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

张志莲[a]，张玉林[b]，陈飞[b,c]

（北京石油化工学院 a.机械工程学院 b.材料科学与工程学院 c.特种弹性体复合材料北京市重点试验室，北京 102617）

摘　要：目的 提高镁锂合金微弧氧化陶瓷层的耐蚀性能。**方法** 在镁锂合金表面原位生长包覆 GO 的复合陶瓷层。用 SEM 观察陶瓷层的表面形貌和截面形貌，用 XRD 和 XPS 分别检测陶瓷层的物相及成分组成，并采用动电位极化曲线方法和浸泡试验研究陶瓷层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀过程。**结果** 添加 GO 制备的复合陶瓷层表面微孔部分堵塞，致密度较高，但厚度略低，其陶瓷层物相主要包括 SiO_2、Mg_2SiO_4 和 MgO。微弧氧化陶瓷层的自腐蚀电流密度较镁锂合金基体降低了 3 个数量级，其极化电阻值则相应地升高了 2 个数量级。而加入 GO 所制备的复合陶瓷层的腐蚀电流密度仅为陶瓷层的 57%，其极化电阻值约为 $7.69\times104\ \Omega\cdot cm^2$，是微弧氧化陶瓷层的 2.5 倍。浸泡在 NaCl 溶液中的复合陶瓷层能够长时间维持较低的腐蚀电流密度。**结论** GO 添加剂能够堵塞微弧氧化陶瓷层表面部分微孔，增加陶瓷层的致密性，进而阻止腐蚀性离子的渗入，可有效提高陶瓷层的耐腐蚀性能。

关键词：镁锂合金；氧化石墨烯；微弧氧化；致密性；耐蚀性

中图分类号：TG174.4　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1001-3660(2019)06-0306-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.06.037

Effect of Graphene Oxide on Microstructure and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Coatings on Mg-Li Alloy

ZHANG Zhi-lian[a], *ZHANG Yu-lin*[b], *CHEN Fei*[b,c]

(a.School of Mechanical Engineering, b.School of Materials Science and Engineering, c.Beijing Key Lab of Special Elastomeric Composite Materials, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on Mg-Li alloy. GO-containing composite coating was in-situ fabricated on Mg-Li alloy. Surface and cross section morphologies of the prepared coatings were observed by SEM. The composition and crystal structure were identified by XPS and XRD, respectively. Meanwhile, the corrosion behaviors of the prepared samples were studied by the potentiodynamic polarization and immersion test in 3.5%NaCl aqueous solution. The GO-containing composite coating possessed blocked pores, evidently higher compactness and relatively lower thickness and mainly consisted of SiO_2, Mg_2SiO_4, and MgO phases. The corrosion current density of GO-free coating decreased by two orders of magnitude and the polarization resistance was correspondingly increased by two orders of

收稿日期：2018-09-21；修订日期：2018-11-25

Received：2018-09-21；**Revised**：2018-11-25

基金项目：大学生研究训练计划项目（2017J00174, 2017J00175）

Fund：Undergraduate Research Training Program (2017J00174, 2017J00175)

作者简介：张志莲（1978—），女，博士，讲师，主要研究方向为透平机械结构及材料设计。邮箱：zhangzhilian@bipt.edu.cn

Biography：ZHANG Zhi-lian (1978—), Female, Doctor, Lecture, Research focus: structure and material design of turbomachinery. E-mail: zhangzhilian@bipt.edu.cn

magnitude, respectively. However, the corrosion current density of the GO-containing coating was only 57% of that of the GO-free coating. Besides, the polarization resistance of the GO-containing was estimated at up to 7.69×10^4 Ω·cm^2, which was approximately 2.5 times the value of R_p for the GO-free coating. The composite coating immersed in NaCl solution could effectively maintain a low corrosion current density value for a long time. The GO additive can seal some micropores on the surface of MAO coating and increase the coating's compactness to prevent corrosive ions from permeating into the substrate through discharge channels, thereby enhancing corrosion resistance of the MAO coating.

KEY WORDS: Mg-Li alloy; graphene oxide; micro-arc oxidation; compactness; corrosion resistance

镁合金是目前最轻的金属结构材料之一，因其比强度高、弹性模量大以及减震性能优异而广泛应用于航空航天、汽车制造和电子通讯工业中[1-3]。尤其在国家号召节能、环保的汽车制造领域，镁合金更是有着巨大的发展潜力和应用空间[4-5]。但是，镁合金的电极电位较负，裸露于大气环境中时表面会迅速氧化，氧化膜结构疏松，当其中渗入腐蚀性液体时，会与基体之间发生腐蚀微电池效应，进而加快镁合金基体的腐蚀破坏。因此，镁合金在工业应用之前，必须经过表面强化处理，以增强其在大气环境或腐蚀性液体环境中的耐腐蚀性能[6-8]。目前常用的镁合金表面强化方法有阳极氧化[9]、激光处理[10]、金属镀层[11]、气相沉积[12]、微弧氧化[13-14]等。其中微弧氧化（MAO）又称微等离子体氧化，通过微弧放电，在阀金属（Mg, Al, Ti 等）表面原位生长具有优良耐磨、耐蚀性能的陶瓷层。微弧氧化技术生产效率高、工艺简单、环保无污染，是一种比较理想的镁合金表面强化技术。

传统镁合金表面微弧氧化陶瓷层中存在大量微弧放电留下的缺陷和放电通道，这都是侵蚀性离子渗透陶瓷层，进而腐蚀基体的快速通道。研究表明，陶瓷层中缺陷越多，表面微孔直径越大，陶瓷层的致密性和厚度就越低，耐腐蚀性能就越弱。而微弧氧化电解液的成分则在很大程度上决定了陶瓷层的微观结构及性能[15]。夏伶勤等[16]将 SiC 颗粒分散于微弧氧化电解液中，研究了 SiC 颗粒对铝合金表面陶瓷层生长过程和耐腐蚀性能的影响规律。朱庆振等[17]采用交流 MAO 技术在$(Al_2O_3\text{-}SiO_2)_{sf}$增强 AZ91D 镁合金表面生长出致密陶瓷层，利用电化学阻抗谱分析了陶瓷层的腐蚀性能。马臣等[18]将纳米 SiO_2 添加到电解液中，在 AZ31B 镁合金表面制备出包覆 SiO_2 的复合陶瓷层，该陶瓷层结构致密，表现出良好的耐腐蚀性能。此外，Ma[19]等通过机械搅拌和超声作用将碳材料均匀分散到电解液中，进而制备出结构致密、减磨耐磨性能优异的含碳陶瓷层。Chen[20]等通过超声分散技术将石墨烯分散到电解液中，在铝合金表面制备出包覆石墨烯的微弧氧化陶瓷层，其结果表明石墨烯的加入降低了陶瓷层的击穿电压，并促进了陶瓷层的生长。

