表 1 所示。最终建立的指标腐蚀电流密度 (y_1) 关于因素 (Na_2SiO_3 (x_1)、 NaOH (x_2)、 KF (x_3) 以及 NaAlO_2 (x_4)) 的回归方程如下所示：

$$\begin{aligned} \ln(y_1) = & -0.310x_1 - 0.778x_2 - 0.259x_3 - 1.059x_4 - 0.021x_1x_2 \\ & - 0.005x_1x_3 + 0.013x_1x_4 - 0.062x_2x_4 - 0.024x_3x_4 \\ & + 0.011x_1x_2x_4 + 0.003x_1x_3x_4 - 0.007x_2x_3x_4 \\ & + 0.001x_1x_2x_3x_4 \end{aligned} \quad (3)$$

2.1.1 回归方程的显著性分析

通过方差分析 (ANOVA)，对回归方程及其系数进行显著性检验，其中当 $P\text{-value} < 0.01$ ，则认为非常显著 (**)；当 $0.01 < P\text{-value} < 0.05$ ，则认为显著 (*)；当 $P\text{-value} > 0.05$ 时，则不显著。本实验的方差分析结果如表 2 所示。据表中数据可知方程的 $P\text{-value}$ 值小于 0.01，4 种电解质的 $P\text{-value}$ 值也都小于 0.01，因此所得回归方程非常显著，这表明回归方程在本次所研究的试验点上与实验结果拟合得较好。

2.1.2 回归诊断

通过式 (3) 可以拟合得到不同电解液方案下的预测值，对预测值与实际值之间的残差进行分析。图 2 所示为预测值与实际值的对比图，可以看出两者数值差距很小。通过式 (4) 进一步计算二者之间的相对误

表 1 单纯形重心设计试验方案及结果

Table 1 Experimental scheme and responses obtained based on simplex-centroid design

No.	Space Point Type	Code values				Responses	
		x_1	x_2	x_3	x_4	Formability	$J_{\text{corr}}/\times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$
1#	Vertex	45	0	0	0	1	7.597
2#	Vertex	0	15	0	0	0	93.8
3#	Vertex	0	0	45	0	0	93.8
4#	Vertex	0	0	0	12	0.8	30.27
5#	Cent Edge	22.5	7.5	0	0	1	1.336
6#	Cent Edge	22.5	0	22.5	0	0.8	2.958
7#	Cent Edge	22.5	0	0	6	0.5	93.8
8#	Cent Edge	0	7.5	22.5	0	0	93.8
9#	Cent Edge	0	7.5	0	6	1	3.069
10#	Cent Edge	0	0	22.5	6	0.8	2.072
11#	Trip Blend	15	5	15	0	1	0.708
12#	Trip Blend	15	5	0	4	0.5	93.8
13#	Trip Blend	15	0	15	4	0	93.8
14#	Trip Blend	0	5	15	4	1	0.544
15#	Center	11.25	3.75	11.25	3	0.5	93.8

表 2 方差分析表

Table 2 Correlation indices of ANOVA

Source	Sum of square	df	Mean square	F value	P-value Prob > F
Model	2785.07	13	214.236	201.16	0.005
x_1 - Na_2SiO_3	196.42	1	196.419	184.43	0.005
x_2 -NaOH	164.12	1	164.116	154.1	0.006
x_3 -KF	164.12	1	164.116	154.1	0.006
x_4 - NaAlO_2	161.47	1	161.467	151.61	0.007
x_1x_2	9.68	1	9.681	9.09	0.095
x_1x_3	5.85	1	5.849	5.49	0.144
x_1x_4	2.05	1	2.053	1.93	0.299
x_2x_4	5.41	1	5.415	5.08	0.153
x_3x_4	7.04	1	7.041	6.61	0.124
$x_1x_2x_4$	6.60	1	6.605	6.2	0.13
$x_1x_3x_4$	5.90	1	5.905	5.54	0.143
$x_2x_3x_4$	2.93	1	2.925	2.75	0.239
$x_1x_2x_3x_4$	1.95	1	1.954	1.84	0.308
Error	2.13	2	1.065		
Cor total	2787.20	15			

Note: f -degree of freedom, F -mean square of the model and regression coefficients divided by mean square of error

差，计算结果显示：腐蚀电流密度除 11#方案相对误差为 7.43%外，其余方案的相对误差的绝对值均小于 5%。

$$\text{相对误差} = \frac{(\text{预测值} - \text{实测值})}{\text{实测值}} \times 100\% \quad (4)$$

R^2 为决定系数，用于表征所得到的回归方程与实验结果的拟合程度。腐蚀电流密度修正后的决定系数为 0.9943，也即对于指标腐蚀电流密度，其对应 99.43% 的变化可以由拟合得到的回归方程解释^[26,27]。综上所述可以看出，所求回归方程的预

测精度高，方程拟合得到的数值高度接近实验真实值。

2.1.3 主要影响因素分析

帕累托分析主要用于衡量各因素对指标的权重，可以确定各因素的量值和重要性，从而鉴别出那些对指标具有显著影响的因素，筛选出不那么重要的因素。对式 (3) 中的偏回归系数 b_i 进行标准化处理，即可得到标准化回归系数 B_i 。进而通过式 (5) 可以计算出各因素对于腐蚀电流密度的影响程度。其中 P_i 为每项对于指标腐蚀电流密度的百分比影响度， B_i 是每项的标准化回归系数^[23]。

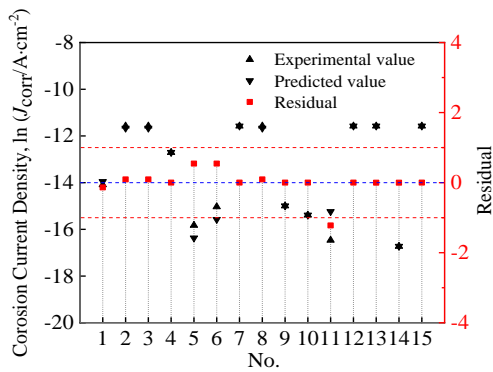


图 2 预测值与实验值的残差

Fig.2 Residual between predicted values and experimental values

$$P_i = \frac{B_i^2}{\sum B_i^2} \times 100\% \quad (i \neq 0) \quad (5)$$

各因素对膜层指标的帕累托图如图 3 所示。从图中可以看出，4 种电解质的 P 值均较大，其合计 P 值甚至超过了 90%。说明 4 种电解质均对膜层的电化腐蚀有显著影响，影响主次顺序为 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{NaAlO}_2 > \text{NaOH} > \text{KF}$ 。

2.1.4 响应面分析

为了能够直观、清晰地观察腐蚀电流密度的变化趋势及各电解质及其交互作用对耐蚀性的影响，采用响应面分析，运用图形技术将腐蚀电流密度与电解质之间的函数关系式（式 3）表达出来^[23,28]。通过响应曲面及等高线图，可以很明显的看到腐蚀电流密度随着各电解质浓度变化的变化趋势。腐蚀电流密度值越低，膜层耐蚀性越好。图 4a 和 4b 为 Na_2SiO_3 和 NaAlO_2 对于腐蚀电流密度的影响趋势图，其中将 NaOH 、 KF 的浓度固定在中心点水平。由图 4a 可以看出，三维曲面呈近似于“马鞍形”的特征，这也说明 Na_2SiO_3 与 NaAlO_2 之间的交互作用对腐蚀电流密度有一定影响。

