

石墨烯浓度对镁基陶瓷膜生长及耐蚀性的影响

陈宏, 李佩, 朱晓宇, 康亚斌

(长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710064)

摘要: **目的** 研究石墨烯浓度对 AZ91D 镁合金微弧氧化陶瓷膜生长及耐蚀性的影响。**方法** 通过超声分散获得石墨烯分散液, 添加到锆盐体系电解液中, 采用微弧氧化技术, 在 AZ91D 镁合金表面制备微弧氧化陶瓷膜。采用 SEM、EDS 对陶瓷膜微观结构进行分析, 采用 XRD 对陶瓷膜物相组成进行分析, 采用电化学工作站测量陶瓷膜在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线, 并对其耐蚀性进行分析。**结果** 随着石墨烯浓度增加, 陶瓷膜微孔中的 C 含量先增加后减小, 微孔外的 C 含量增加, 陶瓷膜表面孔径和粗糙度先减小后增加, 孔隙率增加, 厚度几乎没有变化。并且石墨烯浓度对陶瓷膜相成分没有影响, 主要相组成为 MgF_2 、 ZrO_2 、 MgO 和 $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ 。与未添加石墨烯的试样相比, 添加石墨烯后, 腐蚀电流密度降低了 1~2 个数量级, 极化电阻增加了 1~2 个数量级。在石墨烯质量浓度为 0.15 g/L 时, 陶瓷膜表面微孔孔径达到最小, 腐蚀电流密度最小, 为 $9.46 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 极化电阻最大, 为 $1.95 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 耐蚀性最好。**结论** 一定浓度石墨烯能够减小微弧氧化陶瓷膜微孔孔径, 增加孔隙率, 提高陶瓷膜的耐蚀性。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 陶瓷膜; 石墨烯; 分散液; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)05-0285-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.05.034

Effect of Graphene Concentration on Growth and Corrosion Resistance of Magnesium Based Ceramic Coating

CHEN Hong, LI Pei, ZHU Xiao-yu, KANG Ya-bin

(School of Material Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of graphene concentration on the growth and corrosion resistance of micro-arc oxidation ceramic coating of AZ91D magnesium alloy. Graphene dispersion was obtained by ultrasonic dispersion and added to the zirconium salt electrolyte to prepare the micro-arc oxidation ceramic coating on the surface of the magnesium alloy by micro-arc oxidation technique. The microstructure of the ceramic coating was analyzed by SEM and EDS, and the phase composition of the ceramic coating was analyzed by XRD. The polarization curves of the ceramic coating in 3.5%NaCl solution were measured by electrochemical workstation, and the corrosion resistance was analyzed. With increasing graphene

收稿日期: 2019-10-23; 修订日期: 2019-12-28

Received: 2019-10-23; Revised: 2019-12-28

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (2020GY-249)

Fund: Shaanxi Key R & D Program Project (2020GY-249)

作者简介: 陈宏 (1977—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面工程。邮箱: chenhong@chd.edu.cn

Biography: CHEN Hong (1977—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering. E-mail: chenhong@chd.edu.cn

引文格式: 陈宏, 李佩, 朱晓宇, 等. 石墨烯浓度对镁基陶瓷膜生长及耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 285-292.

CHEN Hong, LI Pei, ZHU Xiao-yu, et al. Effect of graphene concentration on growth and corrosion resistance of magnesium based ceramic coating[J]. Surface technology, 2020, 49(5): 285-292.

concentration, the C content in the micropores of the ceramic coating firstly increased and then decreased, and the C content outside the micropores increased. The pore diameter of the ceramic coating and surface roughness decreased firstly and then increased. The porosity increased, but the thickness hardly changed. Moreover, the concentration of graphene had no effect on the phase composition of the ceramic coating, and the main phase composition was MgF_2 , ZrO_2 , MgO and $\text{Mg}_2\text{Zr}_3\text{O}_{12}$. Compared with the sample without graphene, the corrosion current density was reduced by 1~2 orders of magnitude and the polarization resistance was increased by 1~2 orders of magnitude. When the concentration of graphene was 0.15 g/L, the pore diameter of the ceramic coating was the smallest, the corrosion current density was the smallest of $9.46 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, and the polarization resistance was the largest of $1.95 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Thus, the coating had the best corrosion resistance. A certain concentration of graphene can reduce the micropore diameter of micro-arc oxidation ceramic coating, increase the porosity of ceramic coating and improve the corrosion resistance of ceramic coating.