基于上述添加剂对微弧氧化陶瓷层耐蚀性能的提高，本试验拟采用氧化石墨烯（GO）作为添加剂，因其具有良好的亲水性，尤其是较大的比表面积，能够在电解液中吸附阴离子而显负电，从而极大改善电解液的导电性能[21]。利用超声搅拌，将氧化石墨烯均匀分散在电解液中，从而在镁锂合金表面制备出结构致密的微弧氧化陶瓷层，研究氧化石墨烯对陶瓷层微观结构、形貌特征和物相组成的影响，并对陶瓷层在腐蚀液中的耐蚀性能进行检测分析。

1　试验

1.1　材料与试剂

镁锂合金基体尺寸为 2 cm×2 cm×0.5 cm，成分（质量分数）为：5.7%Li，2.8%Al，0.5%Zn，0.1%Si，其余为 Mg。微弧氧化处理前，利用 600#、1000#、2000# 的砂纸打磨试样表面，并在真丝抛光布上进行抛光处理，直至试样表面抛光出镜面效果。使用棉球蘸取酒精，擦拭抛光好的镁锂合金基体表面，并利用氮气迅速将试样吹干待用。镁丝一端与镁锂合金试样连接，另一端固定于电解槽上方的阳极铜棒处，电解槽则与电源的负极相连接。

微弧氧化电解液各组分含量分别为：硅酸钠（Na_2SiO_3）10 g/L、氢氧化钾（KOH）5 g/L、3.5% 的氧化石墨烯分散液（GO）0、20 mL/L。电解液温度保持 25 ℃，pH 值调为 13。采用哈尔滨工业大学制造的 WHD-60D 型单极性微弧氧化脉冲电源，电源工作方式为恒压模式，电压为 450 V，微弧氧化处理时间 30 min，电源占空比为 30%，频率为 1000 Hz。

1.2　试验检测

利用 SEM（SSX-550 型）观察陶瓷层微观形貌。利用 XRD（D8 FOCUS）检测陶瓷层表面物相组成。利用 XPS（ESCALAB-220IXL）分析陶瓷层表面成分组成。利用电化学工作站（CS360）检测试样的动电位极化曲线，其中工作电极为镁锂合金基体，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂电极。镁锂合金表面裸露面积为 1 cm^2，扫描电位（OCP）−0.1~0.1 V，扫描速率 1 mV/s，检测试样在 3.5%氯化钠溶液中的耐蚀性能，以及陶瓷层长时间浸泡在 3.5%氯化钠腐蚀液中，其腐蚀性能的变化过程。

2　结果与讨论

2.1　微观形貌分析

由图 1a 和图 1c 可以看出，陶瓷层表面遍布大量直径尺寸不一的放电微孔，微孔周围有明显熔融态物质迅速凝固而堆起的类似“火山口”形状。这是由于微弧放电通道内部高温环境将镁锂合金基体融化，熔融态镁与电解液发生反应生成金属氧化物，在高压作用下，由放电通道向外喷出。由于电解液温度保持在 25 ℃左右，喷射出的熔融态金属氧化物会在电解液的急速冷却作用下，迅速堆积、凝固于放电微孔周围，进而在陶瓷层表面形成类似于“火山口”的微观形貌[5,13]。对比图 1a 和图 1c 还可以看出，未添加 GO 制备的陶瓷层表面微孔较多，且喷射出的熔融态氧化物在其表面凝固形成尺寸不一的球形微颗粒；而添加 GO 制备的复合陶瓷层，表面大量微孔被堵塞，且微孔直径尺寸明显低于图 1a 所示的微孔直径尺寸。由图 1b 也可以看出，未添加 GO 制备的陶瓷层微孔较深，内部缺陷较多；而复合陶瓷层中的微孔和缺陷处多被凝固的氧化镁填充，其致密度得以提高，如图 1d 所示。研究表明[5,8]，微孔堵塞以及微孔直径尺寸的降低将会极大地阻碍腐蚀性离子快速通过表面微孔渗入陶瓷层内部来腐蚀基体，这对提高陶瓷层的耐腐蚀性有着明显的促进作用。

通过在电解液中加入氧化石墨烯，电解液的电导率得以明显提高。电解液渗入陶瓷层后会明显降低陶瓷层的电阻值，使其表面产生更多的“薄弱点”而易于发生击穿放电，宏观上表现为微弧放电的火花数量显著增加，但火花的尺寸减小。“薄弱点”发生击穿放电所需电压的降低，以及放电火花尺寸的减小使得放电通道内部仅有部分熔融态氧化物喷出，大部分的熔融态氧化物将在电解液急速冷却的作用下凝固于放电通道内壁处，使得陶瓷层致密度大幅度增加，但这也增加了陶瓷层再次击穿的难度，进而使得陶瓷层增厚的速度降低[21,25]。均匀分散在电解液的中 GO 会吸附自由电子并在电泳作用下，逐渐迁移至阳极附近并吸附在试样表面，并在其吸附点形成微弧氧化二次放电点，使得放电火花数量明显增加。此外，从放电通道内部喷射出的少量熔融态氧化物也会将吸附在试样表面的氧化石墨烯包覆其中，在电解液快速冷却作用下，凝固在微孔周围凸起之中，但其含量很少[22]。

