高低电压下不同厚度微弧氧化膜抗蚀电化学响应对比研究

孙乐[1]，马颖[1]，安凌云[1]，王兴平[1]，高唯[2]

（1.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，兰州 730050；2.奥克兰大学 工学院，新西兰 奥克兰 1142）

摘 要：目的 对比研究具有不同厚度的微弧氧化膜的抗蚀电化学响应。**方法** 通过调整电压，在硅酸盐电解液体系中，于 AZ91D 镁合金表面制备具有不同厚度的微弧氧化膜层。利用 SEM、EPMA 和 XRD 研究膜层的微观形貌、元素及物相组成，进而采用循环伏安（CV）法、动电位极化曲线和电化学阻抗谱（EIS），对比研究该膜层的抗蚀电化学响应。**结果** AZ91D 镁合金经微弧氧化处理后，其抗蚀性得以显著提高，但不同厚度的膜层的抗蚀电化学响应不同。相比低电压下制备的薄膜，高电压下制备的厚膜的抗蚀物相含量高，CV 曲线环面积和腐蚀电流密度均降低了约 1 个数量级，线性极化电阻增大了约 3.7 倍，且其阻抗模值更高，膜层抗蚀性更优。两膜层的腐蚀失效过程不同。厚膜的腐蚀过程主要经历了 2 个阶段：腐蚀介质逐渐渗入膜层和腐蚀介质渗透至膜基界面侵蚀基体。薄膜的腐蚀过程经历了 3 个阶段：腐蚀介质逐渐渗入膜层、腐蚀介质渗透至膜基界面侵蚀基体和膜层完全失效。**结论** 厚膜呈现出较弱的腐蚀倾向和优异的抗蚀性能，三种电化学测试的结果都能较好地相互印证，但在揭示膜层的腐蚀过程和腐蚀机制时各自的深入程度不同。

关键词：AZ91D 镁合金；微弧氧化；膜厚；抗蚀性；循环伏安；动电位极化曲线；电化学阻抗谱；电化学响应

中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2021)01-0366-09

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.01.033

Comparative Study on Anti-corrosion Electrochemical Response of Micro-arc Oxidation Coatings with Different Thicknesses under High and Low Voltage

***SUN Le*[1], *MA Ying*[1], *AN Ling-yun*[1], *WANG Xing-ping*[1], *GAO Wei*[2]**

(1.Province-ministry Co-constructed State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2.Faculty of Engineering, The University of Auckland, Auckland 1142, New Zealand)

ABSTRACT: The aims is to study the anti-corrosion electrochemical responses of micro-arc oxidation (MAO) coatings with

收稿日期：2020-04-23；**修订日期：**2020-12-18

Received：2020-04-23；**Revised：**2020-12-18

基金项目：甘肃省创新研究群体计划（1111RJDA011）

Fund：Supported by the Creative Research Group Fund Grant of Gansu Province (1111RJDA011)

作者简介：孙乐（1986—），男，博士研究生，主要研究方向为镁合金的表面改性。

Biography：SUN Le (1986—), Male, Doctoral candidate, Research focus: surface modification of magnesium alloys.

通讯作者：马颖（1966—），女，博士，教授，主要研究方向为轻金属的表面改性与防护。邮箱：maying@lut.edu.cn

Corresponding author：MA Ying (1966—), Female, Doctor, Professor, Research focus: surface modification and protection of light metals. E-mail: maying@lut.edu.cn

引文格式：孙乐，马颖，安凌云，等. 高低电压下不同厚度微弧氧化膜抗蚀电化学响应对比研究[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 366-374.

SUN Le, MA Ying, AN Ling-yun, et al. Comparative study on anti-corrosion electrochemical response of micro-arc oxidation coatings with different thicknesses under high and low voltage[J]. Surface technology, 2021, 50(1): 366-374.

different thicknesses contrastively. AZ91D magnesium alloys were treated in silicate-containing electrolyte by adjusting the voltage in order to obtain MAO coatings with different thicknesses, the microstructure, element and phase composition of these coatings were studied by using SEM, EPMA and XRD, respectively. And the anti-corrosion electrochemical responses of the coatings were studied contrastively by cyclic voltammetry (CV), potentiodynamic polarization test and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Anti-corrosion property of AZ91D magnesium alloys is significantly improved after MAO treatment, and the anti-corrosion electrochemical responses of the coatings with different thicknesses vary. Compared with the thin coating prepared under low voltage, the closed ring area surrounded by the CV curve and the corrosion current density of the thick coating prepared under high voltage both reduce about one order of magnitude, and its linear polarization resistance increases approximately 3.7 times. Meanwhile, its impedance modulus is higher and thus it exhibits more superior anti-corrosion performance. At the same time, the corrosion processes of two kinds of coatings are different, which can be divided into two stages for the thick coating, namely, the corrosive medium gradually penetrates into the coating, and then down to the interface between the coating and the substrate, eroding the substrate. While the deterioration of the thin coating mainly experiences three stages: the corrosive medium gradually infiltrates into the coating and penetrates through the coating/substrate interface, then corrodes the substrate, and finally the coating completely fails. In conclusion, the thick MAO coating has weak corrosion tendency and excellent anti-corrosion property, which is supported by the above three electrochemical testing results that reveal the corrosion process and mechanism of the thick coating with different degree respectively.

KEY WORDS: AZ91D magnesium alloys; micro-arc oxidation; coating thickness; anti-corrosion properties; cyclic voltammetry; potentiodynamic polarization curve; electrochemical impedance spectroscopy; electrochemical response

镁合金因质轻、电磁屏蔽性好、比刚度和比强度高、易于回收等诸多优点，被广泛应用于纺织、3C 产品、汽车和航空航天等领域。但镁及其合金化学性质活跃，在潮湿的大气及海洋环境中极易发生腐蚀，这严重制约了镁及其合金的广泛应用，因此在使用前需进行表面改性处理。目前，常用的表面处理技术有表面喷涂、有机涂层、离子注入、激光熔覆、化学转化、阳极氧化和微弧氧化等，其中微弧氧化（Micro-arc oxidation，MAO）是一种新型的镁合金表面处理技术，该技术预处理工艺简单、操作方便、效率高、电解液无污染，并能在镁合金表面原位生成一层陶瓷质氧化膜。这种陶瓷质氧化膜因与基体结合紧密、膜层均匀且致密，防腐性能优良，可有效保护镁合金基体免受侵蚀[1-4]。