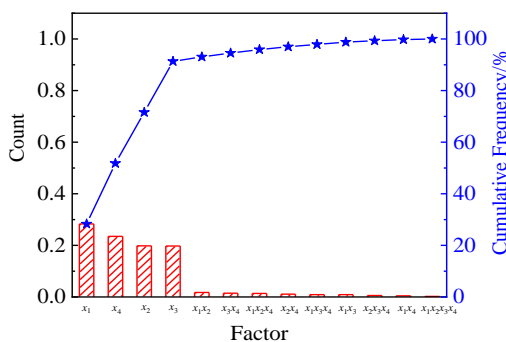


图 3 回归方程的帕累托图

Fig.3 Pareto graphic analysis of regression equation

当 Na_2SiO_3 浓度较低时，随着 NaAlO_2 浓度的提高，腐蚀电流密度下降。而当 Na_2SiO_3 浓度较高时，腐蚀电流密度随着 NaAlO_2 浓度的提高明显升高。特别地，当 Na_2SiO_3 浓度为 45 g/L、 NaAlO_2 浓度为 12 g/L 时，腐蚀电流密度达到最高值，膜层耐蚀性最差。因此，只有当电解液中含一种主盐时，膜层耐蚀性才较好。另由图 4b 可以看出，相同浓度下 NaAlO_2 比 Na_2SiO_3 更利于耐蚀性的提升。

通过对图 4a 和 4b 的分析可知，当电解液中仅含 Na_2SiO_3 或者 NaAlO_2 一种主盐时，膜层耐蚀性较好，且 NaAlO_2 对于耐蚀性的提升幅度更大。因此，图 4c~4f 以 NaAlO_2 为主盐，研究 NaOH 、 KF 对于腐蚀电流密度的影响趋势。从图中可以看出， NaOH 与 KF 对于膜层耐蚀性呈现相似的变化趋势。当 NaAlO_2 浓度较低时，随着 NaOH 或者 KF 浓度的提高，腐蚀电流密度有所降低。而当 NaAlO_2 浓度较高时，腐蚀电流密度随着 NaOH 或者 KF 浓度的提高而明显降低。因此，当 NaOH 、 KF 及 NaAlO_2 浓度均较高时，腐蚀电流密度值最小，膜层耐蚀性达到最好。

由响应面分析可知，膜层的耐蚀性明显依赖于电解液组分。因此，为了进一步理解各电解质对于膜层的影响，现将原单纯形重心设计的 15 组实验方案进行分组研究，分别为无主盐体系、硅酸钠体系、铝酸钠体系和硅酸钠-铝酸钠复合体系。

2.2 电流-时间曲线

各电解液体系的电流及电压随时间的变化曲线如图 5 所示。在微弧氧化的初始阶段，除 2#方案外，所有膜层均表现相同的变化趋势，随着电压的提高，电流迅速升高，此阶段主要是基体的部分溶解及基体表面较薄钝化膜的形成；随着电压的进一步提高，达到膜层所需的击穿电压，局部发生微弧放电现象，电流持续升高，氧化膜开始形成；当电压达到 400 V 时，电流也到达最高值，随着膜层逐渐的增厚，电流逐渐下降，当达到一定时间（300 s）后，电流稳定在一恒定值。从图中可以看出，无主盐体系的峰值电流及稳定之后的电流均比较高（3#：7.6 A，8#：6.4 A），特别地，2#方案的电流持续上升，最终高达 23.4 A。而硅酸钠体系的峰值电流普遍较低（1#：2.4 A，5#：4.7 A，6#：5 A，11#：4.4 A），且稳定之后的电流也基本都在 0.2~0.4 A。铝酸钠体系相较硅酸钠体系，其峰值电流略有提高（4#：3.2 A，9#：6 A，10#：4.4 A，14#：4.8 A），但稳定之后的电流均低于硅酸钠体系，其值基本都在 0.2 A 以下。而对于复合盐体系，电流值进一步提高（7#：4.5 A，12#：6.4 A，13#：4.4 A，15#：6 A），且稳定之后的电流明显高于单一主盐体系。对

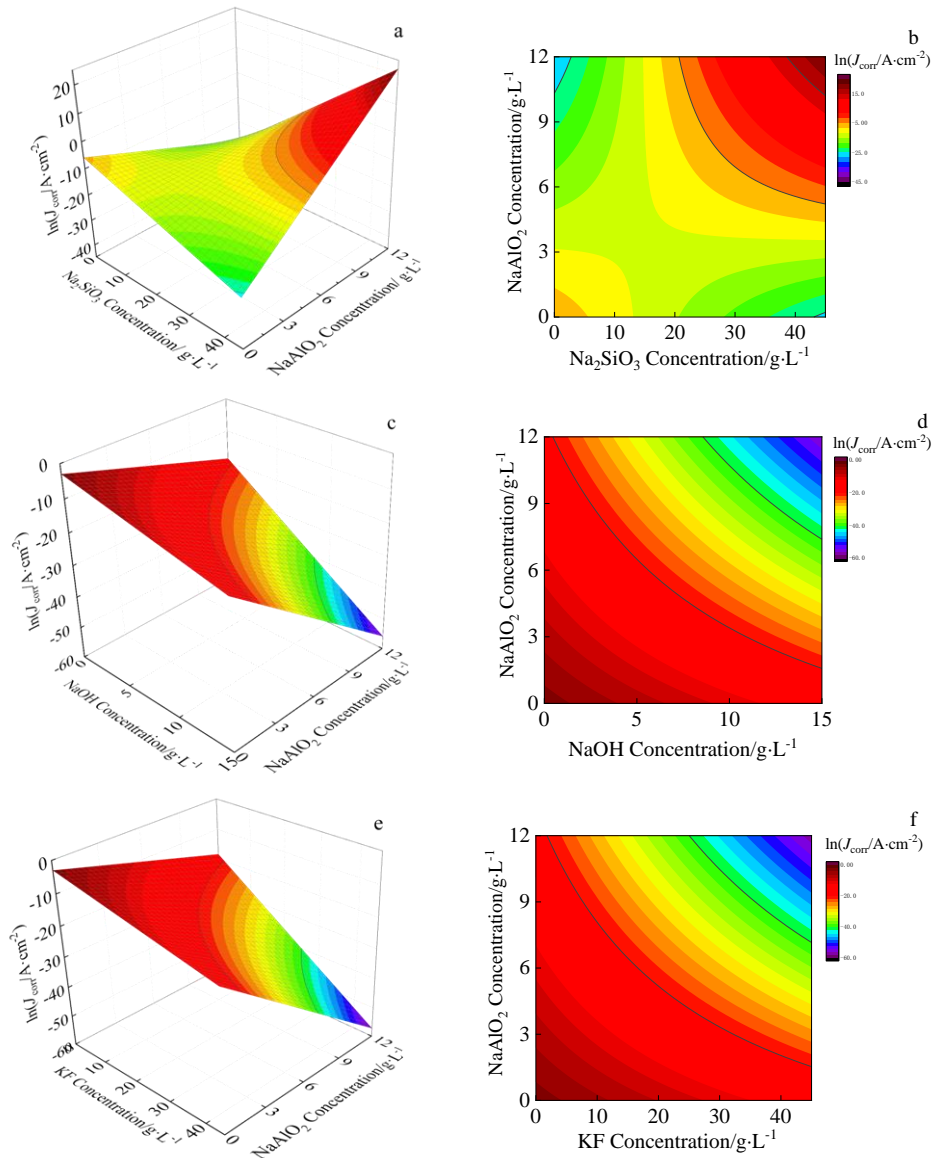


图 4 腐蚀电流密度响应面图

Fig.4 Response surface plots (a, c, e) and contour maps (b, d, f) of corrosion current density

于添加剂 NaOH、KF，当二者单独加入溶液时，会显著提高峰值电流，尤其是 NaOH，提高的幅度更大。而当二者均加入电解液时，膜层的峰值电流又会略微降低，说明电解液中同时存在 NaOH 与 KF 时有利于微弧氧化反应的进行。显然，电解液体系及浓度对于微弧氧化电流的变化有显著的影响。在恒压条件下，电流响应与膜层厚度以及微孔、微裂纹等息息相关，因此，对于不同的电解液配方，其膜层微观结构及性能的差异可以预见。