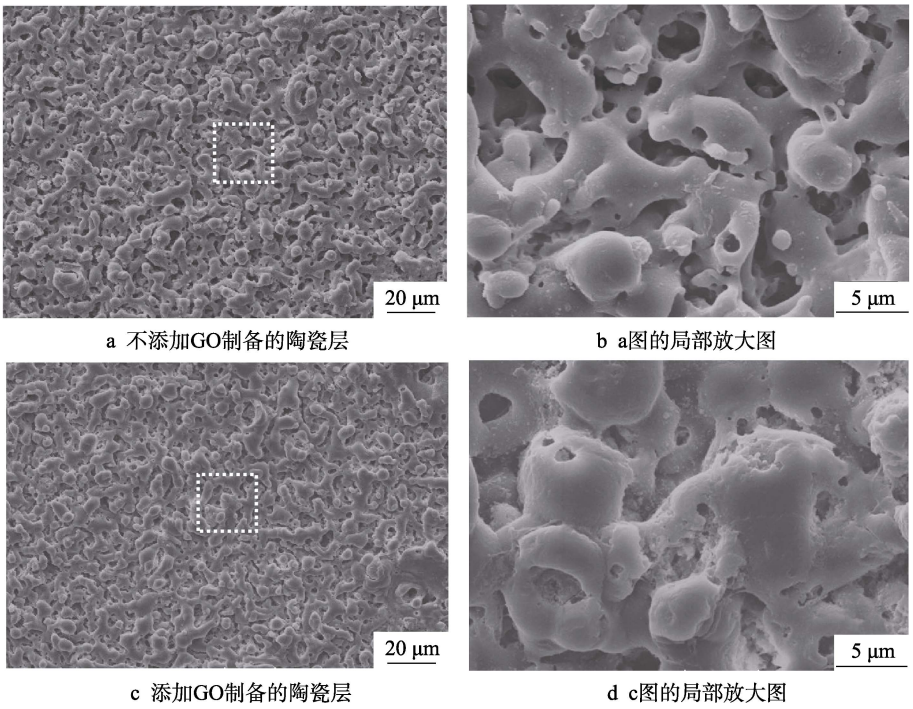


图 1　微弧氧化陶瓷层表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of MAO coating: a) GO-free ceramic coating; b) local enlargement of Fig.a; c) GO-coating ceramic coating; d) local enlargement of Fig.c

2.2　物相分析

由图 2 可知，镁锂合金基体主要由 Mg 单质相、Li_3Mg_7 和 Li_3Mg_{17} 相组成。由于抛光后的镁锂合金暴露在大气中，其表面极易被氧化成镁的氧化物，故其 XRD 衍射图谱中出现了少量的 MgO 物相的峰。此外，由于微弧氧化陶瓷层疏松多孔，X 射线能够穿透陶瓷层到达基体，故而在两种陶瓷层中均出现了镁锂合金基体的基体峰，但其峰值明显较低。两种微弧氧化陶瓷层均主要由 MgO 和 Mg_2SiO_4 两种物相组成，并有

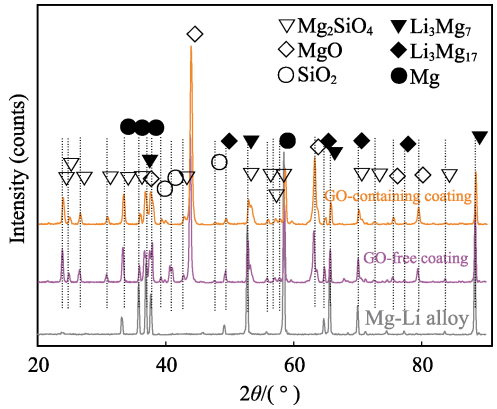


图 2　试样表面 XRD 衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of the specimens

少量的 SiO_2 形成，但 XRD 衍射图谱中没有发现明显的 C 的衍射峰。此外，复合陶瓷层的 XRD 衍射图谱中 MgO 的相对峰强明显较高，这表明 GO 的加入促进了 MgO 在陶瓷层中的相对含量[13]。这是由于少部分熔融态氧化物由放电通道喷出后，迅速将吸附在试样表面的 GO 包覆起来，此时弥散分布的 GO 可以作为第二相杂质离子，促进熔融态金属氧化物的形核，进而在试样表面形成以氧化镁晶体为主的陶瓷层。然而，大部分的熔融态氧化物则是在放电通道内以相对缓慢的速度冷却并凝固于内壁处，因此，陶瓷层的内层主要由 MgO、SiO_2 和 Mg_2SiO_4 组成[7]。

2.3　成分组成分析

图 3 为利用 X 射线光电子对添加 GO 前后制备的陶瓷层进行 XPS 检测分析。图 3a 和图 3b 为陶瓷层表面的 XPS 全谱扫描图，其结果表明，陶瓷层表面 Mg 和 O 的峰信号较强，说明膜层主要由 MgO 组成。图 3a 中 C 元素的信号峰较弱，这是陶瓷层表面吸附 CO_2 污染所致；而图 3b 中 C 元素的信号峰明显增强，表明 GO 的加入促进了陶瓷层中 C 元素含量的升高。图 3c 为对 C1s 区域进行窄扫描的结果，可以看出 GO 在 C1s 谱图上主要有 3 种结合能的特征信号峰 284.6、286.5、287.8 eV。其中，284.6 eV 处的特征信号峰面积最大，表明 GO 中主要存在碳碳单键或双键；而 286.5 eV 和 287.8 eV 处的特征信号峰面积相对较小，此二者分别对应氧化石墨烯中的碳氧单键（主要为羟基）以及碳氧双键（主要为羰基）[23]。分析可知，在超声搅拌作用下，通过吸附自由电子而显负电性的 GO，在电泳力的作用下，逐渐向阳极试样迁移并吸附在其表面，在试样表面吸附点处形成二次放电点，使得从放电通道内部喷射出的熔融态氧化物将其包裹在微孔周围的类“火山口”组织之中。由于微弧放电瞬间产生极高的温度，使得 GO 中一些在高温环境中不稳定的环氧基团脱去，并且还有一部分环氧基团在高温作用下转化为羟基（286.5 eV）或羰基（287.8 eV）。