微弧氧化膜层的抗蚀性能主要依赖于膜层厚度、物相组成、致密性及膜层表面缺陷等因素。而研究表明，膜层厚度主要受电压、频率、占空比、电解液组成及浓度、处理时间等一系列工艺参数影响[5-10]。其中，电压决定了微弧氧化过程中的电场强度，影响阴阳离子的迁移速率、起弧电压及时间[11-13]，进而影响膜层的厚度，最终影响膜层的抗蚀性能。而研究微弧氧化膜层抗蚀性能的方法主要有盐雾实验、浸泡实验和电化学实验等[14-16]，其中电化学实验又可分为循环伏安法、开路电位、动电位极化和电化学阻抗谱等。迄今为止，广大学者多采用动电位极化曲线和电化学阻抗谱，来研究微弧氧化膜层的抗蚀性能。但针对不同厚度膜层抗蚀电化学响应的对比研究仍较少，且对这些电化学方法的检测结果进行评估的报道也鲜少。

本文基于高、低两种代表性的电压，制备了厚度明显不同的微弧氧化膜层，结合膜层的微观结构、元素及物相组成，对比分析并探讨了膜层在中性氯化钠介质中的抗蚀电化学响应。

1　试验

1.1　膜层制备

本实验选用的基体材料为商用铸态 AZ91D 镁合金（30 mm×20 mm×8 mm），其中各元素组成（质量分数）分别为：Al 8.3%~9.7%，Zn 0.35%~1.0%，Mn 0.17%~0.27%，Si≤0.05%，Cu≤0.025%，Ni≤0.001%，Fe≤0.004%，其余的为 Mg。在微弧氧化处理前，所有的试样经 400 及 800#水砂纸打磨、去离子水清洗和冷风吹干，以备用。采用自制的双极性脉冲电源，在 450 V 和 300 V 两种电压下进行恒压微弧氧化处理，其中试样为阳极，不锈钢片为阴极。选用的电解液为硅酸盐体系（$Na_2SiO_3·9H_2O$ 20 g/L，KF 2 g/L，NaOH 8 g/L），处理时间为 20 min，频率和占空比分别为 700 Hz 和 20%。实验过程中对电解液进行冷却，使其温度不超过 20 ℃。

1.2　膜层表征

通过 TT260 型数字式涡流测厚仪测量微弧氧化膜层的厚度，具体操作为：选取 8 个试样，并分别在其正反面随机各测量 10 次。利用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜观察膜层的表截面形貌。采用 EPMA-1600 型电子探针分析仪检测膜层的元素组成及其含量，每

个试样选择两个视场，并在每个视场上采集 5 个数据。借助日本理学（Rigaku）D/Max-2400 型 X 射线衍射仪分析膜层的物相组成，阳极选用铜靶，入射角为 3°，扫描范围为 20°~80°，扫描步长为 0.1°。

通过 CHI660C 型电化学工作站表征膜层的抗蚀性能，使用标准三电极体系进行评估，其中工作电极是裸露面积为 1 cm^2 的镁合金试样，参比电极为饱和甘汞电极（SCE），辅助电极为铂电极。腐蚀介质选用 3.5%（质量分数）的中性氯化钠溶液。具体测试如下：

1）循环伏安法。采用阳极扫描，扫描范围为 −1.9~0 V，扫描速率为 1 mV/s，扫描段数为 2 段。将试样浸泡 30 min 后进行测试。

2）Tafel 极化。初始电位为−2 V，终止电位为−1 V，扫描速率为 5 mV/s。将试样浸泡 30 min 后进行测试。

3）交流阻抗谱。按浸泡时间分别为 0.5、3、6、10、24、48、72 h 对试样依次进行交流阻抗谱测试，检测过程中的初始电位为开路电位，频率范围为 10^{-2}~10^5 Hz，振幅为 10 mV。每个工艺方案分别测试 2 次，并通过 ZSimpWin3.2 软件对交流阻抗谱进行拟合。

为确保实验数据的重复性和可靠性，膜层厚度和 EPMA 点扫数据均为排除异常值后的平均值。进行循环伏安和动电位极化测试时，每个工艺方案选取 8 个采样点，排除异常值后取平均值。

2　结果与讨论

2.1　电流-时间曲线

图 1 为不同电压下微弧氧化过程中的电流-时间变化曲线。从图 1 可以看出，在两种电压下，微弧氧化过程中的电流随处理时间具有相同的变化规律，均在微弧氧化初期，随着处理时间的延长而快速增加。这归因于在此阶段，电压和电流的变化遵循欧姆定律[17]，且电压的加载速率较大。在处理时间为 110 s 时，电流出现最大值，随后，在恒电压处理模式下，由于膜层厚度的增加，导致处理过程中电流逐渐减小，并最终趋于稳定。此外，在整个微弧氧化过程中，相比 300 V 电压下对应的电流，450 V 电压下的电流明显更大，这意味着在恒电压模式下，450 V 电压下制备的膜层会具有更高的厚度。

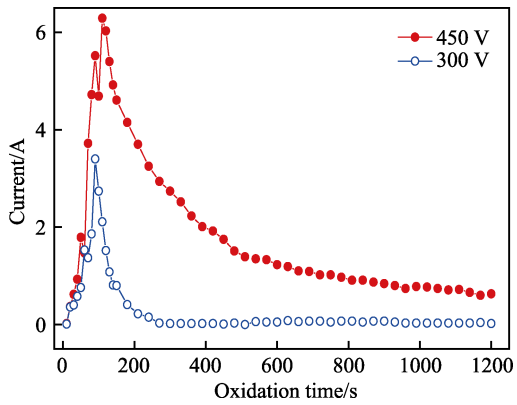


图 1　微弧氧化过程中的电流-时间曲线

Fig.1 Current-time curves during MAO process on AZ91D magnesium alloys under different voltages