2.3 电解质对膜层表面形貌的影响

AZ91D 镁合金在不同电解液中的膜层表面形貌如图 6 所示。由图可看出，在无 Na₂SiO₃-NaAlO₂ 电

液体系中获得膜层表面较粗糙，有大量的突起或凹坑，且充斥着大量的微裂纹，这与上述的电流表现相一致。Na₂SiO₃ 体系中所制得膜层呈典型的火山口状，表面微孔孔径略大。由于在 NaAlO₂ 体系中稳定电流值普遍较低，因此表膜层面微孔孔径最小，但膜层厚度较小，甚至能观察到试样预处理时所留下的划痕。Na₂SiO₃-NaAlO₂ 体系由于较高的电流值，膜层表面出现了大孔和突起。此外，在单一主盐体系中，NaOH 和 KF 的加入可以增大膜层的微孔孔径。且相较 NaOH，KF 对于孔径的提升更明显。但当二者浓度降低后，膜层微孔孔径又有所减小，这与上述电流的结果一致，再次说明电解液中同时存在二者的必要性。

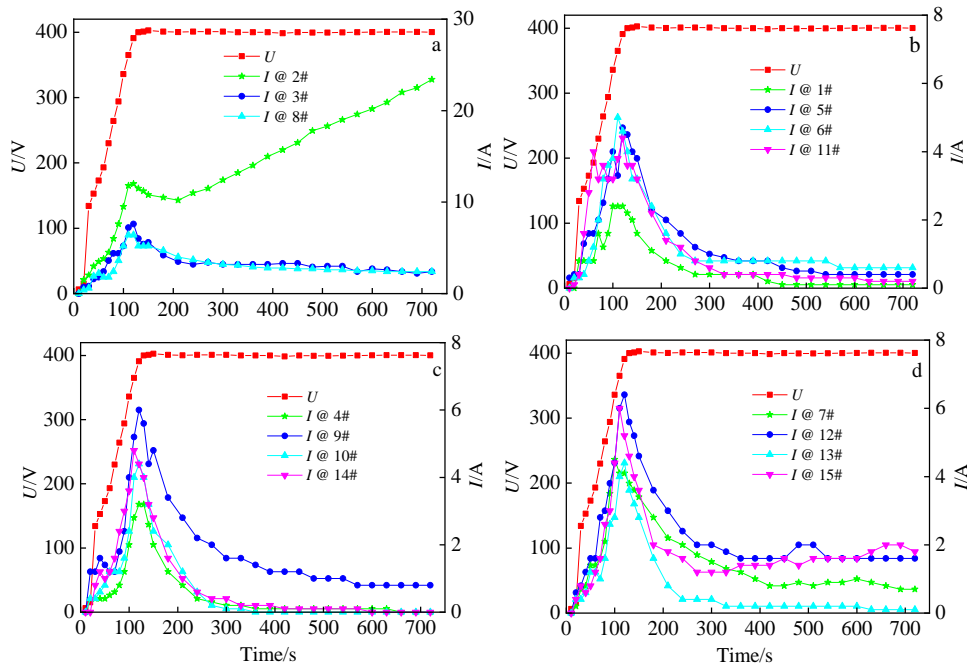
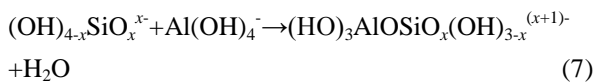
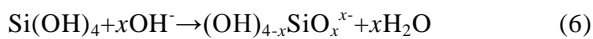


图 5 各体系电解液膜层的电流及电压随时间变化

Fig.5 Voltage-time and current-time responses for the coatings: (a) No Na₂SiO₃-NaAlO₂ system, (b) Na₂SiO₃ system, (c) NaAlO₂ system, and (d) Na₂SiO₃-NaAlO₂ system

从表面形貌可以看出,当电解液中不含有主盐时,膜层的成膜性很差。当电解液中含有主盐时膜层的成膜性也不一定都较好,需要考虑电解液中各组分的搭配。作为主要的成膜物质,主盐可以为微弧氧化反应的进行提供所需的成膜物质,因此主盐对于膜层的形成至关重要。但是 NaAlO₂ 与 Na₂SiO₃ 相比不太稳定,易形成胶体沉淀,通常以 [Al(OH)₄]⁻ 或 [Al(OH)₆]³⁻ 的形式存在,且当其与 Na₂SiO₃ 共同加入到电解液时,此种现象更加明显,因为 Na₂SiO₃ 与 NaAlO₂ 作用生成硅铝酸盐胶状物质^[29],如式(6)和式(7)所示:



形成的高聚物使得电解液的粘性增大,最终导致所形成的膜层表面不均匀。而当浓度较大的 NaOH、KF 单独加入到 Na₂SiO₃ 体系时,会提高其峰值电流,加剧反应的进行,因此膜层孔径有所增大,孔隙率提高。

2.4 电解质对膜层截面形貌的影响

图 7 所示为各电解液体系下膜层的截面形貌。从截面形貌可以看出,不同电解液中制得的膜层的厚度及膜层中的微裂纹都不同。在无 Na₂SiO₃-NaAlO₂ 体系中,由于成膜性较差,膜层最为疏松,膜层中的微裂纹也较多。相较 NaAlO₂ 体系,Na₂SiO₃ 电解液体系中

所形成的膜层较厚,这是因为在电解液中 Na₂SiO₃ 比较稳定,利于微弧氧化反应的顺利进行,因此膜层的生长速率较快,所制得的膜层厚度较大。而 NaAlO₂ 体系中,由于 NaAlO₂ 的不稳定性,导致微弧氧化反应进行的相对平缓,因此获得膜层厚度较小,但膜层较为致密,微裂纹较少。在 Na₂SiO₃-NaAlO₂ 复合盐体系中,二者反应所形成的胶体使得溶液的粘性增大,不利于膜层的均匀生长,因此所获得膜层致密度不高,且又较多的微裂纹。

从截面形貌可知,当电解液中仅含主盐时,不利于膜层的生长,形成的膜层厚度都较薄,而加入 KF 和 NaOH 有利于提高膜层的厚度,其中 KF 对膜厚的影响很大。这是由于 KF 在溶液中会电离出 F⁻,F⁻ 吸附性强,会尽快与基体上溶解下来的镁离子结合,参与微弧氧化反应。OH⁻ 会促进 O²⁻ 的生成,进而利于氧化还原反应的进行。另外,作为强电解质,KF 和 NaOH 还可以显著提高溶液的电导率,进一步促进微弧氧化反应。比较 2 种主盐 Na₂SiO₃ 和 NaAlO₂ 发现,Na₂SiO₃ 的成膜速度较大,这可能是因为 Na₂SiO₃ 比较稳定,有利于微弧氧化反应的顺利进行,并且 Na₂SiO₃ 也是一种强电解质,而 NaAlO₂ 是一种弱电解质,溶液中不稳定,不利于膜层的生长,故其成膜速度较低。