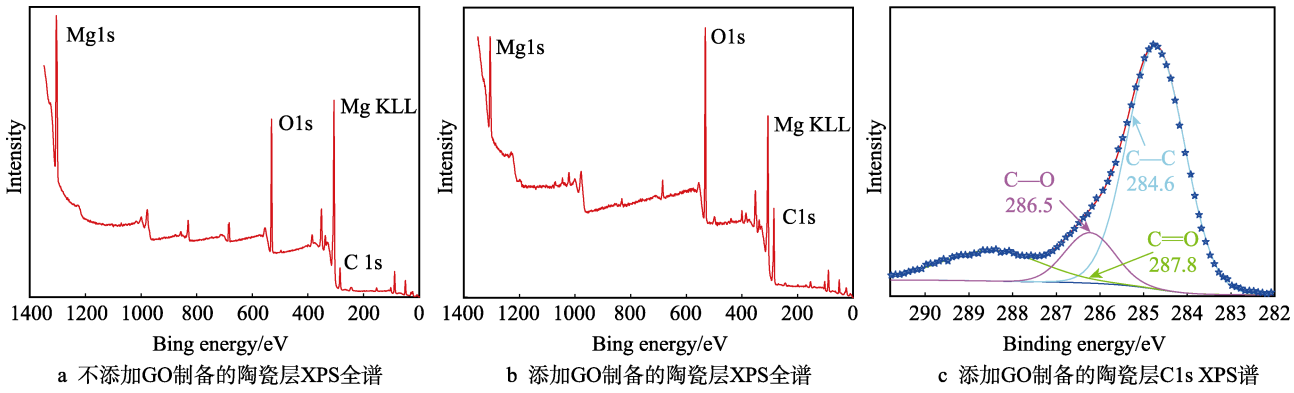


图 3　不同陶瓷层表面的 XPS 测试

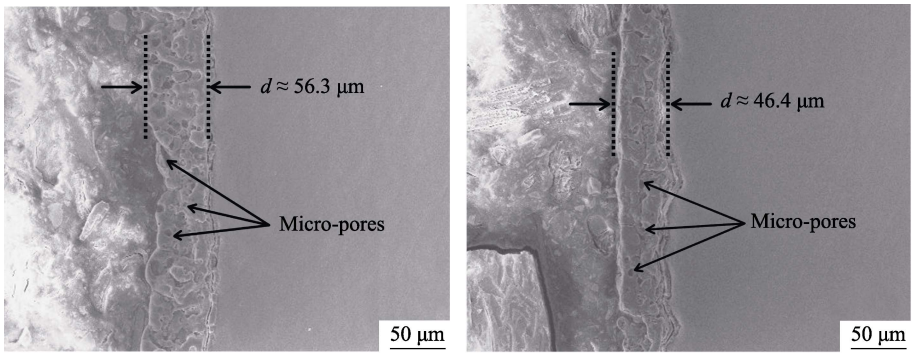
Fig.3 XPS spectra of different ceramic coatings: a) wide-scan spectrum of GO-free coating; b) wide-scan spectrum of GO-containing coating; c) C1s XPS spectrum of GO-containing coating

2.4　截面形貌分析

添加 GO 前后制备的陶瓷层截面微观形貌如图 4 所示。由图可知，两种微弧氧化陶瓷层中并没有明显的分层（疏松层和致密层）现象，但陶瓷层内部或多或少地存在一些微孔和缺陷，这是由微弧放电瞬间击穿陶瓷层所致。如图 4a 所示，不添加 GO 制备的陶瓷层厚度约 56.3 μm，陶瓷层整体厚度均匀，但其内部存在较多微孔和缺陷。由于微弧氧化后期陶瓷层击穿困难，陶瓷层部分微孔之间因集中连续击穿放电而相互连接构成较大的空洞，进而导致陶瓷层疏松多孔。从图 4b 中可以看出，复合陶瓷层厚度约为 46.4 μm，比不加 GO 制备的陶瓷层略薄，但其陶瓷层中并未发现较大微孔及缺陷，致密度明显高于前者。

结合图 1b 和图 1d 可知，石墨烯的加入，使得陶瓷层表面放电火花数量大幅度增加，但单火花能量降低。因此，放电通道内部大量熔融态氧化物凝固于通道内壁处，进而提高了陶瓷层的致密度。随着陶瓷层致密度的提高，膜层内部发生再次击穿变得愈发困难，导致陶瓷层向外生长速度减缓，陶瓷层厚度增加也就变得缓慢[18, 21]。研究表明，陶瓷层的厚度和致密度在耐腐蚀性方面起着重要作用，当陶瓷层较薄时，

陶瓷层厚度对耐蚀性影响较大；而当厚度较大时，膜层的致密度反而起到主要作用[4,5]。由图 4a 和图 4b 可知，两陶瓷层厚度相差不大，但添加 GO 制备的陶瓷层的致密度要明显高于不添加 GO 制备的陶瓷层。



a 不添加GO制备的陶瓷层　　b 添加GO制备的陶瓷层

图 4 微弧氧化陶瓷层截面形貌

Fig.4 Cross-sectional topographies of MAO coating: a) GO-free coating; b) GO-containing coating

2.5 耐蚀性研究

图 5 为镁锂合金基体以及陶瓷层试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 30 min 后，所测得的动电位极化曲线。试样的腐蚀电位（E_{corr}）、腐蚀电流密度（J_{corr}）以及年腐蚀速率（I_a）通过 Tafel 直线外推法获得，其极化电阻（R_p）根据 Stern-Geary 公式[24]计算得到。表 1 为极化曲线的分析结果。

$$R_p=\frac{\beta_a\times\beta_b}{2.303\times J_{corr}\times(\beta_a+\beta_b)} \tag{1}$$

由表 1 可知，浸泡时间为 30 min 时，镁锂合金基体的自腐蚀电位约为−1.66 V，腐蚀电流密度和腐蚀速率也分别高达 9.21×10^{-5} A/cm^2 和 2.41 mm/a，这表明镁锂合金在氯化钠溶液中发生严重腐蚀破坏。而经过微弧氧化处理后的试样自腐蚀电位分别升高了 80 mV 和 100 mV，这表明其在腐蚀液中的腐蚀倾向明显降低。从陶瓷层的自腐蚀速率和年腐蚀速率也可以看出，处理后的试样腐蚀速率均降低了 2~3 个数量级，试样的耐腐蚀性得到明显提高。利用公式（1）和塔菲尔斜率（β_a 和 β_b）计算出试样的极化电阻值，可以看出，经过微弧氧化处理后，试样的极化电阻值分别为 3.06×10^4、7.69×10^4 Ω·cm^2，相比于镁锂合金的极化电阻值（6.45×10^2 Ω·cm^2）也得到了明显的提高。此外，包覆有 GO 的复合陶瓷层有着较高的腐蚀电位，其自腐蚀电流密度（2.69×10^{-7} A/cm^2）以及年腐蚀速率（2.85×10^{-3} mm/a）较不添加 GO 制备的陶瓷层减少了近 50%。

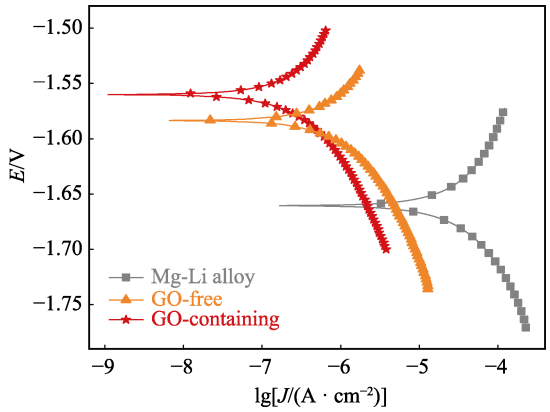


图 5　试样在 3.5%氯化钠溶液中的极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of specimens in 3.5%NaCl solution

结合图 1 可知，不添加 GO 制备的陶瓷层表面微孔数量较多，加之大量微颗粒堆积形成粗糙表面，为侵蚀性离子在其表面聚集创造了良好条件。侵蚀性离子通过表面微孔快速渗入膜层内部，导致其陶瓷层自腐蚀电位和极化电阻值均低于添加 GO 所制备的复合陶瓷层。复合陶瓷层表面大量微孔发生堵塞，这就使得侵蚀性离子进入膜层内部变得更加困难[25]。图 4 也表明 GO 的加入，虽然使得陶瓷层的厚度有所降低，但陶瓷层的致密度得到明显提高。即使少量侵蚀性离子穿过表面微孔进入膜层内部，其在膜层内部继续渗透的阻力也将显著增加，进而使得复合陶瓷层有着较低的腐蚀电流密度和较高的极化电阻值[26]。