2.2　膜层厚度

图 2 为不同电压下微弧氧化膜层的厚度。从图 2 可看出，通过调整电压制备出了两类厚度明显不同的膜层。450 V 电压下制备的膜层明显较厚，其厚度为 24.4 μm，然而 300 V 电压下，膜层的厚度是 3.6 μm，仅为前者的 1/6。这是由于电压越高，输入的能量越大，金属表面的氧化效率越高，膜层生长越快，膜层越厚。

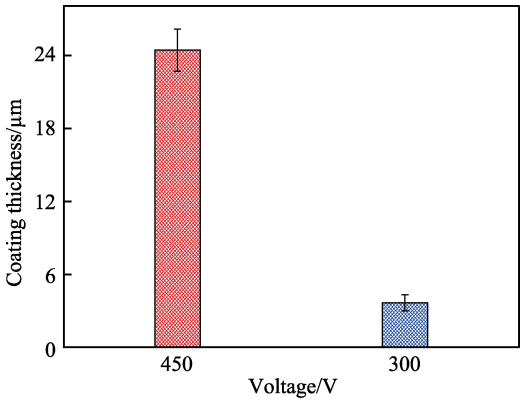


图 2　微弧氧化膜层的厚度

Fig.2 Thicknesses of MAO coatings

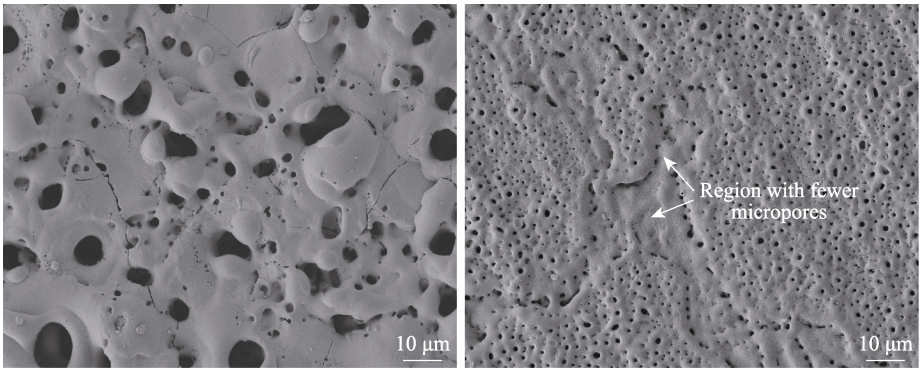
2.3　膜层表截面形貌

不同厚度的微弧氧化膜层的表面形貌如图 3 所示。从图 3 可知，膜层表面分布着类似“火山口”状结构，该结构可能是微弧氧化过程中不断击穿放电所致。厚膜表面熔融迹象明显，熔融物颗粒较大，存在些许微裂纹，微孔孔径较大，但微孔数量明显较少。薄膜中熔融物颗粒消失，表面微孔小但多，且膜层表面分布有微孔极少区，这是由于该膜层较薄，基体上不同相组成物的选择性起弧所致[18-19]。

不同厚度的微弧氧化膜层的截面形貌如图 4 所示。由图 4 可知，两膜层均与基体结合紧密，无明显的结合缝隙。厚膜中存有些许微孔和微裂纹，但未贯穿至基体；薄膜相对致密，微孔略小且少。

2.4　膜层元素及物相组成

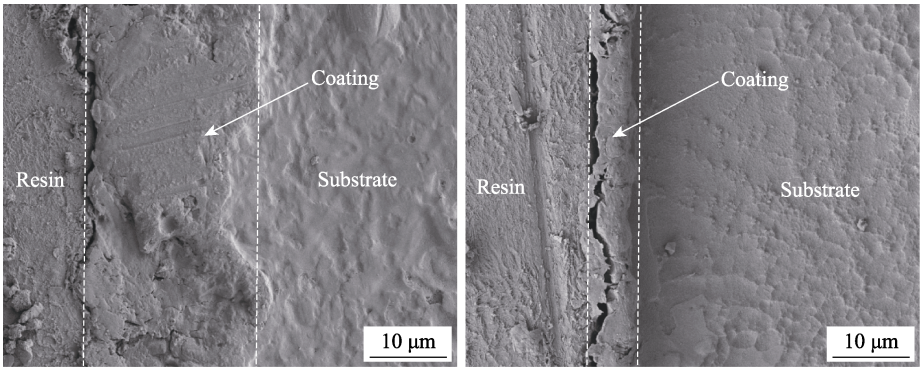
表 1 所列为具有不同厚度的微弧氧化膜层的元素组成及含量。从表 1 可以看出，微弧氧化膜层主要由 Mg、Al、Si、O、F 元素组成，其中 Mg、Al 元素主要来自镁合金基体，而 Si、O、F 元素主要来自电解液。值得注意的是，随着膜层厚度的增加，膜层中 Mg 元素含量减少，Si 元素含量增加，意味着厚膜含有更多的含 Si 化合物。



a 厚涂层　　b 薄涂层

图 3　不同厚度微弧氧化膜的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of MAO coatings with different thicknesses: a) thick coating; b) thin coating



a 厚涂层　　b 薄涂层

图 4　不同厚度微弧氧化膜的截面形貌

Fig.4 Cross-section morphologies of MAO coatings with different thicknesses: a) thick coating; b) thin coating

表 1　膜层的元素组成及含量

Tab.1 Composition and content of elements in the coating

wt.%

Samples	Mg	O	Si	Al	F	Si/Mg
Thick coating	29.8092	52.7521	13.6659	2.0804	1.6922	0.4584
Thin coating	32.1785	53.5856	9.2903	2.8398	2.3396	0.2887

图 5 所示为具有不同厚度膜层的物相组成。从图 5 中可以看出，膜层主要由 MgO、Mg_2SiO_4、Al_2O_3 和 MgF_2 等物相组成，其中，Mg 的衍射峰主要源于 X-ray 穿透膜层到达基体所致。此外，随着膜层厚度的增加，Mg_2SiO_4 衍射峰强度增加，这与 EPMA 点扫数据结果一致。