KEY WORDS: magnesium alloy; micro-arc oxidation; ceramic coating; graphene; dispersion; corrosion resistance

因为质轻、比强度和比刚度高、消震性好、尺寸稳定性好以及易回收等优点, 镁合金广泛应用于航空、航天和汽车等工业部门^[1-3], 被称为 21 世纪最有发展潜力的绿色材料。镁合金的腐蚀是由于合金元素和引入的杂质元素形成第二相造成的, 当杂质元素超过镁合金的纯度极限后, 其耐蚀性就会急剧下降。另外, 镁合金在自然条件下形成的氧化膜疏松多孔, 对基体的保护性很弱, 耐蚀性较差。因此, 对其进行合适的表面处理, 如电泳沉积法、阳极氧化、金属镀层、微弧氧化等, 可以改善镁合金耐蚀性。其中, 微弧氧化 (Microarc oxidation, MAO) 是通过电解液与相关参数的结合, 在镁合金表面依靠弧光放电产生瞬时高温高压作用, 原位生长出一层以氧化镁为主的陶瓷膜^[4]。因其工艺简单、易操作、环保、制备的膜层性能较好等优势, 微弧氧化得到了较快发展。然而, 传统微弧氧化陶瓷膜中存在由放电产生的大量微孔和缺陷, 微孔直径越大, 缺陷越多, 陶瓷膜耐蚀性就越差^[5]。而在电解液中加入具有特殊功能的微粒, 可以获得更好的陶瓷膜性能。DI 等^[6]在电解液中加入 CeO_2 纳米微粒, 通过微弧氧化技术在钛基体上获得了 CeO_2 掺杂的 TiO_2 纳米复合陶瓷膜, 改善了钛基体微弧氧化陶瓷膜的耐蚀性。WANG 等^[7]在铝酸盐电解液中, 通过微弧氧化技术在 AZ91D 镁合金上制备陶瓷膜, 并以不同的浓度悬浮 Al_2O_3 纳米微粒, 改善了 AZ91D 镁合金微弧氧化陶瓷膜的耐蚀性。LIU 等^[8]研究了石墨烯微粒对 Ti6Al4V 合金钻杆表面微弧氧化陶瓷膜的影响, 结果表明, 石墨烯微粒改善了 Ti6Al4V 合金钻杆表面微弧氧化陶瓷膜的耐蚀性。

石墨烯是由 sp^2 杂化形成的单层碳原子结构^[9], 是一种新型二维碳纳米材料, 有优异的化学、力学性能, 在防腐领域具有重要的应用前景。将石墨烯添加到电解液中, 是微弧氧化研究的又一大热点。CHEN 等^[10]在硅酸盐电解质中添加石墨烯, 通过微弧氧化工艺在 Mg-Li 合金上生成石墨烯改性陶瓷膜, 结果表明, 添加的石墨烯促进了微弧氧化陶瓷膜中硬质 MgO 和 SiO_2 相的形成, 导致摩擦系数降低, 耐蚀性提高。CHEN 等^[11]通过微弧氧化技术在 6063 铝合金上制备具有不同浓度石墨烯颗粒的陶瓷膜, 结果表明, 具有石墨烯颗粒的陶瓷膜的耐蚀性提高。LIU 等^[12]研究了石墨烯对 D16T 铝合金微弧氧化陶瓷膜结构和耐蚀性的影响, 结果表明包覆石墨烯形成的微弧氧化陶瓷膜耐蚀性提高。