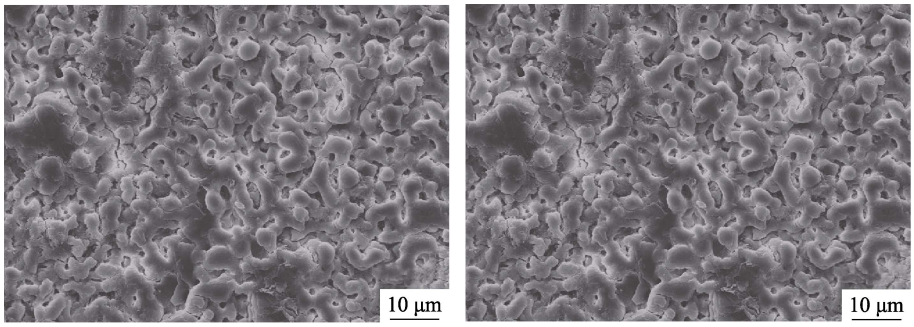
表 1　极化曲线数据

Tab.1 Polarization curve data

Specimens	J_{corr}/(A·cm^{-2})	E_{corr}/V	I_a/(mm·a^{-1})	β_a/(V·dec^{-1})	β_b/(V·dec^{-1})	R_p/(Ω·cm^2)
Mg-Li alloy	9.21×10^{-5}	−1.66	2.41	372.72	215.64	6.45×10^2
GO-free coating	4.65×10^{-7}	−1.58	5.57×10^{-3}	49.24	97.91	3.06×10^4
GO-containing coating	2.69×10^{-7}	−1.56	2.85×10^{-3}	85.76	106.55	7.69×10^4

图 6 为测完极化曲线后两种陶瓷层的表面形貌。由图可以看出，未添加 GO 制备的陶瓷层的表面形貌较图 1a 发生明显变化，陶瓷层表面均发现少量腐蚀裂纹，且部分微孔被白色腐蚀物质填充。相比于图 1a 中大量微颗粒堆积的粗糙表面，图 6a 中表面堆积颗粒减少了很多，但陶瓷层表面出现了几条尺寸较长的腐蚀裂纹。这可能是由于从放电通道内部喷射出的熔融态氧化物少部分溅射较远，在电解液急速冷却的作用下，在陶瓷层表面凝固成球形颗粒。这些球状微颗粒以及微孔周围凝固在类“火山口”状的陶瓷层中，因此陶瓷层存在着较大的内应力。在侵蚀性离子的腐蚀破坏下，球状微颗粒从陶瓷层表面脱落，并且“火山口”状的陶瓷层中产生微裂纹，这使得陶瓷层中的内应力得以释放，进而形成了图 6a 的表面腐蚀形貌[27]。

相较于图 1c，图 6b 中的形貌没有发生明显的变化，这得益于 GO 的加入，使得陶瓷层表面产生较少的球状微颗粒，而且大部分熔融态氧化物凝固于放电通道内壁处。由于放电通道内部相比于陶瓷层表面冷却速度相对缓慢，熔融态氧化物在凝固时有着充分的时间去释放内应力，最终使得陶瓷层表层内应力较小[28]。并且，添加 GO 制备的陶瓷层表面微孔大量堵塞，阻碍了侵蚀性离子渗入，因此图 6b 中表面并没有产生尺寸较大的腐蚀裂纹，也就没有发生陶瓷层表面腐蚀脱落的现象。



a 不添加GO制备的陶瓷层　　b 添加GO制备的陶瓷层

图 6　试样在 3.5%氯化钠溶液中浸泡 30 min 后的表面形貌

Fig.6 Morphologies of specimens immersed in 3.5% NaCl solution for 30 min: a) GO-free coating; b) GO-containing coating

2.6　浸泡试验分析

图 7 为添加 GO 前后制备的陶瓷层在 3.5%氯化钠溶液中浸泡不同时间后，所测得的动电位极化曲线。采用 Tafel 直线外推法得到（E_{corr}）、腐蚀电流密度（J_{corr}）、年腐蚀速率（I_a）以及极化电阻（R_p），表 2 和表 3 分别为上述极化曲线的分析结果。由图 7a 和图 7c 可知，随着在 3.5%氯化钠溶液中浸泡时间的延长，添加 GO 前后制备的陶瓷层的自腐蚀电位和极化电阻整体上逐渐降低，其腐蚀电流密度和年腐蚀速率则相应地升高。结合图 7a 和图 7b 可知，浸泡初期（浸泡 0.5~1 h），由于未添加 GO 制备的陶瓷层表面存在大量孔径较大的微孔，导致侵蚀性离子极易快速通过陶瓷层表面微孔并渗入到内部缺陷处。与之相比，包覆有 GO 的陶瓷层由于表面微孔堵塞，极大地延缓了侵蚀性离子的渗入，故而表现为较低的腐蚀电流密度和较高的极化电阻。随着浸泡时间逐渐延长至 1 h，大量侵蚀性离子通过陶瓷层表面缺陷渗入疏松层，并逐渐向陶瓷层内层渗透。

不添加 GO 制备的陶瓷层在浸泡中期（浸泡 3~12 h），其自腐蚀电位由−1.58 V 降低到−1.64 V，降低了 60 mV，腐蚀倾向明显增加；其自腐蚀速率由最初的 4.65×10^{-7} A/cm^2 升高到 5.13×10^{-6} A/cm^2，升高了将近 10 倍左右。在这个阶段，由于腐蚀液不断渗入疏松的陶瓷层内部，导致陶瓷层的极化电阻也由初始的 3.06×10^{4} Ω·cm^2 降低到 4.25×10^{3} Ω·cm^2，也降低了将近 90%左右。然而，随着浸泡时间的进一步延长（浸泡 24 h），陶瓷层的自腐蚀电位出现升高，自腐蚀电流密度也急剧减小，表明陶瓷层此时在氯化钠溶液中的耐蚀性得到提高。分析可知，浸泡中期，腐蚀液逐渐通过微孔渗入膜层内部缺陷处，并在缺陷处与膜层发生反应生成腐蚀产物，故而浸泡初期，陶瓷层的耐蚀性随着浸泡时间的延长逐渐降低[25-27]。当膜层内部缺陷处腐蚀产物积累量达到一定值时，会逐渐填充到缺陷处，使得陶瓷层内部致密度得到短时间的提升，进而对侵蚀性离子的渗入产生较大的阻碍作用，故而当浸泡时间为 24 h 时，膜层的耐蚀性得到一定程度的提高。随着浸泡时间的延长，进入浸泡后期（浸泡 72~168 h），陶瓷层的自腐蚀电位再次降低，自腐蚀电流密度也开始逐渐升高。浸泡时间为 168 h 时，陶瓷层的自腐蚀电位约为−1.65 V，已经比较接近镁锂合金基体的腐蚀电位，而且此时的自腐蚀电流密度升高至 7.32×10^{-6} A/cm^2，这表明陶瓷层中渗入越来越多的腐蚀液体，导致之前生成的腐蚀产物发生再次溶解[15]。此外，在陶瓷层与基体之间，由于存在大量腐蚀性液体，会在局部区域发生腐蚀微电池效应，进而加快陶瓷层的腐蚀破坏，使得陶瓷层逐渐失去对镁锂合金基体的保护作用。