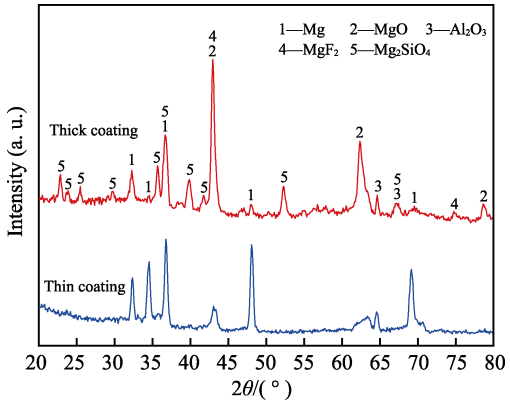


图 5　不同厚度微弧氧化膜的相组成

Fig.5 Phase composition of MAO coatings with different thicknesses

微弧氧化是一个复杂的电化学、等离子体化学和热化学过程[20-21]，在这个过程中，来自基体中的 Mg、Al 元素失去电子，溶解生成 Mg^{2+}和 Al^{3+}（式(1)、(2)），然后在电场作用下，迁移进入放电通道，与来自电解液中的 SiO_3^{2-}、O^{2-}、F^-反应，生成 $MgSiO_3$、MgO、Al_2O_3 和 MgF_2 等物相（式(3)—(6)）。

$$Mg \rightarrow Mg^{2+}+2e \quad (1)$$

$$Al \rightarrow Al^{3+}+3e \quad (2)$$

$$Mg^{2+}+SiO_3^{2-} \rightarrow MgSiO_3 \quad (3)$$

$$Mg^{2+}+O^{2-} \rightarrow MgO \quad (4)$$

$$2Al^{3+}+3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3 \quad (5)$$

$$Mg^{2+}+2F^- \rightarrow MgF_2 \quad (6)$$

与此同时，来自基体的 Mg^{2+}、Al^{3+}与来自电解液中的 OH^-反应，生成 $Mg(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$（式(7)—(8)），其在等离子体环境的高温下烧结生成 MgO 和 Al_2O_3 物相（式(9)—(10)）。此外，熔融态的 MgO 和 $MgSiO_3$ 也可能发生反应而生成 Mg_2SiO_4 物相（式(11)）。

$$Mg^{2+}+2OH^{-}\rightarrow Mg(OH)_2 \quad (7)$$

$$Al^{3+}+3OH^{-}\rightarrow Al(OH)_3 \quad (8)$$

$$Mg(OH)_2\rightarrow MgO+H_2O \quad (9)$$

$$2Al(OH)_3\rightarrow Al_2O_3+3H_2O \quad (10)$$

$$MgO+MgSiO_3\rightarrow Mg_2SiO_4 \quad (11)$$

通常，电压越高，击穿放电强度越大，击穿释放的热量就越多，温度就越高，局部熔融的面积就越大（见图 3a），熔融的 MgO 和 $MgSiO_3$ 含量越多，越有利于 Mg_2SiO_4 物相的生成。可见，高电压在促进膜层生长的同时，增加了膜层中 Mg_2SiO_4 物相的含量。

2.5　微弧氧化膜层抗蚀电化学响应

2.5.1　循环伏安法

图 6 所示为不同厚度的微弧氧化膜层的循环伏安曲线。由图 6 可知，厚膜和薄膜循环伏安曲线均形成了闭合的环，表明两膜层都发生了点蚀，但厚膜的循环伏安曲线所围成的环面积为 7.1×10^{-3} A·V，相比薄膜（5.5×10^{-2} A·V）减小了 1 个数量级，故厚膜的抗点蚀性能明显优于薄膜。这可能是因为厚膜较高的厚度对腐蚀介质和腐蚀产物的传输提供了较长的路径，使得膜层发生点蚀后产生的腐蚀产物难以及时排出膜层外面，堵塞在膜层微孔中，减缓了点蚀发展的速度。可见，较高的厚度对提高微弧氧化膜抗点蚀能力非常有利。

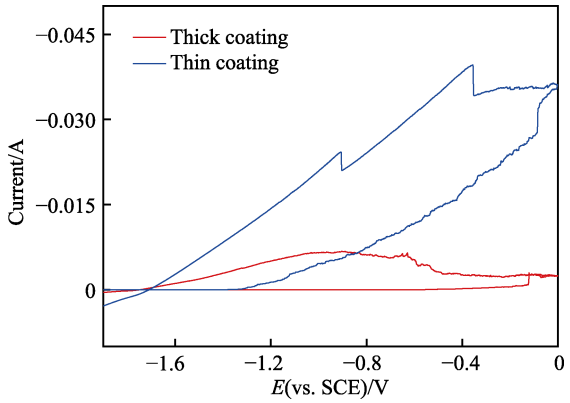


图 6　不同厚度微弧氧化膜的循环伏安曲线

Fig.6 Cyclic voltammetry curves of MAO coatings with different thicknesses

2.5.2　动电位极化曲线

图 7 为基体和不同厚度微弧氧化膜层的动电位极化曲线，表 2 为相应的拟合结果。相比基体，厚膜和薄膜的腐蚀电位 E_{corr} 均明显正移，腐蚀电流密度 J_{corr} 均减小，极化电阻 R_p 均增大，这表明微弧氧化处理可显著提高 AZ91D 镁合金基体的抗蚀性能。与薄膜相比，厚膜 E_{corr} 正移了 100 mV。通常，膜层的 E_{corr} 反映了膜层腐蚀的热力学倾向，与膜层的化学组成有关。在实验过程中，制备厚膜时电压越高，提供的能量就越高，这有利于 Mg_2SiO_4 物相的生成（见表 1 和图 5）。Mg_2SiO_4 的化学稳定性及抗蚀性较佳，因此含较多 Mg_2SiO_4 的厚膜的腐蚀倾向明显降低，呈现了优异的抗蚀性能。同时，厚膜的 J_{corr} 减小了近 1 个数量级，R_p 增大了约 3.7 倍，说明膜层较高的厚度阻碍了腐蚀介质与基体的直接接触，增大了腐蚀介质与腐蚀产物扩散和转移的难度，对镁合金基体提供了良好的物理屏障，进而拥有更优异的抗蚀性。