基于上述研究, 在电解液中添加石墨烯, 制备出的微弧氧化陶瓷膜耐蚀性提高。本研究利用超声分散获得石墨烯分散液, 将其添加到铝盐电解液中, 通过微弧氧化技术, 在 AZ91D 镁合金表面制备微弧氧化陶瓷膜, 研究石墨烯浓度对陶瓷膜的微观结构及耐蚀性的影响, 对微弧氧化研究具有积极意义。

1 试验

1.1 试验材料

试验用的基体材料为 AZ91D 镁合金, 化学成分如表 1 所示, 试样尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm, 其表面经 240#、500#、800#、1000#、1200#水砂纸打磨后, 清洗吹干, 备用。

表 1 AZ91D 镁合金的化学成分
Tab.1 Chemical composition of AZ91D magnesium alloy

Components	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
Content/%	8.5~9.5	0.45~0.90	0.17~0.4	≤0.05	≤0.025	≤0.001	≤0.004	Bal.

1.2 石墨烯分散液的制备

石墨烯买自南京先丰纳米材料科技有限公司, 其片径为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$, 厚度为 $1\sim 5\ \text{nm}$ 。获得石墨烯分散液的方法是: 称取相同质量的石墨烯与十二烷基硫酸钠加入水中, 分别超声处理 1、2、3、4 h, 配制成 $1\ \text{g/L}$ 石墨烯分散液, 静置 10 d。将静置前与静置后的石墨烯分散液刷在载玻片上, 等完全干后, 使用光学显微镜观察。

1.3 微弧氧化陶瓷膜的制备

在锆盐电解液中添加石墨烯分散液, 利用微弧氧化技术, 在 AZ91D 镁合金表面制备微弧氧化陶瓷膜,

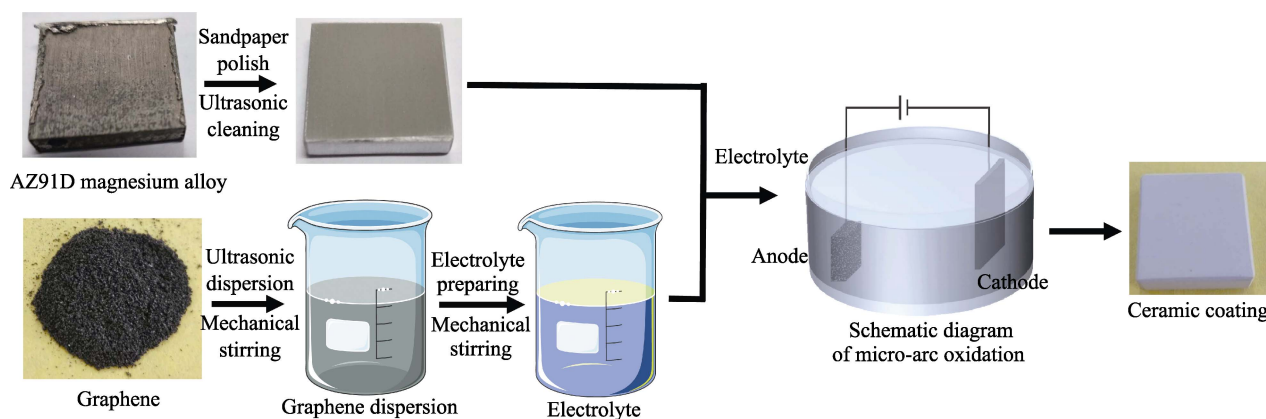


图 1 陶瓷膜制备过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of ceramic coating preparation process