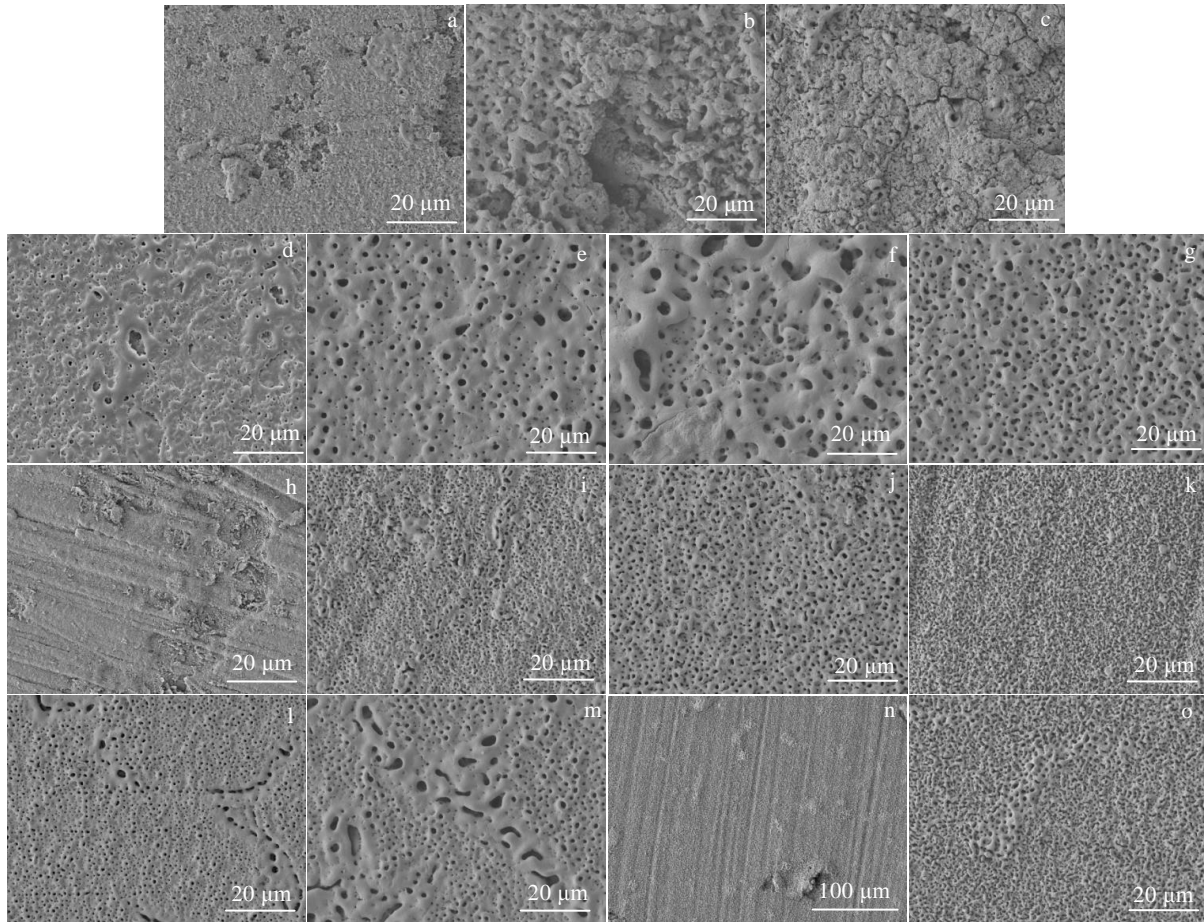


图 6 不同方案下膜层的表面形貌

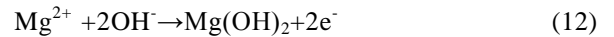
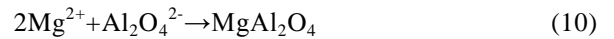
Fig.6 SEM morphologies of MAO coatings surface prepared in different electrolyte systems: No Na₂SiO₃-NaAlO₂ system: (a) 2#, (b) 3#, (c) 8#; Na₂SiO₃ system: (d) 1#, (e) 5#, (f) 6#, (g) 11#; NaAlO₂ system: (h) 4#, (i) 9#, (j) 10#, (k) 14#; Na₂SiO₃-NaAlO₂ system: (l) 7#, (m) 12#, (n) 13#, (o) 15#

2.5 膜层成分

选取实验中耐蚀性较好同时膜层也较厚的 11#方案试样表面进行 EDS 元素分析，其 EDS 面扫结果如图 8 所示。从图中可以看出，膜层主要包含 Mg、O、Al、Si、F 等元素。其中 Mg 来自于基体，Si、F 分别来自于电解液组分 Na₂SiO₃ 与 KF，O 来自于电解液或者空气，而 Al 的来源主要有两方面：电解液组分 NaAlO₂、基体 β 相 Mg₁₇Al₁₂。

各电解液体系下膜层的 XRD 图谱如图 9 所示。由图可知，所有方案的图谱中的主要成分均为金属 Mg。这主要是由于膜层较薄且疏松，X 射线很容易穿过膜层从而轰击到基体金属上。此外，除 3#、6#和 8#方案膜层厚度较大之外，其余方案均出现了 β 相 (Mg₁₇Al₁₂) 的衍射峰。膜层的物相组成明显依赖于电解液组分。电解液中的 Na₂SiO₃ 会使膜层中生成 Mg₂SiO₄ 相；当电解

液中含有 NaAlO₂ 时，膜层中会生成 MgAl₂O₄ 相；KF 会使膜层中生成 MgF₂ 相；NaOH 对于膜层物相没有改变。膜层中物相的可能反应式如下：



2.6 电解质对膜层耐蚀性的影响

成膜性较好的膜层及基体金属的极化曲线如图 10 所示，对应的拟合结果如表 3 所示。可以看出，相较于 AZ91D 基体，膜层的极化电阻 R_p 提高了约 2 个数量级，腐蚀电流密度 J_{corr} 降低了至少 1 个数量级，说明微弧氧化处理可以显著提高镁合金的耐蚀性能。