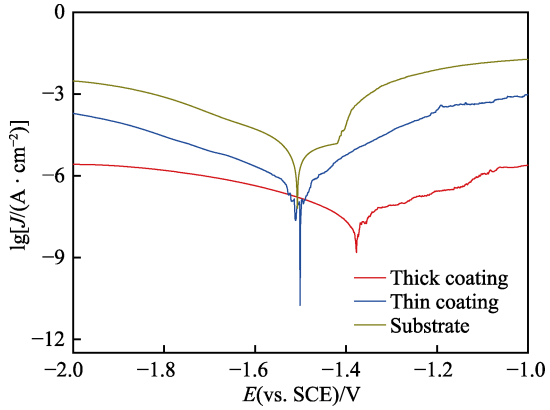


图 7　基体及不同厚度的微弧氧化膜的动电位极化曲线

Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of substrate and MAO coatings with different thicknesses

表 2　动电位极化曲线的拟合结果

Tab.2 Fitting results of potentiodynamic polarization curves

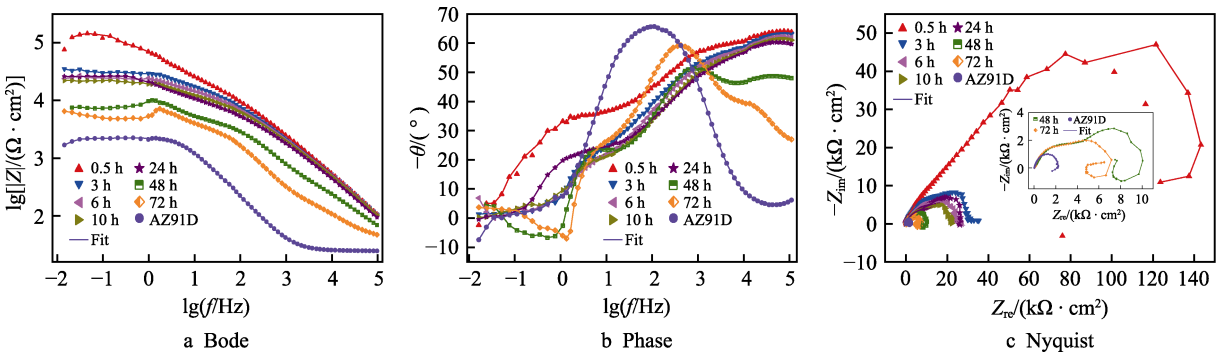
Samples	E_{corr}/V	J_{corr}/(A·cm^{-2})	b_a	b_c	R_p/(Ω·cm^2)
Thick coating	−1.39	6.68×10^{-8}	0.59	0.83	6.15×10^{5}
Thin coating	−1.49	1.17×10^{-7}	1.05	0.70	1.68×10^{5}
Substrate	−1.51	4.81×10^{-6}	1.35	0.83	3.15×10^{3}

2.5.3　交流阻抗测试

图 8 为基体和厚膜在不同浸泡时间下获得的电化学阻抗谱及拟合结果。从图 8b、c 可知，在浸泡初期（24 h 前），相位角为负值，其曲线出现了两个峰谷，对应的 Nyquist 图由两个容抗弧组成，故可采用如图 9a 所示的等效电路来拟合该阶段膜层的腐蚀过程。当浸泡时间超过 24 h 后，低频相位角变为正值，对应的 Nyquist 图中出现了低频感抗弧。研究表明，低频感抗弧的出现是由于基体腐蚀溶解所生成的产物造成的[22-24]，这表明腐蚀介质已经渗入膜层，到达了基体，使基体发生了局部腐蚀，可采用图 9b 所示的等效电路来拟合腐蚀后期膜层的腐蚀过程。在图 9 所示的等效电路中，R_s 为电解液电阻；R_p 为膜层外部疏松层电阻，与常相位元件 Q_p 并联；R_b 为膜层内部致密层电阻，与常相位元件 Q_b 并联；R_L 为点腐蚀对应的电阻，与电感 L 串联。同时根据图 9 所示的等效电路拟合的结果列于表 3、表 4。

结合图 8、表 3 和表 4 可知，浸泡时间从 0.5 h 延长至 3 h 时，膜层的 R_b 值急剧下降，Q_p 急剧增加，

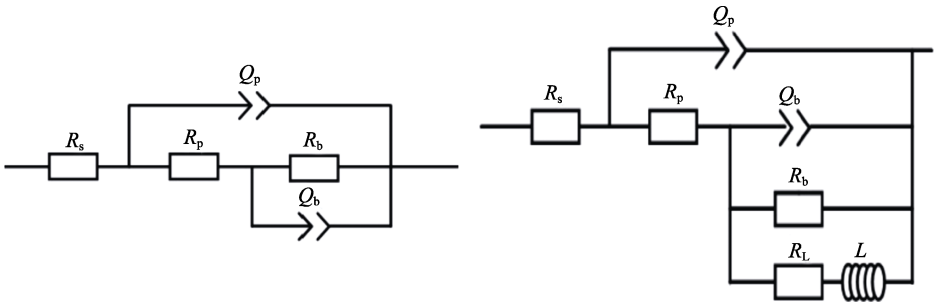
说明腐蚀介质中的氯离子逐渐从膜层外层渗透到了膜层内层，引起膜层内层电阻的减小和外层电容的增大。当浸泡时间从 3 h 延长至 24 h 时，由图 8a 所示的膜层阻抗曲线几乎重合，说明在此阶段，膜层基本未恶化。这可能是因为腐蚀产物填充了腐蚀通道，阻挡了腐蚀介质的进一步渗入，对基体起到了一定的保护，避免了基体遭到持续侵蚀。当浸泡时间超过 48 h 时，Nyquist 图中出现了感抗弧，说明试样表面发生了局部腐蚀。值得注意的是，浸泡 72 h 后，膜层的阻抗模值和容抗弧半径依然比基体大（图 8a、c）。文献[25-26]表明，膜层的阻抗模值和容抗弧半径反映了试样的抗蚀性能，阻抗模值越高、容抗弧半径越大，则试样的抗蚀性越好。因此，浸泡 72 h 后，膜层未完全破坏，仍对基体具有一定的保护作用。



a Bode　　b Phase　　c Nyquist

图 8　基体和厚膜浸泡不同时间后测得的 EIS 谱图及拟合曲线

Fig.8 EIS spectrogram and fitting curves of substrate as well as thick MAO coatings after immersion of different duration



a 0.5~24 h　　b 48~72 h

图 9　厚膜浸泡不同时间后的等效电路

Fig.9 Equivalent circuit of thick MAO coatings after immersion of different duration