1.4 测试方法

采用 Zeta 电位仪测量超声分数不同时间的石墨烯分散液的 Zeta 电位值^[13], 每次测量 5 个数据, 取其平均值作为 Zeta 电位值。采用 Nano Measurer 软件测量陶瓷膜表面孔径大小, 每次测量 20 个微孔, 取平均值作为陶瓷膜表面微孔孔径。采用 Image J 软件计算陶瓷膜表面微孔孔隙率。采用 SEM (Hitachi-S4800) 观察陶瓷膜表面和截面的微观形貌。采用 XRD (Bruker-D8-Advance) 分析陶瓷膜相组成, 使用铜靶检测, 扫描速度为 $1\ (^{\circ})/\text{min}$, 扫描步长为 $0.02\ (^{\circ})/\text{s}$, 扫描角度为 $20^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 并使用 Jade 6.0 软件对陶瓷膜相组成进行分析。采用电化学工作站 (CHI660) 测量极化曲线, 试样作为工作电极 (裸露面积 $1\ \text{cm}^2$), 甘汞电极作为参比电极, 铂片电极作为对电极。将试样浸入 $3.5\%\ \text{NaCl}$ 溶液中, 稳定 30 min, 电位扫描的范围为 $-2.2\ \text{V}\sim -1.0\ \text{V}$ 。

2 结果与分析

2.1 石墨烯分散液的表征

石墨烯的红外谱图如图 2 所示。从图中可以看

过程如图 1 所示。将试样与镁丝的一端相连, 作为阳极, 有试样的一端浸没在电解槽内的电解液中, 不锈钢板为阴极, 进行微弧氧化。采用长安大学自主研制的 MAO-100D 型全自动脉冲式微弧氧化电源, 脉冲电流频率为 $50\ \text{Hz}$, 占空比为 15% , 电源工作方式采用恒压模式, 终止电压为 $300\ \text{V}$, 微弧氧化时间为 $10\ \text{min}$ 。电解液由 NaH_2PO_4 ($10\ \text{g/L}$)、PEG-1000 ($5\ \text{g/L}$)、 NH_4F ($24\ \text{g/L}$)、EDTA-Na ($1.5\ \text{g/L}$)、 ZrCO_3 ($6\ \text{g/L}$) 组成, 石墨烯在电解液中的质量浓度分别为 0 、 0.03 、 0.05 、 0.1 、 0.15 、 $0.3\ \text{g/L}$, 制备的微弧氧化陶瓷膜试样相应命名为 G0、G1、G2、G3、G4 和 G5。微弧氧化过程中温度保持在 $25\ ^{\circ}\text{C}$ 以下。

出, 在 $3450\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于石墨烯中 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动, 在 $1640\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于石墨烯层与层中的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动, 在 $1428\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于石墨烯中 $\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动。由此可以看出, 本实验中所用石墨烯至少有羟基一种官能团。

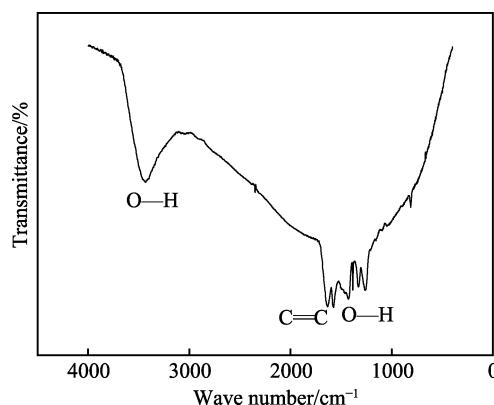


图 2 石墨烯的红外谱图

Fig.2 Infrared spectroscopy of graphene

超声处理 1、2、3、4 h 后, 石墨烯分散液的 Zeta 电位值如表 2 所示。十二烷基硫酸钠作为阴离子型表面活性剂, 在水溶液中吸附在石墨烯片层两侧, 依靠

表 2 超声不同时间的石墨烯分散液的 Zeta 电位
Tab.2 Zeta potential of graphene dispersion with different ultrasonic time