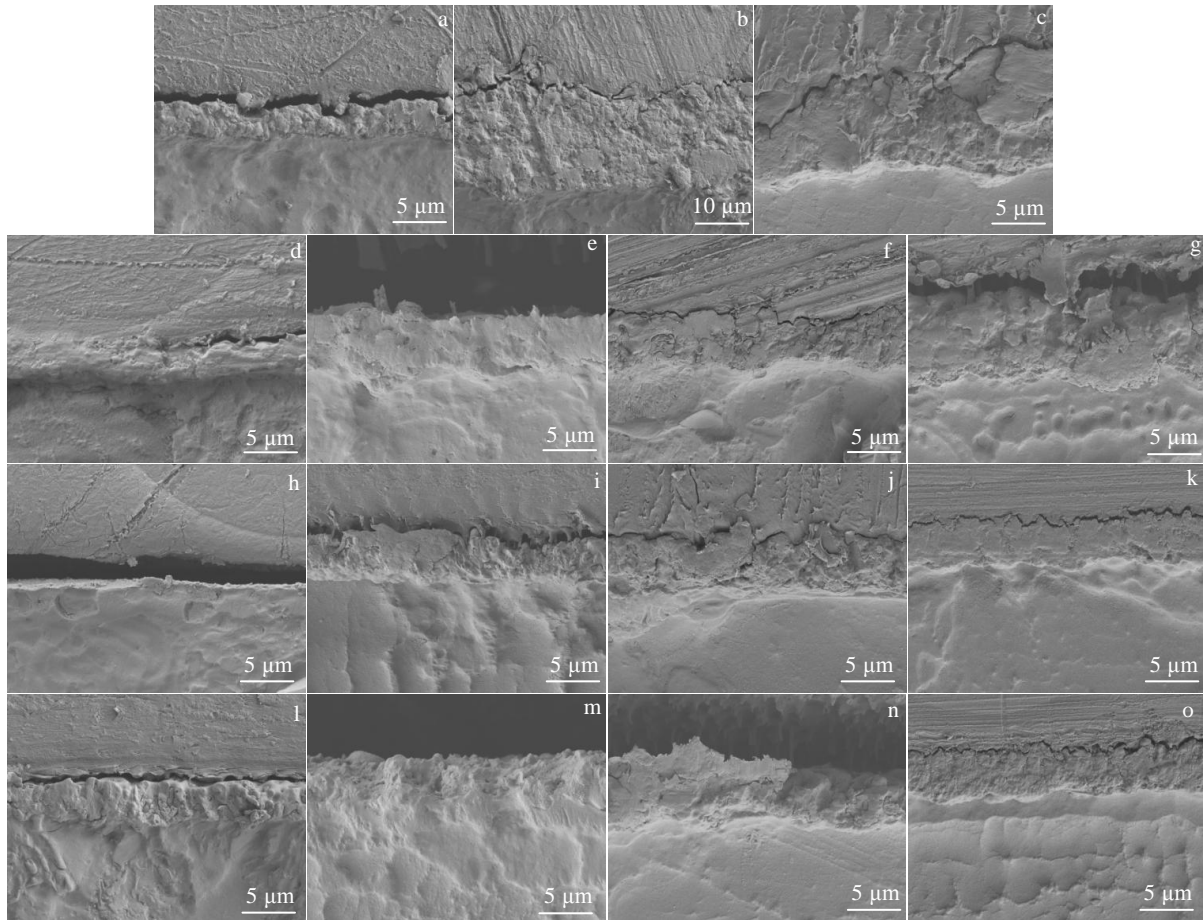


图 7 不同方案下膜层的截面形貌

Fig.7 SEM morphologies of cross-section of MAO coatings prepared in different electrolyte systems: No $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaAlO}_2$ system: (a) 2#, (b) 3#, (c) 8#; Na_2SiO_3 system: (d) 1#, (e) 5#, (f) 6#, (g) 11#; NaAlO_2 system: (h) 4#, (i) 9#, (j) 10#, (k) 14#; $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaAlO}_2$ system: (l) 7#, (m) 12#, (n) 13#, (o) 15#

选取极化曲线结果中腐蚀电流密度较大和较小的 4#、11#方案进行电化学阻抗的测试。通过电化学阻抗谱进一步分析微弧氧化膜层的腐蚀机理。图 11 和 12 分别为 4#和 11#方案膜层的电化学阻抗谱,作为对比,AZ91D 镁合金基体的图谱也绘制其中(图 11)。

由图可知,4#方案在低频区相位角出现了正值(图 11b),Nyquist 图中也出现了感抗弧(图 11c),这表明 4#方案的膜层在浸泡初期就已遭到破坏,这与上述极化曲线的结果相一致。同理,11#方案在浸泡 60 h 后低频区相位角也出现了正值(图 12b),Nyquist 图中也出现了感抗弧(图 12c)。因此,4#方案需采用等效电路 $R_s(Q_f(R_f(C_{dl}R_{ct}(LR_L))))$ 来拟合。对于 11#方案,当浸泡时间低于 60 h 时,可以采用等效电路 $R_s(Q_p(R_p(Q_bR_b)))$ 来拟合。而当浸泡时间长于 60 h 时,也需采用等效电路 $R_s(Q_f(R_f(C_{dl}R_{ct}(LR_L))))$ 来拟合。图 13 所示为所需的等效

电路。其中, R_s 代表溶液电阻; R_f 为膜层电阻,与常相位元件 Q_f 并联; R_{ct} 为电荷传递电阻,与双电层电容 C_{dl} 并联; R_L 、 L 分别表示局部腐蚀对应的电阻与电感; R_p 代表膜层疏松层电阻,与常相位元件 Q_p 并联; R_b 表示膜层内部致密层电阻,与常相位元件 Q_b 并联。表 4~表 6 为拟合得到的 EIS 数据。

根据图谱及拟合结果可知,在浸泡初期(0.5 h),膜层较薄的 4#方案表面就发生了局部腐蚀。随着浸泡时间的延长,膜层对应的电阻持续下降。当浸泡时间达到 12 h 时,对应的 Q_f 值低于 AZ91D 镁合金基体,表明膜层已完全丧失对基体的保护,基体完全裸露于腐蚀液中。而对于 11#方案,在浸泡初期(0.5 h),膜层的 R_p ($2\ 075\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$) 和 R_b ($4\ 1370\ 000\ \Omega\ \text{cm}^2$) 值都非常高,再次证明 11#膜层的耐蚀性较好。且 R_b 值远高于 R_p 值,说明膜层的耐蚀性主要取决于膜层内部的致

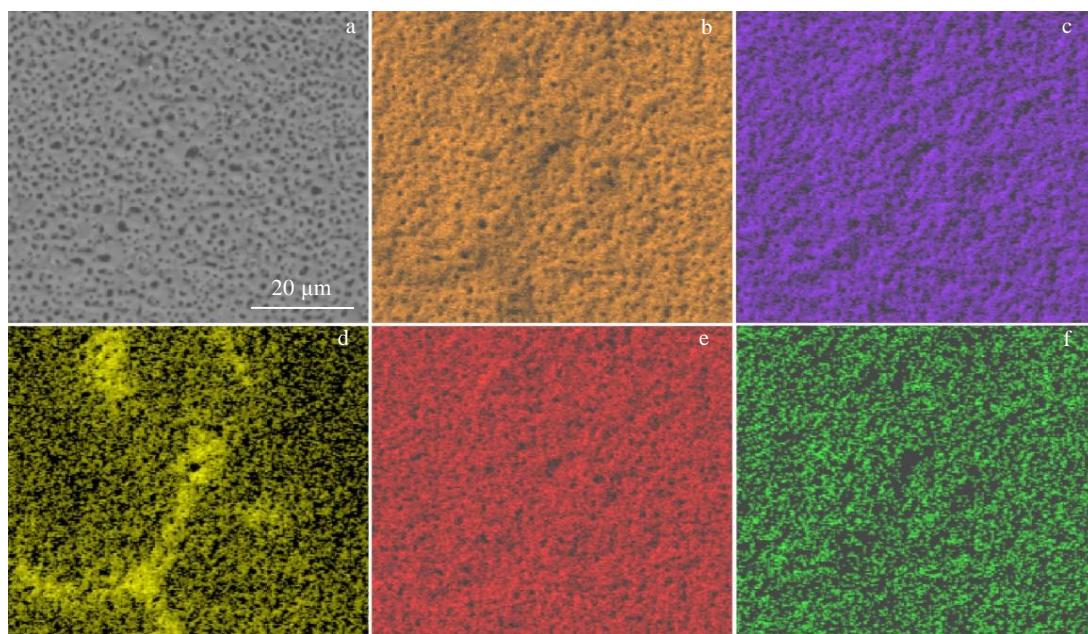


图 8 11#方案试样 EDS 面扫结果

Fig.8 SEI (a) and EDS element mappings of Mg (b), O (c), Al (d), Si (e), and F (f) for sample 11# surface