表 3　厚膜浸泡初期的 EIS 拟合结果

Tab.3 Fitting EIS data of thick MAO coatings during the early immersion

Time/h	R_s/(Ω·cm^2)	Q_p/(F·cm^{-2})	n_p	R_p/(Ω·cm^2)	Q_b/(F·cm^{-2})	n_b	R_b/(Ω·cm^2)
0.5	8.38	7.75×10^{-7}	0.71	1.99×10^{4}	3.48×10^{-6}	0.61	1.42×10^{5}
3	17.45	1.36×10^{-6}	0.66	1.96×10^{4}	4.02×10^{-6}	0.83	1.31×10^{4}
6	18.40	1.48×10^{-6}	0.65	1.63×10^{4}	5.88×10^{-6}	0.84	9.25×10^{3}
10	13.24	1.45×10^{-6}	0.65	1.17×10^{4}	7.89×10^{-6}	0.74	1.07×10^{4}
24	19.33	2.06×10^{-6}	0.63	1.14×10^{4}	8.99×10^{-6}	0.78	1.62×10^{4}

表 4　厚膜浸泡后期的 EIS 拟合结果

Tab.4 Fitting EIS data of thick MAO coatings during the late immersion

Time/h	R_s/(Ω·cm^2)	Q_p/(F·cm^{-2})	n_p	R_p/(Ω·cm^2)	Q_b/(F·cm^{-2})	n_b	R_b/(Ω·cm^2)	R_L/(Ω·cm^2)	L/H
48	31.31	1.02×10^{-7}	0.92	2.37×10^{2}	2.34×10^{-6}	0.71	5.39×10^{3}	2.55×10^{3}	1.37×10^{3}
72	34.18	4.67×10^{-7}	0.88	1.13×10^{2}	3.27×10^{-6}	0.77	4.81×10^{3}	3.88×10^{2}	2.05×10^{2}

图 10 为基体和薄膜浸泡不同时间的电化学阻抗图。从图 10 可知，当浸泡时间低于 3 h 时，Nyquist 图中存在两个半径较大的容抗弧，表明在此阶段，膜层对基体提供了良好的保护作用，可以有效地阻挡腐蚀介质穿透进入膜层而腐蚀基体。当试样浸泡 6 h 后，Nyquist 图中出现了低频感抗弧，说明膜层已经发生了局部腐蚀。浸泡时间超过 48 h 后，膜层的阻抗模值和容抗弧半径均减小，且小于基体，说明膜层已完

全失效，丧失了对基体的保护功能。故可采用如图 11a—c 的等效电路图来拟合薄膜整个腐蚀过程中的 EIS 谱图，拟合的结果如表 5—7 所列。在图 11 中，R_f 为基体暴露在腐蚀液中之后，表面形成的钝化膜电阻，与常相位元件 Q_f 并联；R_{ct}、C_{dl} 分别为电荷转移电阻和双电层电容。

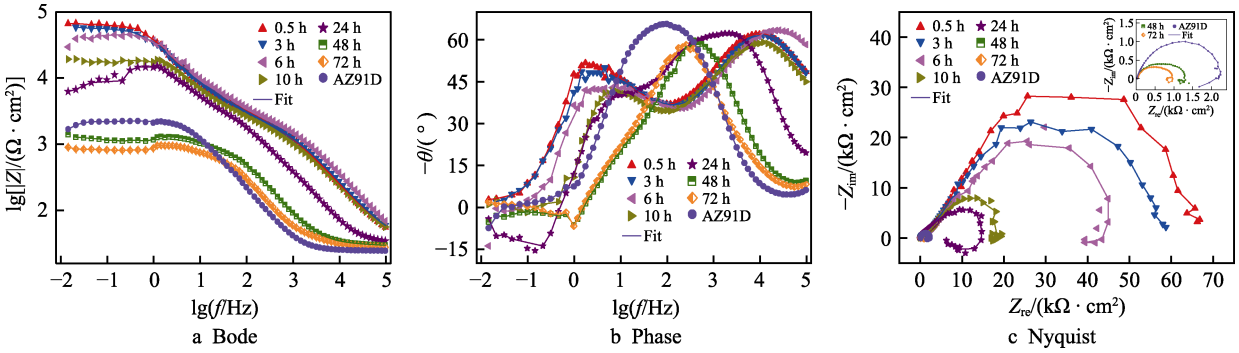


图 10　基体和薄膜浸泡不同时间后测得的 EIS 谱图及拟合曲线

Fig.10 EIS spectrogram and fitting curves of substrate as well as thin MAO coatings after immersion of different duration

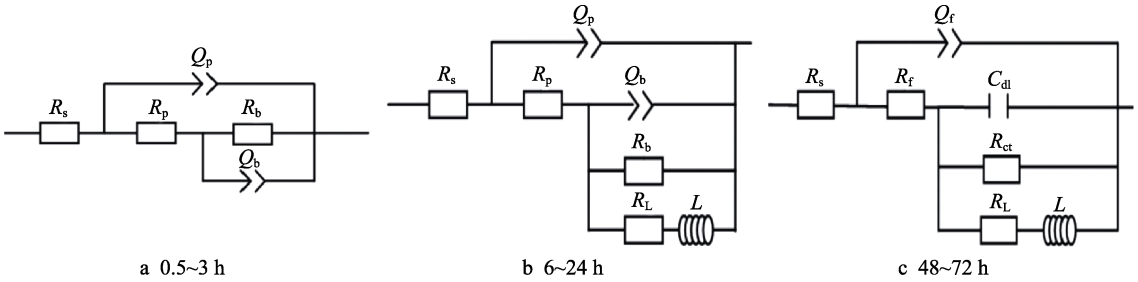


图 11　薄膜浸泡不同时间后的等效电路

Fig.11 Equivalent circuits of thin MAO coatings after immersion of different duration

表 5　薄膜在浸泡前期的 EIS 拟合结果

Tab.5 Fitting EIS data of thin MAO coatings during the early immersion

Time/h	R_s/(Ω·cm^2)	Q_p/(F·cm^{-2})	n_p	R_p/(Ω·cm^2)	Q_b/(F·cm^{-2})	n_b	R_b/(Ω·cm^2)
0.5	17.88	1.02×10^{-6}	0.75	3.97×10^{3}	4.14×10^{-6}	0.81	6.78×10^{4}
3	20.06	8.57×10^{-7}	0.76	3.31×10^{3}	4.73×10^{-6}	0.76	5.85×10^{4}