Ultrasonic time/h	1	2	3	4
Zeta potential/mV	-30.54	-37.14	-38.34	-39.16

静电斥力或范德华力的作用,使石墨烯在水溶液中分散均匀并呈现出负电荷^[14]。其中,超声处理 1 h 后,测得的 Zeta 电位数值最小,随着超声时间增加,Zeta 电位数值不断增加,超声处理 4 h 后,Zeta 电位数值为 -39.16 mV,明显超过了胶体稳定性的理论值 (-30 mV),说明石墨烯分散液的稳定性较好。

静置前(a)和静置后(b)的石墨烯分散液宏观对比如图 3 所示,可以看出,超声处理 1 h 的石墨分散液分层最为严重,超声处理 4 h 的石墨烯分散液呈现出均匀一体的状态,没有出现沉淀分层现象,所以可以认为石墨烯均匀分散。

静置前(a)和静置后(b)的石墨烯分散液的光学显微对比如图 4 所示,可以看出,静置后,超声处理 1 h 的石墨烯分散液团聚最为严重,超声处理 4 h

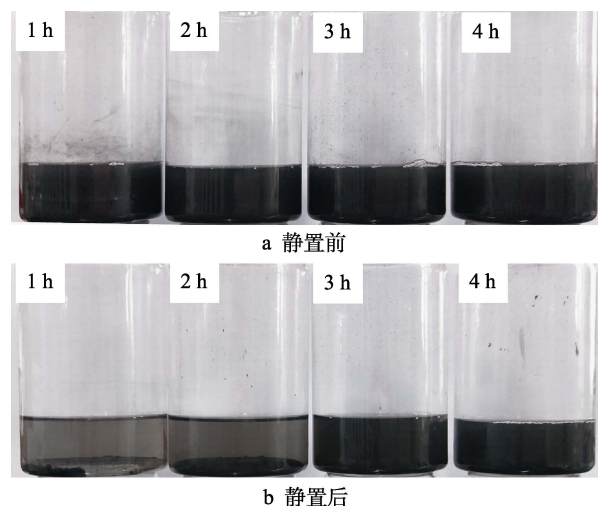


图 3 超声不同时间的石墨烯分散液
Fig.3 Graphene dispersion with different ultrasonic time:
a) before standing; b) after standing