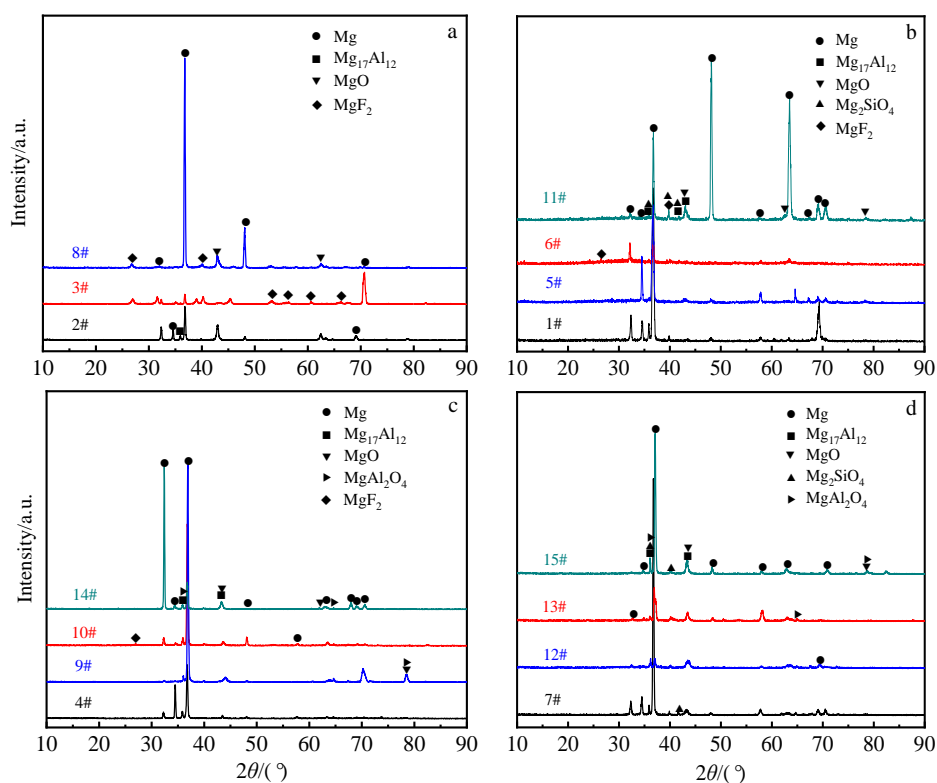


图 9 不同方案下膜层的 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of MAO coatings prepared in different electrolyte systems: (a) No $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaAlO}_2$ system, (b) Na_2SiO_3 system, (c) NaAlO_2 system, and (d) $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaAlO}_2$ compound system

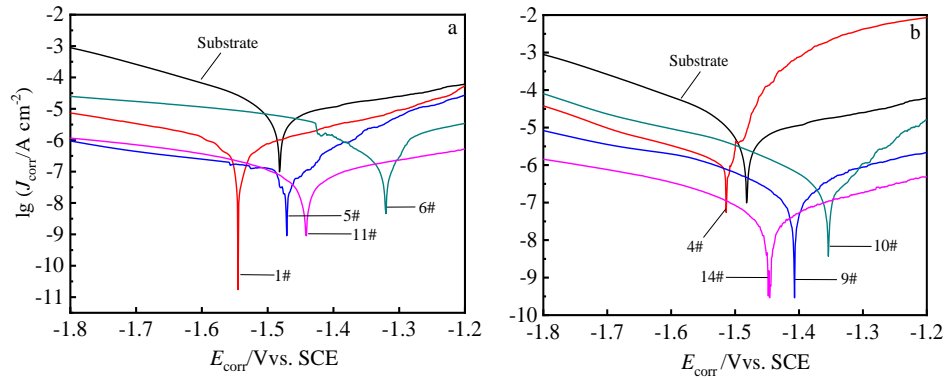


图 10 基底及不同方案下膜层的动电位极化曲线

Fig.10 Potentiodynamic polarization curves of substrate and MAO coatings prepared in Na_2SiO_3 system (a) and NaAlO_2 system (b)

表 3 图 10 的极化曲线拟合结果

Table 3 Derived results of polarization curves in Fig.10

Electrolyte system	No.	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/\times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$	$R_p/\times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$
Na_2SiO_3	Substrate	-1.482	93.78	0.404
	1#	-1.545	7.597	5.945
	5#	-1.471	1.336	23.841
	6#	-1.320	2.958	9.127
	11#	-1.441	0.7079	59.738
NaAlO_2	4#	-1.557	30.27	0.552
	9#	-1.374	3.069	9.618
	10#	-1.56	2.072	19.551
	14#	-1.502	0.544	80.593

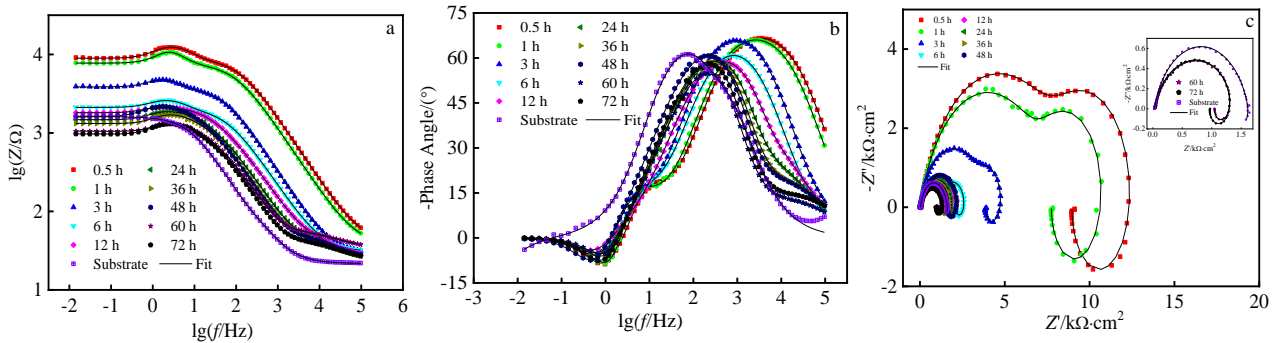


图 11 基底及 4# 方案试样在不同浸泡时间下的 EIS 图谱及拟合曲线

Fig.11 Experimental and fitting plots of AZ91D magnesium alloy and sample 4# after different immersion duration: (a, b) Bode plots and (c) Nyquist plots

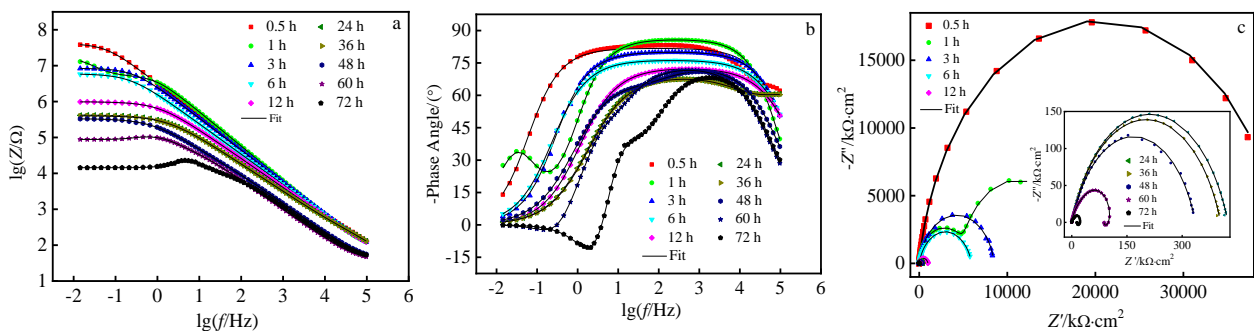


图 12 11# 方案试样在不同浸泡时间的 EIS 图谱及拟合曲线

Fig.12 Experimental and fitting plots of sample 11# after different immersion duration: (a, b) Bode plots and (c) Nyquist plots

密层。随着浸泡时间的延长，膜层 R_p 和 R_b 值均逐渐下降，膜层的耐蚀性也逐渐下降。当浸泡时间达到 24 h，膜层的 R_b 值继续下降， R_p 值出现了略微上升。这主要是由于腐蚀产物 $Mg(OH)_2$ 的摩尔体积要大于膜层主要成分 MgO ，从而导致腐蚀通道被堵塞。当浸泡时间达到

60 h 后，Nyquist 图中出现了感抗弧（图 12c），表明试样表面开始出现点蚀。但膜层阻抗值依然远高于 AZ91D 镁合金基体，说明膜层在浸泡 72 h 后仍然可以有效地保护基体。11#试样膜层较厚，且膜层较致密，可以有效阻止腐蚀液的渗入，因此表现为更好的耐蚀性。