表 6　薄膜在浸泡中期的 EIS 拟合结果

Tab.6 Fitting EIS data of thin MAO coatings in the middle of immersion

Time/h	R_s/(Ω·cm^2)	Q_p/(F·cm^{-2})	n_p	R_p/(Ω·cm^2)	Q_b/(F·cm^{-2})	n_b	R_b/(Ω·cm^2)	R_L/(Ω·cm^2)	L/H
6	13.61	4.59×10^{-7}	0.78	2.64×10^{3}	7.12×10^{-6}	0.63	8.39×10^{4}	8.15×10^{4}	5.89×10^{4}
10	20.37	1.34×10^{-6}	0.73	3.03×10^{3}	5.30×10^{-6}	0.79	2.01×10^{4}	5.24×10^{4}	2.55×10^{4}
24	28.25	2.47×10^{-6}	0.80	4.09×10^{3}	6.22×10^{-6}	0.84	1.21×10^{4}	4.03×10^{3}	9.22×10^{3}

表 7　薄膜在浸泡后期的 EIS 拟合结果

Tab.7 Fitting EIS data of thin MAO coatings during the late immersion

Time/h	R_s/(Ω·cm^2)	Q_f/(F·cm^{-2})	n_f	R_f/(Ω·cm^2)	C_{dl}/(F·cm^{-2})	R_{ct}/(Ω·cm^2)	R_L/(Ω·cm^2)	L/H
48	29.58	7.18×10^{-6}	0.86	9.88×10^{2}	6.02×10^{-5}	3.32×10^{2}	236.21	62.32
72	28.88	1.23×10^{-5}	0.86	7.48×10^{2}	1.01×10^{-4}	2.11×10^{2}	78.93	35.32

综上可知，微弧氧化处理后，两膜层在浸泡 0.5 h 后均具有较高的 R_p、R_b 值，且 R_b 值均大于 R_p 值，表明膜层抗蚀性较好，且主要由膜层内部致密层决定。此外，同样的浸泡时间下，厚膜要比薄膜拥有更优异的抗蚀性能。

微弧氧化膜层的抗蚀性能受诸如厚度、相组成、致密性及膜层表面缺陷等一系列微观特征参量的共同影响。因此，具有不同厚度的膜层的微观特征参量不同，其抗蚀电化学响应也不同。厚膜的表面微孔较大，膜层致密性略差，但其较高的厚度给基体提供了

良好的物理屏障，且膜层中抗蚀物相含量高，使得膜层腐蚀电位更正，腐蚀倾向更低，抗点蚀能力更强，在腐蚀过程中，点蚀发展速率慢，且腐蚀恶化程度小。因此，厚膜呈现了较优异的抗蚀能力。此外，CV 曲线、Tafel 曲线和电化学阻抗谱在从不同角度证实厚膜抗蚀性能更佳的同时，也体现了三种测试方法之间良好的相互印证性，并展现了揭示膜层腐蚀过程和细节、腐蚀机制时各自不同的深入程度。

3　结论

1）AZ91D 镁合金经微弧氧化处理后，抗蚀性得以显著提高，且不同厚度的膜层的抗蚀电化学响应不同，但三种电化学测试结果都能较好地相互印证。

2）在循环伏安 CV 曲线测试中，厚膜的环面积为 7.1×10^{-3} A·V，比薄膜的减小了 1 个数量级，呈现了较强的抗点蚀能力。

3）在 Tafel 极化曲线测试中，厚膜的抗蚀性更佳。其 E_{corr} 相比基体和薄膜分别正移了 120 mV 和 100 mV；J_{corr} 较基体和薄膜分别减小了约 2 个和 1 个数量级；R_p 比基体增大了 2 个数量级，约为薄膜的 3.7 倍。

4）电化学阻抗谱 EIS 测试结果表明，微弧氧化膜内部致密层电阻 R_b 几乎比外部疏松层电阻 R_p 高 1 个数量级，即膜层内部致密层的抗蚀性优于外部疏松层，且厚膜的阻抗模值更高，抗蚀性更优异。在相同的浸泡时间内，薄膜的腐蚀过程经历了 3 个阶段：腐蚀介质逐渐渗入膜层，腐蚀介质渗透膜层到达膜基界面侵蚀基体和膜层完全失效。厚膜的腐蚀过程可划分为 2 个阶段：腐蚀介质逐渐渗入膜层和腐蚀介质渗透膜层到达膜基界面侵蚀基体，在第二阶段，膜层仍对基体有一定的保护作用。

参考文献：

[1] 郭兴伍, 郭嘉成, 章志铖, 等. 镁合金材料表面处理技术研究新动态[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 53-65.
GUO Xing-wu, GUO Jia-cheng, ZHANG Zhi-cheng, et al. New development trend of surface treatment technology for magnesium alloys[J]. Surface technology, 2017, 46(3): 53-65.

[2] DURDU S, BAYRAMOGLU S, DEMIRTAS A, et al. Characterization of AZ31 Mg alloy coated by plasma electrolytic oxidation[J]. Vacuum, 2013, 88(1): 130-133.

[3] DEHNAVI V, SHOESMITH D W, LUAN B L, et al. Corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminium alloy—The effect of the PEO process stage[J]. Materials chemistry and physics, 2015, 161(2): 1-10.

[4] 陈宏, 郭亚欣, 宫月, 等. 镁合金微弧氧化工艺参数研究[J]. 表面技术, 2017, 46(5): 34-39.
CHEN Hong, GUO Ya-xin, GONG Yue, et al. Process parameters of magnesium alloys micro-arc oxidation[J]. Surface technology, 2017, 46(5): 34-39.

[5] MONTAZREI M, DEHGHANIAN C, SHOKOUHFAR M, et al. Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti-6Al-4V alloy and its corrosion behavior[J]. Applied surface science, 2011, 257(16): 7268-7275.

[6] SU Pei-bo, WU Xiao-hong, JIANG Zhao-hua, et al. Effects of working frequency on the structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on a ZK60 Mg alloy[J]. International journal of applied ceramic technology, 2011, 8(1): 112-119.