的石墨烯分散液团聚很少,因此可以认为超声处理 4 h 后的石墨烯分散液均匀分散,与表 2 和图 3 得出的结论相同。

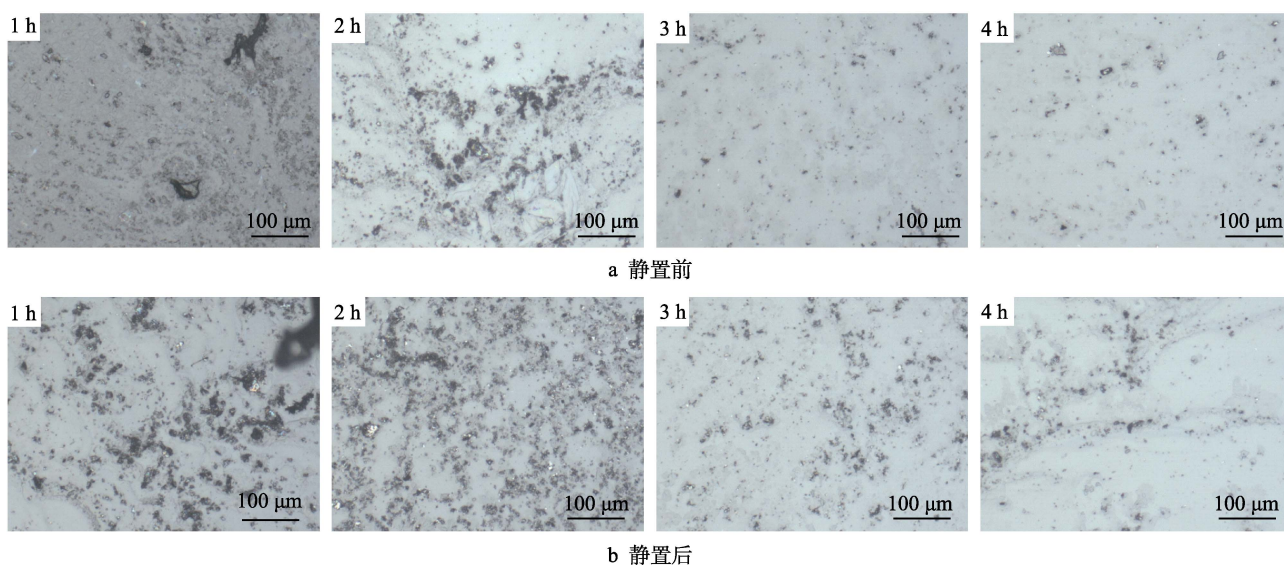


图 4 超声不同时间的石墨烯分散液的光学显微镜图像
Fig.4 Optical microscope image of graphene dispersion with different ultrasonic time:
a) before standing; b) after standing

2.2 石墨烯浓度对陶瓷膜微观结构的影响

微弧氧化陶瓷膜的 SEM 和 EDS 如图 5 所示。试样 G0 表示未添加石墨烯的电解液制备的陶瓷膜,陶瓷膜结构最为典型,如图 5a1 所示,表面微孔孔径最大。随着石墨烯浓度的增加,孔径减小,试样 G4 的陶瓷膜的表面微孔孔径达到最小,如图 5c1 所示。这是因为,电解液中加入的石墨烯因为十二烷基硫酸钠吸附作用而呈负电荷,并在电场的作用下,向阳极附近聚集,加强放电通道的形成,宏观上表现为微弧氧

化放电的火花数量显著增加。单个火花尺寸减小,火花变得细密,单个击穿放电作用减小^[15],所形成的氧化物颗粒减小,使得放电通道尺寸减小,微孔的孔径减小。其次,石墨烯进入微弧氧化陶瓷膜微孔,附着在孔壁周围,也使得微孔的孔径减小^[16]。石墨烯浓度进一步增加,试样 G5 陶瓷膜的表面微孔孔径稍有增大,如图 5d1 所示。这是因为石墨烯浓度继续增加时,电场能量增加过大,使得单个击穿放电作用增强,放电通道尺寸稍有增加,微孔的孔径也稍有增加。