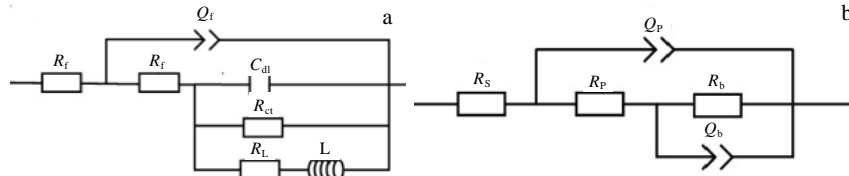


图 13 4#及 11#试样所对应的等效电路图

Fig.13 Equivalent circuit of samples 4# and 11#: (a) samples 4# and 11# for immersion from 60 h to 72 h; (b) sample 11# for immersion from 0.5 h to 48 h

表 4 4#试样对应的 EIS 拟合结果

Table 4 Fitting data of EIS plots of sample 4# during the whole deterioration process

Time/h	$R_s/\Omega\text{ cm}^2$	$Q_f/F\text{ cm}^{-2}$	n_f	$R_f/\Omega\text{ cm}^2$	$C_{dl}/F\text{ cm}^{-2}$	$R_{ct}/\Omega\text{ cm}^2$	$R_L/\Omega\text{ cm}^2$	L/H
0.5	39.05	4.778×10^{-7}	0.8192	8912	5.099×10^{-6}	3657	131.4	506.2
1	37.22	6.759×10^{-7}	0.8161	7719	9.726×10^{-6}	3162	1000	371.6
3	29.16	2.099×10^{-6}	0.8363	3813	3.683×10^{-5}	1013	1715	202
6	30.24	3.708×10^{-6}	0.8172	2067	4.29×10^{-5}	557.4	1672	99.4
12	26.07	8.801×10^{-6}	0.7368	111.3	2.655×10^{-7}	2135	7744	2230
24	23.98	1.34×10^{-5}	0.7115	66.26	6.815×10^{-5}	1988	4580	1032
36	22.93	1.877×10^{-5}	0.6703	46.49	1.095×10^{-6}	1930	3606	625.9
48	23.73	1.744×10^{-5}	0.6744	47.62	1.328×10^{-6}	2414	4438	1402
60	31.87	2.957×10^{-5}	0.617	39.67	1.797×10^{-6}	1508	2860	481.5
72	21.53	3.176×10^{-5}	0.6174	32.83	2.109×10^{-6}	1533	2307	447.5

表 5 11#试样在浸泡 0.5~48 h 时对应的 EIS 拟合结果

Table 5 Fitting data of EIS plots of sample 11# for immersion from 0.5 h to 48 h

Time/h	$R_s/\Omega\text{ cm}^2$	$Q_p/F\text{ cm}^{-2}$	n_p	$R_p/\Omega\text{ cm}^2$	$Q_b/F\text{ cm}^{-2}$	n_b	$R_b/\Omega\text{ cm}^2$
0.5	67.06	5.856×10^{-8}	0.9094	2.075×10^6	4.902×10^{-9}	0.8989	4.137×10^7
1	90.53	3.667×10^{-8}	0.9566	5.565×10^5	7.037×10^{-7}	0.9767	1.199×10^7
3	61.81	7.043×10^{-8}	0.8929	2.572×10^4	1.843×10^{-9}	0.7558	8.489×10^6
6	54.44	1.22×10^{-7}	0.8494	2.284×10^4	1.146×10^{-9}	0.7957	5.915×10^6
12	47.99	2.055×10^{-7}	0.8102	8511	2.579×10^{-9}	0.7781	9.845×10^5
24	9.175	2.448×10^{-7}	0.7742	9381	1.341×10^{-7}	0.7599	4.233×10^5
36	9.545	2.551×10^{-7}	0.7714	9565	1.299×10^{-7}	0.76	4.036×10^5
48	35.57	5.135×10^{-7}	0.8217	4408	4.269×10^{-7}	0.8	2.921×10^5

表 6 11#试样在浸泡后期对应的 EIS 拟合结果

Table 6 Fitting data of EIS plots of sample 11# for immersion from 60 h to 72 h

Time/h	$R_s/\Omega\text{ cm}^2$	$Q_f/F\text{ cm}^{-2}$	n_f	$R_f/\Omega\text{ cm}^2$	$C_{dl}/F\text{ cm}^{-2}$	$R_{ct}/\Omega\text{ cm}^2$	$R_L/\Omega\text{ cm}^2$	L/H
60	35.08	7.612×10^{-7}	0.8209	77370	9.895×10^{-7}	39270	23950	15180
72	38.28	6.495×10^{-7}	0.8196	14180	1.139×10^{-6}	11170	20010	528.5

Note: n_p, n_b, n_f are the indices of dispersion effects

在以 NaCl 为介质的电化学耐蚀性测试中,膜层的腐蚀特点主要以渗透性为主,因此膜层孔径及孔隙率是影响膜层电化学耐蚀性的主要因素^[29-31]。本实验中采用 Pearson 相关系数(correlation coefficient, r)来评价孔隙率与腐蚀电流密度之间的相关关系, $0 \leq |r| \leq 1$, r 越接近于 1, 相关程度越高^[32,33]。图 14 为膜层孔隙率与腐蚀电流密度之间的散点图。由图可知,两指标之间存在线性关系,相关分析结果显示,膜厚与点滴时间呈明显的正相关关系 ($r=0.94664$, $P=9.211 \times 10^{-8}$), 即孔隙率越高的试样其腐蚀电流密度值一般较大,而孔隙率较低的试样其腐蚀电流密度一般较小,也即耐蚀性较好。此外,膜层的其他微观特征参量,如膜厚、微裂纹、相组成等也会对电化学耐蚀性有一定影响。

比较发现:电解液中只含有主盐时不利于膜层耐蚀性的提高,这主要是由于膜层较薄的缘故。其中仅含 NaAlO₂ 的 4#方案膜层最薄,因此其耐蚀性最差。随着 NaOH、KF 的加入,膜层的耐蚀性得到明显提高,尤其是对于 NaAlO₂ 体系而言,其提高的幅度更大。NaOH 和 KF 均可以显著提高膜层厚度。此外, KF 的加入不仅使得膜层中生成了新物相 MgF₂,而且 KF 还可以促进膜层中 Mg₂SiO₄、MgAl₂O₄ 的生成^[34,35]。而当 NaOH、KF 均加入电解液时,膜层的耐蚀性相较二者单独加入时进一步提高(如表 3 中 11#、14#方案)。当 NaOH 与 KF 同时加入电解液时,相较二者单独加入时所得膜层孔径变小,孔隙率降低,如图 5 所示,因此利于耐蚀性的提升。14#方案膜层表面孔径较小,膜层最致密,因此电化学耐蚀性最好。

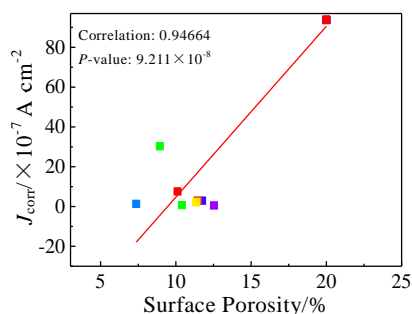


图 14 微弧氧化膜层孔隙率与腐蚀电流密度散点图

Fig.14 Scatter plot of corrosion current density (J_{corr}) and surface porosity of MAO coating