由图 7c 和图 7d 可知，复合陶瓷层在氯化钠溶液中长时间浸泡，其耐蚀性能变化基本与上述不添加 GO 制备的陶瓷层耐蚀性变化趋势一致。然而，添加

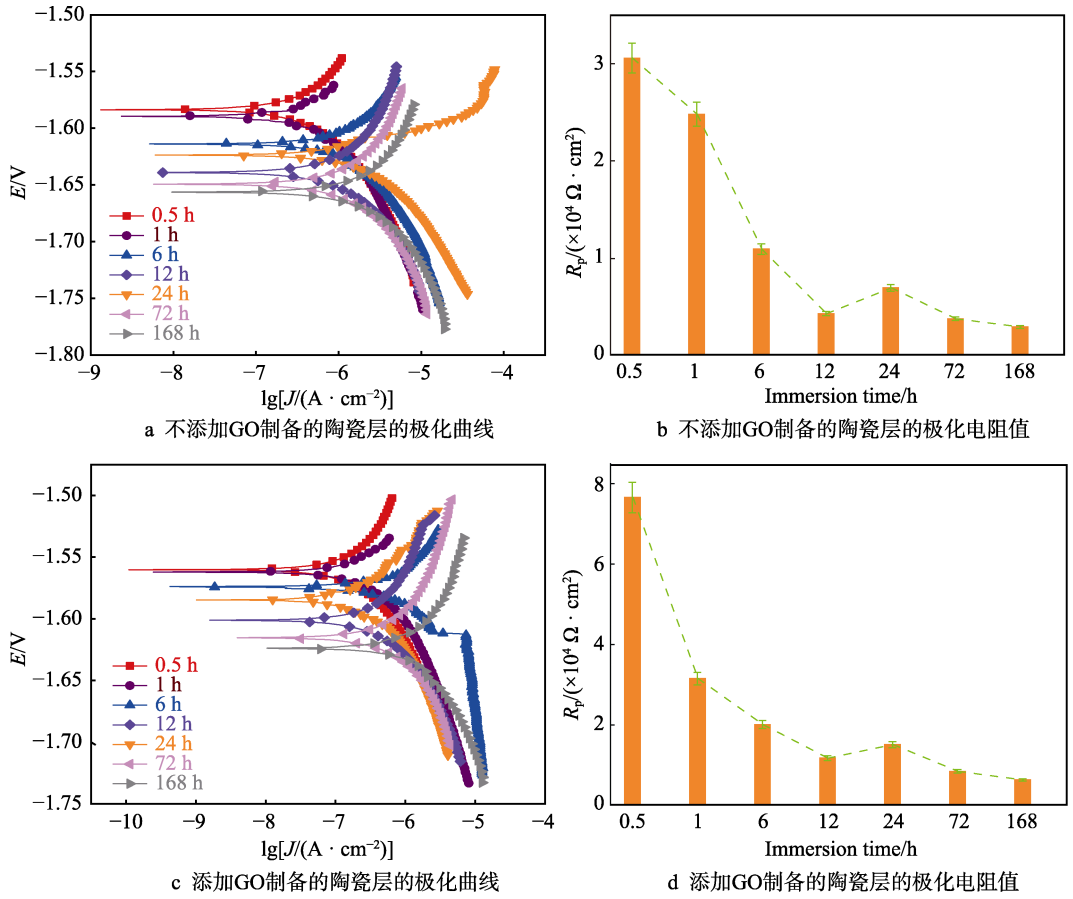


图 7　陶瓷层在 3.5%氯化钠溶液中浸泡不同时间后的极化曲线和极化电阻

Fig.7 Potentiodynamic polarization curves and polarization resistance of coatings immersed in 3.5%NaCl solution for different time: a, b) GO-free coating; c, d) GO-containing coating

表 2　不添加 GO 制备的陶瓷层在 3.5%氯化钠溶液中浸泡不同时间后的极化曲线数据

Tab.2 Polarization curve data of GO-free coating immersed in 3.5%NaCl solution for different time

Time/h	J_{corr}/(A·cm^{-2})	E_{corr}/V	I_a/(mm·a^{-1})	β_a/(V·dec^{-1})	β_b/(V·dec^{-1})	R_p/(Ω·cm^2)
0.5	4.65×10^{-7}	−1.58	5.57×10^{-3}	49.24	97.91	3.06×10^{4}
1	6.35×10^{-7}	−1.59	6.74×10^{-3}	52.35	117.48	2.48×10^{4}
6	2.89×10^{-6}	−1.61	3.07×10^{-2}	79.35	155.74	1.09×10^{4}
12	5.13×10^{-6}	−1.64	5.44×10^{-2}	79.22	136.52	4.25×10^{3}
24	3.62×10^{-6}	−1.62	3.84×10^{-2}	84.36	152.82	6.91×10^{3}
72	6.37×10^{-6}	−1.65	6.76×10^{-2}	85.92	149.31	3.72×10^{3}
168	7.32×10^{-6}	−1.65	7.76×10^{-2}	77.35	128.94	2.87×10^{3}

表 3　添加 GO 制备的陶瓷层在 3.5%氯化钠溶液中浸泡不同时间后的极化曲线数据

Tab.3 Polarization curve data of GO-containing coating immersed in 3.5%NaCl solution for different time

Time/h	J_{corr}/(A·cm^{-2})	E_{corr}/V	I_a/(mm·a^{-1})	β_a/(V·dec^{-1})	β_b/(V·dec^{-1})	R_p/(Ω·cm^2)
0.5	2.69×10^{-7}	−1.56	2.85×10^{-3}	85.76	106.55	7.69×10^{4}
1	3.59×10^{-7}	−1.56	4.13×10^{-3}	36.33	93.11	3.16×10^{4}
6	5.98×10^{-7}	−1.57	6.25×10^{-3}	42.38	76.76	2.01×10^{4}
12	1.20×10^{-6}	−1.60	1.27×10^{-2}	93.72	126.48	1.17×10^{4}
24	8.55×10^{-7}	−1.58	9.07×10^{-3}	47.54	79.83	1.51×10^{4}
72	3.33×10^{-6}	−1.62	3.53×10^{-2}	114.61	146.72	8.41×10^{3}
168	6.26×10^{-6}	−1.62	6.64×10^{-2}	154.74	215.93	6.26×10^{3}