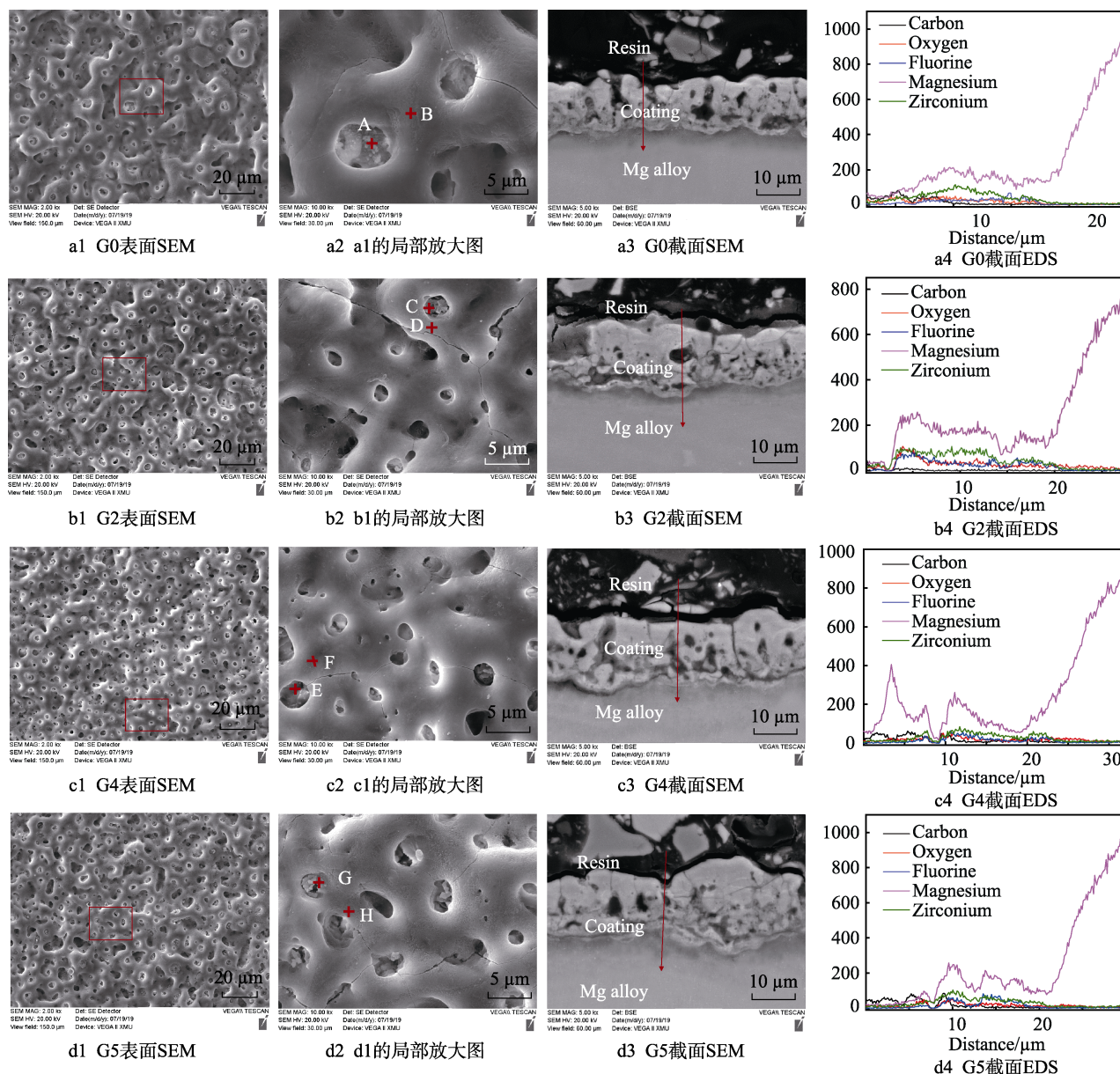


图 5 不同陶瓷膜试样的 SEM 和 EDS

Fig.5 SEM and EDS of different ceramic coating samples: (a1, b1, c1, d1) SEM of G0, G2, G4, G5 surface; (a2, b2, c2, d2) partial enlargement of a1, b1, c1, d1; (a3, b3, c3, d3) SEM of G0, G2, G4, G5 section; (a4, b4, c4, d4) EDS of G0, G2, G4, G5 section

图 5a3、图 5b3、图 5c3 和图 5d3 为不同试样陶瓷膜截面微观形貌, 分别在图 5a3—图 5d3 的红色标示位置进行线扫描能谱分析, 结果如图 5a4—图 5d4 所示。可以看出, 石墨烯浓度对陶瓷膜结构没有影响。由于微弧放电, 陶瓷膜内部存在一些分布不均匀的微孔和缺陷。陶瓷膜的元素含量主要有 Mg、O、F、Zr、C, 其中 Mg 来源于基体, 均匀分布于整个陶瓷膜; F 和 O 来源于电解液中的 H_2O 、 O_2 和 NH_4F , 不均匀分布于陶瓷膜; C 来源于石墨烯; Zr 来源于锆盐。从图 5b4 和图 5d4 中可以看出, 线扫描通过陶瓷膜中微孔时, O、F、Zr 和 C 元素快速降至最低。