3 结论

1) 采用单纯形重心设计对微弧氧化电解液的配比进行实验设计,拟合得到了电解液组分与电化学耐蚀性之间的回归方程,且方差分析显示回归方程非常显著,

其预测精度均可控制在 5% 的相对误差范围内。

2) 通过帕累托分析可知, Na₂SiO₃、NaOH、KF 及 NaAlO₂ 4 种电解质均对膜层耐蚀性有显著影响。由响应面分析可知,主盐 Na₂SiO₃ 或者 NaAlO₂ 对膜层性能影响较大,增大主盐的浓度利于膜层耐蚀性的提高。但二者之间存在明显的交互作用,当二者复合时,膜层耐蚀性较差。NaOH 与 KF 对于膜层性能也有一定的影响,当电解液中主盐浓度较高时,适当增加 NaOH 与 KF 的浓度,可以显著提高膜层的耐蚀性。

3) 针对本实验中所得膜层的宏观形貌,首次提出了膜层成膜性的概念,以此评价在某个电解液配方下所制得膜层的合格程度。电解液中各组分的搭配对膜层的成膜性影响显著。主盐对于提高膜层成膜性至关重要,当电解液中不含主盐时,膜层的成膜性很差。当电解液为单一主盐体系,即 Na₂SiO₃ 体系或 NaAlO₂ 体系时,成膜性较好,且 Na₂SiO₃ 体系比较稳定,成膜性相对更好。当 Na₂SiO₃ 与 NaAlO₂ 复合时,由于二者易形成胶体沉淀,因此成膜性较差。

4) 通过 Pearson 相关分析可知,腐蚀电流密度与膜层孔隙率呈明显的正相关关系 ($r=0.94664$),因此膜层的耐蚀性主要受孔隙率的影响。主盐 Na₂SiO₃ 及 NaAlO₂ 可以促进成膜性及致密度的提高,且膜层中生成了 Mg₂SiO₄、MgAl₂O₄ 相,因此利于耐蚀性的提高。适量的 NaOH 与 KF 也可以降低所得膜层的孔隙率,提高膜层致密度。此外,二者还可以提高膜层厚度, KF 提高的幅度更大,且可以生成 MgF₂ 相。因此,当二者同时加入到溶液中时,所制得膜层的耐蚀性较好。

参考文献 References

- [1] Shi Changxu(师昌绪), Li Hengde(李恒德), Wang Dianzuo(王淀佐) et al. *Materials Reports(材料导报)*[J], 2001, 15(4): 5
- [2] Eliezer D, Aghion E, Sam Froes F H. *Advanced Performance Materials*[J], 1998, 201-205(5): 201
- [3] Yu Gang(余刚), Liu Yuelong(刘跃龙), Li Ying(李瑛) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2002, 12(6): 1087
- [4] Schumann S, Friedrich H. *Materials Science Forum*[J], 2003, 419(4): 51
- [5] Ding Wenjiang(丁文江), Zeng Xiaoqin(曾小勤). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2010, 46(11): 1450
- [6] Liu Jianping(刘建平), Kuang Yafei(旷亚非). *Materials Reports(材料导报)*[J], 1998, 12(5): 27
- [7] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 1999, 122(2-3): 73
- [8] Szkodo M, Stanislawska A, Komarov A et al. *Wear*[J], 2021,

- 474-475: 203 709
- [9] Li Zhengyang(李正阳), Liu Ruirui(刘睿睿), Zhang Wei(张伟) *et al. Tribology(摩擦学报)*[J], 2021, 62(4): 1095
- [10] Ryu H S, Hong S H. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 2009, 156(9): C298
- [11] Hussein R O, Northwood D O, Nie X. *Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 237(12): 357
- [12] Gnedkov S V, Khrisanfova O A, Zavidnaya A G *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 204(14): 2316
- [13] Wang Sheng(王 晟), Ma Ying(马 颖), Song Chengdi(宋承娣) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2020, 49(6): 1970
- [14] Dong Hairong, Ma Ying, Wang Sheng *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(9): 2399
- [15] Schneider M, Kremmer K, Höhn S. *Materials and Corrosion*[J], 2016, 67(9): 921
- [16] Liang J, Srinivasan P B, Blawert C *et al. Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(14): 3842
- [17] Zhuang J J, Guo Y Q, Xiang N *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 357: 1463
- [18] Hwang D Y, Kim Y M, Shin D H. *Materials Transactions*[J], 2009, 50(3): 671
- [19] Zhang R F, Zhang S F, Xiang J H *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2012, 206(24): 5072
- [20] Guo H F, An M Z. *Applied Surface Science*[J], 2005, 246(1): 229
- [21] Krishna L R, Poshal G, Sundararajan G. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2010, 41(13): 3499
- [22] Mori Y, Koshi A, Liao J *et al. Corrosion Science*[J], 2014, 88: 254
- [23] Chen Y, Yang Y, Zhang T *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2016, 307: 825
- [24] Wang S, Xia Y. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(2): 412
- [25] Li Yunyan(李云雁), Hu Chuanrong(胡传荣). *Experiment Design and Data Processing(试验设计与数据处理第二版)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 66
- [26] Talat M, Prakash O, Hasan S H. *Bioresource Technology*[J], 2009, 100(19): 4462
- [27] Wang Zhe(王 哲), Feng Jie(冯 杰), Li Zheng(李 政) *et al. Journal of Tsinghua University, Science and Technology(清华大学学报, 自然科学版)*[J], 2010, 50(8): 1263
- [28] Vakili-Azghandi M, Fattah-Alhosseini A, Keshavarz M K. *Measurement*[J], 2018, 124: 252
- [29] Swaddle T W. *Coordination Chemistry Reviews*[J], 2001, 219-221: 665
- [30] Wang Z, Ma Y, Wang Y. *Metals*[J], 2020(10): 1146
- [31] An L, Ma Y, Liu Y *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 354: 226
- [32] Mu Y, Liu X, Wang L. *Information Sciences*[J], 2018, 435: 40
- [33] Rodriguez-Lujan I, Huerta R, Elkan C *et al. Journal of Machine Learning Research*[J], 2010, 11: 1491
- [34] Dong Hairong(董海荣), Ma Ying(马 颖), Wang Sheng(王 晟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(1): 249
- [35] Wu Xiongfei(吴雄飞), Ma Ying(马 颖), Sun Le(孙 乐) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)* [J], 2021, 50(5): 1713

Effect of Electrolytes on the Formability and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Coating of AZ91D Magnesium Alloy

Wang Zhanying, Ma Ying, An Shoujing, Wang Sheng, An Lingyun

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Micro-arc oxidation coatings were prepared on AZ91D magnesium alloy by changing the collocation of Na_2SiO_3 , NaOH , KF and NaAlO_2 based on simplex-centroid mixture design. The effects of electrolyte components on the formability and corrosion resistance of the coating were investigated. The results show that the obtained regression equation is very significant and has high prediction accuracy. Pareto analysis shows that the four electrolytes have significant effects on the corrosion resistance of the coating. Response surface analysis shows that increasing the concentration of Na_2SiO_3 or NaAlO_2 can significantly improve the corrosion resistance of the coating. But the combination of the two is detrimental to the improvement of the corrosion resistance. The main salt is very important for increasing the coating formability and corrosion resistance. When the electrolyte does not contain the main salt, the coating formability and corrosion resistance are very poor. The appropriate increase of NaOH and KF concentration in the electrolyte containing the main salt is also beneficial to improve the corrosion resistance. According to Pearson correlation analysis, the corrosion resistance primarily depends on the coating density and porosity, and is also affected by other characteristic parameters such as thickness and composition. The components of the electrolyte affect the properties of the coating through influencing the above microstructure parameters.

Key words: AZ91D magnesium alloy; micro-arc oxidation; electrolyte; formability; regression analysis

Corresponding author: Ma Ying, Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2976688, E-mail: maying@lut.cn