[7] LU S F, LOU B S, YANG Y C, et al. Effects of duty cycle and electrolyte concentration on the microstructure and biocompatibility of plasma electrolytic oxidation treatment on zirconium metal[J]. Thin solid films, 2015, 596(5): 87-93.

[8] AN Ling-yun, MA Ying, LIU Yun-po, et al. Effects of additives, voltage and their interactions on PEO coatings formed on magnesium alloys[J]. Surface and coatings technology, 2018, 354(10): 226-235.

[9] 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
CUI Xue-jun, PING Jing, DOU Bao-jie, et al. Surface morphology and anti-corrosion of micro-arc oxidation coatings with different additives[J]. China surface engineering, 2018, 31(2): 39-50.

[10] 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]. Journal of alloys and compounds, 2012, 543(4): 109-117.

[11] 杜翠玲, 陈静, 汤莉, 等. 正向电压对 ZK60 镁合金微弧氧化过程及膜层的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(5): 1118-1126.
DU Cui-ling, CHEN Jing, TANG Li, et al. Effect of positive voltage on micro-arc oxidation process and coating of ZK60 Mg alloy[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2014, 24(5): 1118-1126.

[12] XU Ji-lin, LIU Fu, LUO Jun-ming, et al. Effects of anodic voltages on microstructure and properties of plasma electrolytic oxidation coatings on biomedical NiTi alloy[J]. Journal of materials science and technology, 2013, 29(1): 22-28.

[13] ZHU Wen-jun, FANG Yu-jing, ZHENG Hua-de, et al. Effect of applied voltage on phase components of composite coatings prepared by micro-arc oxidation[J]. Thin solid films, 2013, 544(8): 79-82.

[14] 张志莲, 张玉林, 陈飞. 氧化石墨烯对 Mg-Li 合金微弧氧化陶瓷层微观结构及耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 306-313.
ZHANG Zhi-lian, ZHANG Yu-lin, CHEN Fei. Effect of

grapheme oxide on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on Mg-Li alloy[J]. Surface technology, 2019, 48(6): 306-313.

[15] WANG Li, CHEN Li, YAN Zong-cheng, et al. Effect of potassium fluoride on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation films formed on AZ31 magnesium alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2009, 480(2): 469-474.

[16] 马颖, 冯君艳, 马跃洲, 等. 镁合金微弧氧化膜耐蚀性表征方法的对比研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(6): 442-448.
MA Ying, FENG Jun-yan, MA Yue-zhou, et al. Comparative study on characterization of corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2010, 30(6): 442-448.

[17] KASEEM M, KAMIL M P, KO Y G. Electrochemical response of MoO_2-Al_2O_3 oxide films via plasma electrolytic oxidation[J]. Surface and coatings technology, 2017, 322(9): 163-173.

[18] 马颖, 王永欣, 张洪峰, 等. 固溶处理对AZ91D镁合金微弧氧化的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(10): 1741-1747.
MA Ying, WANG Yong-xin, ZHANG Hong-feng, et al. Effect of solution heat treatment on mircoarc oxidation coatings of AZ91D magnesium alloy[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2009, 19(10): 1741-1747.

[19] LIU Can-can, XU Tong, SHAO Qing-ying, et al. Effects of Beta phase on the growth behavior of plasma electrolytic oxidation coating formed on magnesium alloys[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 784(5): 414-421.

[20] YEROKHIN A L, NIE X Y, LEYLAND A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surface and coatings technology, 1999, 122(15): 73-93.

[21] REHMAN Z U, SHIN S H, HUSSAIN I, et al. Structure and corrosion properties of the two-step PEO coatings formed on AZ91D Mg alloy in K_2ZrF_6-based electrolyte solution[J]. Surface and coatings technology, 2016, 307(10): 484-490.

[22] 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 microarc oxidation coating on $(Al_2O_3$-$SiO_2)_{sf}$/AZ91D magnesium matrix composite and its electrochemical impedance spectroscopic analysis[J]. Acta metallurgica sinica, 2011, 47(1): 74-80.

[23] LIANG J, BALA SRINIVASAN P, BLAWERT C, et al. Comparison of electrochemical corrosion behaviour of MgO and ZrO_2 coatings on AM50 magnesium alloy formed by plasma electrolytic oxidation[J]. Corrosion science, 2009, 51(10): 2483-2492.

[24] LIM T S, RYU H S, HONG S H, Electrochemical corrosion properties of CeO_2-containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation[J]. Corrosion science, 2012, 62(5): 104-111.

[25] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 157-166.
CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002: 157-166.

[26] WEN Lei, WANG Ya-ming, LIU Yan, et al. EIS study of a self-repairing microarc oxidation coating[J]. Corrosion science, 2011, 53(8): 618-623.

（上接第 330 页）

[17] 董秀萍, 刘国权, 牛犁, 等. 金属橡胶隔振构件中不锈钢丝的微动摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2008(3): 248-253.
DONG Xiu-ping, LIU Guo-quan, NIU Li, et al. Fretting wear of stainless steel wires in metal rubber damping components[J]. Tribology, 2008(3): 248-253.

[18] MAO B, SIDDAIAH A, MENEZES P L, et al. Surface texturing by indirect laser shock surface patterning for manipulated friction coefficient[J]. Journal of materials processing technology, 2018, 257: 227-233.

[19] CHEN S, USTA A D, ERITEN M. Microstructure and wear resistance of Ti6Al4V surfaces processed by pulsed laser[J]. Surface and coatings technology, 2017, 315: 220-231.

[20] WU W, CHEN G, FAN B, et al. Effect of groove surface texture on tribological characteristics and energy consumption under high temperature friction[J]. Plos one, 2016, 11(4): 1-20.

[21] SUI T, CUI Y, LIN B, et al. Influence of nanosecond laser processed surface textures on the tribological characteristics of diamond films sliding against zirconia bioceramic [J]. Ceramics international, 2018, 44(18): 23137-23144.

[22] GUALTIERI E, BORGHI A, CALABRI L, et al. Increasing nanohardness and reducing friction of nitride steel by laser surface texturing[J]. Tribology international, 2009, 42: 699-705.