GO 制备的陶瓷层在浸泡初期，尤其在浸泡 0.5 h 至 6 h 的时间里，其自腐蚀电位降低不是很明显，自腐蚀电流密度也是略有增加。即使在浸泡至 6 h 时，添加 GO 制备的陶瓷层的极化电阻值仍高达 $2.01\times10^4\ \Omega\cdot cm^2$，自腐蚀电流密度维持在 $5.98\times10^{-7}\ A/cm^2$，几乎与不添加 GO 制备的陶瓷层浸泡初期的腐蚀数据接近。这主要是由于该陶瓷层表面微孔堵塞，陶瓷层内部结构致密，致使浸泡初期侵蚀性离子难以快速渗入陶瓷层中以及难以在陶瓷层中迅速扩散，故而该陶瓷层表现出良好的耐腐蚀性能。当浸泡时间由 12 h 延长至 24 h 时，该陶瓷层的耐蚀性能也出现暂时提高现象，主要体现在自腐蚀电流密度的降低和陶瓷层极化电阻的升高。这是由于侵蚀性离子逐渐地渗入，与陶瓷层发生反应，生成的腐蚀产物填充到陶瓷层中缺陷处，短时间内提高了陶瓷层的致密度，进而提高了陶瓷层的耐蚀性能[27]。而随着浸泡时间的延长，陶瓷层中腐蚀性液体含量逐渐增多，腐蚀产物逐渐溶解于腐蚀液中，并在陶瓷层与基体之间发生腐蚀微电池效应，进而加快了侵蚀性离子的腐蚀进程。

3　结论

1）通过将 GO 添加剂均匀分散到电解液中，在镁锂合金表面成功地制备出包覆有 GO 的复合陶瓷层。该复合陶瓷层表面微孔数量减少，部分微孔发生堵塞现象；虽然复合陶瓷层的厚度有所降低，但其致密性得到明显提高。

2）陶瓷层主要由 SiO_2、Mg_2SiO_4 以及 MgO 组成，而氧化石墨烯的加入，促进了更多 MgO 的生成。XPS 谱图也表明，添加 GO 制备的陶瓷层表面含有羟基和羰基等含氧官能团。

3）镁锂合金经过微弧氧化处理后，耐蚀性得到明显提升。而复合陶瓷层则有着最高的极化电阻值，约为 $7.69\times10^4\ \Omega\cdot cm^2$，并维持最低的自腐蚀电流密度 $2.69\times10^{-7}\ A/cm$。

4）在浸泡初期，少量腐蚀液通过表面微孔渗入陶瓷层并与之反应生成腐蚀产物，腐蚀产物的累积反而提高了陶瓷层的致密性，使得陶瓷层耐蚀性出现短暂的升高现象。而随着浸泡时间延长，大量腐蚀液渗入陶瓷层以及腐蚀产物逐渐溶解，使得局部陶瓷层与基体金属之间发生腐蚀微电池效应，进而加快了侵蚀性离子的腐蚀进程。

参考文献：

[1] 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 & pollution control, 2013, 33(6): 25-28.

[2] 仲志国, 卢志文, 赵亚忠. 镁锂合金的研究进展[J]. 热加工工艺, 2012, 41(4): 76-79.
ZHONG Zhi-guo, LU Zhi-wen, ZHAO Ya-zhong. Study on research status of Mg-Li alloys[J]. Hot working technology, 2012, 41(4): 76-79.

[3] 周婉秋, 单大勇, 韩恩厚, 等. 镁合金无铬化学转化膜的耐蚀性研究[J]. 材料保护, 2002, 35(2): 11-13.
ZHOU Wan-qiu, SHAN Da-yong, HAN En-hou, et al. Studies on corrosion resistance of a non-chromate conversion coating for magnesium alloys[J]. Materials protection, 2002, 35(2): 11-13.

[4] HUA Y L, ZHANG Z G, LI W. Microstructure and degradation properties of C-containing composite coatings on magnesium alloy wires treated with micro-arc oxidation[J]. Surface & coatings technology, 2016, 291: 70-78.

[5] CHEN F, ZHOU H, YAO B, et al. Corrosion resistance property of the ceramic coating obtained through microarc oxidation on the AZ31 magnesium alloy surfaces[J]. Surface & coatings technology, 2007, 201(9): 4905-4908.

[6] SONG Y W, SHAN D Y, CHEN R S, et al. Corrosion characterization of Mg-8Li alloy in NaCl solution[J]. Corrosion science, 2009, 51(5): 1087-1094.

[7] LI X J, LUAN B L. Discovery of Al_2O_3 particles incorporation mechanism in plasma electrolytic oxidation of AM60B magnesium alloy[J]. Materials letters, 2012, 86: 88-91.

[8] GU Y H, CAI X J, GUO Y J, et al. Effect of chloride ion level on the corrosion performance of MAO modified AZ31 alloy in NaCl solutions[J]. Materials & design, 2013, 43: 542-548.

[9] ABULSAIN M, BERKANI A, BONILLA F A, et al. Anodic oxidation of Mg-Cu and Mg-Zn alloys[J]. Electrochimica acta, 2004, 49(6): 899-904.

[10] KHALFAOUI W, VALERIO E, MASSE J E, et al. Excimer laser treatment of ZE41 magnesium alloy for corrosion resistance and microhardness improvement[J]. Optics and lasers in engineering, 2010, 48(9): 926-931.

[11] GRAY J E, LUAN B. Protective coatings on magnesium and its alloys—A critical review[J]. Journal of alloys and compounds, 2002, 336(1-2): 88-113.

[12] [YAMAMOTO A, WATANABE A, SUGAHARA K, et al. Improvement of corrosion resistance of magnesium alloys by vapor deposition[J]. Scripta materialia, 2001, 44(7): 1039-1042.

[13] MOHAMMADI S, TAROMI F A, SHARIATPANAHI H, et al. Electrochemical and anticorrosion behavior of functionalized graphite nanoplatelets epoxy coating[J]. Journal of industrial & engineering chemistry, 2014, 20(6): 4124-4139.

[14] YANG W, XU D P, GUO Q Q, et al. Influence of electrolyte composition on microstructure and properties of coatings formed on pure Ti substrate by micro arc oxidation[J]. Surface & coatings technology, 2018, 349(15): 522-528.

[15] WILKE B M, ZHANG L, LI W, et al. Corrosion performance of MAO coatings on AZ31 Mg alloy in simulated body fluid vs. earle's balance salt solution[J]. Applied surface science, 2016, 363: 328-337.

（下转第 345 页）

[44] 刘汉功. 水性双组分聚氨酯面漆起泡原因分析[J]. 涂料技术与文摘, 2016, 37(7): 47-49.
LIU Han-gong. Cause analysis of blister on surface of waterborne 2K PU topcoat[J]. Coatings technology and abstracts, 2016, 37(7): 47-49.

[45] 王海峰, 庄妍, 于晓燕, 等. 一种环氧树脂改性水性聚氨酯涂料的制备及其性能研究[J]. 胶体与聚合物, 2018, 36(4): 148-149.
WANG Hai-feng, ZHUANG Yan, YU Xiao-yan, et al. Preparation and properties of waterborne polyurethane coating modified by epoxy resin[J]. Chinese journal of colloids and polymer, 2018, 36(4): 148-149.

[46] 樊小丽. 双组分水性聚氨酯汽车面漆的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
FAN Xiao-li. Preparation and study of property of two-component water-borne polyurethane automobile topcoating[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.

[47] 康圆, 郑水蓉, 苏航, 等. 有机硅改性水性聚氨酯乳液的制备及其性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(3): 4-7.
KANG Yuan, ZHENG Shui-rong, SU Hang, et al. Study on preparation and properties of waterborne polyurethane emulsion modified by organic silicone[J]. China adhesives, 2011, 20(3): 4-7.

[48] 黄菊梅. 水性丙烯酸酯清漆的制备及漆膜性能的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2012.
HUANG Ju-mei. Preparation of water-borne acrylic clearcoats and study on the film properties[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2012.

[49] 楚绍华. 涂装工艺参数智能调控系统设计开发[D]. 镇江: 江苏大学, 2017.
CHU Shao-hua. Design and development of intelligent control system for painting process parameters[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017.

[50] 曾德锦, 吴珍珍, 金忠. 浅谈水性3C1B汽车涂装工艺的应用[J]. 汽车实用技术, 2018(21): 245-250.
ZENG De-jin, WU Zhen-zhen, JIN Zhong. Brief talking on the application of waterborne 3C1B automotive painting process[J]. Automobile applied technology, 2018(21): 245-250.

[51] LAMPE T, EISENBERG S, RODR´IGUEZ C E. Plasma surface engineering in the automotive industry—Trends and future prospectives[J]. Surface and coatings technology, 2003, 174-175: 1-7.

[52] 司先锋, 马壮, 高丽红, 等. 等离子喷涂沉积 Al_2O_3-SiO_2 涂层的光学性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(2): 236-242.
SI Xian-feng, MA Zhuang, GAO Li-hong, et al. Optical properties of Al_2O_3-SiO_2 coating deposited by plasma spraying[J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2019, 47(2): 236-242.

（上接第 313 页）

[16] 夏伶勤, 韩建民, 崔世海, 等. SiC_p/A356 复合材料微弧氧化陶瓷膜的生长规律与性能[J]. 材料工程, 2016, 44(1): 40-46.
XIA Ling-qin, HAN Jian-min, CUI Shi-hai, et al. Growth law and properties of ceramic coatings on SiC_p/A356 composite fabricated by micro-arc oxidation[J]. Journal of materials engineering, 2016, 44(1): 40-46.

[17] 朱庆振, 薛文斌, 鲁亮, 等. $(Al_2O_3$-$SiO_2)_{sf}$/AZ91D 镁基复合材料微弧氧化膜的制备及电化学阻抗谱分析[J]. 金属学报, 2011, 47(1): 74-80.
ZHU Qing-zhen, XUE Wen-bin, LU Liang, et al. Preparation of micro-arc oxidation coating on magnesium matrix composite and its electrochemical impedance spectroscopic analysis[J]. Acta metallurgica sinica, 2011, 47(1): 74-80.

[18] 马臣, 高燕, 李慕勤, 等. 纳米 SiO_2 对纯镁超声微弧氧化涂层组织结构及性能的影响[J]. 中国体视学与图像分析, 2014(1): 50-56.
MA Chen, GAO Yan, LI Mu-qin, et al. Effect of n-SiO_2 on microstructure and mechanical properties of the coatings formed on pure magnesium by ultrasonic-micro-arc oxidation[J]. Chinese journal of stereology and image analysis, 2014(1): 50-56.

[19] MA K J, BOSTA M M S A, WU W T. Preparation of self-lubricating composite coatings through a micro-arc plasma oxidation with graphite in electrolyte solution[J]. Surface & coatings technology, 2014, 259: 318-324.

[20] CHEN Q Z, JIANG Z Q, TANG S G, et al. Influence of graphene particles on the micro-arc oxidation behaviors of 6063 aluminum alloy and the coating properties[J]. Applied surface science, 2017, 423: 939-950.

[21] WANG S Y, SI N C, XIA Y P, et al. Influence of nano-SiC on microstructure and property of MAO coating formed on AZ91D magnesium alloy[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2015, 25(6): 1926-1934.

[22] KASEEM M, LEE Y H, KO Y G. Incorporation of MoO_2 and ZrO_2 particles into the oxide film formed on 7075Al alloy via micro-arc oxidation[J]. Materials letters, 2016, 182: 260-263.

[23] GUPTA B, KUMAR N, TITOVICH K A, et al. Lubrication properties of chemically aged reduced graphene-oxide additives[J]. Surfaces & interfaces, 2017(7): 6-13.

[24] SHIN K R, NAMGUNG S, YOO B, et al. Electrochemical response of ZrO_2-incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation[J]. Surface & coatings technology, 2011, 205(13): 3779-3784.

[25] CHEN F, ZHANG Y L, ZHANG Y. Effect of graphene on micro-structure and properties of MAO coating prepared on Mg-Li alloy[J]. International journal of electrochemcal science, 2017, 12(7): 6081-6091.

[26] CUI L Y, GAO S D, LI P P, et al. Corrosion resistance of a self-healing micro-arc oxidation/polymethyltrimethoxysilane composite coating on magnesium alloy AZ31[J]. Corrosion science, 2017, 118: 84-95.

[27] LI O L, TSUNAKAWA M, SHIMADA Y, et al. Corrosion resistance of composite oxide film prepared on Ca-added flame-resistant magnesium alloy AZCa612 by micro-arc oxidation[J]. Corrosion science, 2017, 125: 99-105.

[28] JONI M S, FATTAH-ALHOSSEINI A. 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 & compounds, 2016, 661: 237-244.