分别在图 5a2—图 5d2 的红色标示位置进行点扫描能谱分析, 不同试样陶瓷膜微孔内和微孔外 EDS 分析结果如表 3 所示。随着石墨烯浓度的增加, 陶瓷

膜微孔内的 C 含量先增加后减小。试样 G0 陶瓷膜微孔内的 C 含量非常低, 仅为 3.71%, 这是电解液中的锆盐所致。试样 G4 陶瓷膜微孔内的 C 含量最高, 为 21.24%。试样 G5 陶瓷膜微孔内的 C 含量稍有降低, 为 16.62%。这是因为电解液中的石墨烯经阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠处理后呈负电荷, 进入微弧氧化陶瓷膜微孔中, 而微孔在完成放电作用后会产生毛细作用, 使更多石墨烯进入微孔。石墨烯由 C 元素组成, 因此陶瓷膜微孔中的 C 含量增加。而从 G0 到 G5, 陶瓷膜微孔外的 C 含量缓慢增加, 试样 G0 的陶瓷膜微孔外的 C 含量非常低, 仅为 2.49%, 试样 G5 的陶瓷膜微孔外的 C 含量最高, 为 8.18%。这是因为少量石墨烯随着熔融态氧化物被附着在试样表面, 凝固在微孔周围, 随着石墨烯浓度增加, 微孔外的 C

表 3 不同试样陶瓷膜微孔内 EDS 数据
Tab.3 EDS data in micropores of different ceramic coating samples

Coating elements	Content in the micropores/at%				Content outside the micropores/at%			
	G0	G2	G4	G5	G0	G2	G4	G5
C	3.71	14.31	21.24	16.62	2.49	2.44	5.34	8.18
O	17.64	22.42	13.11	11.44	20.91	18.77	20.60	16.81
F	25.23	17.14	24.13	20.00	34.40	35.28	26.17	33.54
Mg	49.67	42.45	36.97	46.03	35.88	38.76	42.35	32.38
Zr	3.75	3.68	4.55	5.91	6.32	4.75	5.54	9.09

含量缓慢增加。

不同试样的陶瓷膜厚度和粗糙度如图 6 所示。试样 G0 表示未添加石墨烯的试样，陶瓷膜厚度为 15.0 μm ，随着石墨烯浓度增加，试样 G5 的陶瓷膜厚度增加到 16.9 μm 。石墨烯浓度的增加对陶瓷膜厚度几乎没有影响。

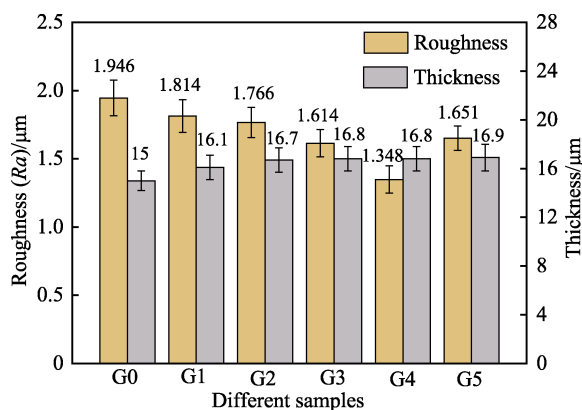


图 6 不同陶瓷膜试样的厚度和粗糙度
Fig.6 Thickness and roughness of different ceramic coating samples

试样 G0 陶瓷膜粗糙度为 1.946 μm ，随着石墨烯浓度的增加，试样 G4 的陶瓷膜粗糙度降低到 1.348 μm 。这是因为石墨烯经阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠的作用后带负电荷，在电场的作用下，石墨烯向阳极附近移动。放电火花数量急剧增加，单个火花放电所产生的能量减少，单个火花放电的持续时间和自身体积减少，由击穿形成的微孔尺寸较小，同时沉积在表面的颗粒减少，陶瓷膜的粗糙度随之减小。当石墨烯浓度进一步增加，试样 G5 的陶瓷膜粗糙度增加到 1.651 μm 。这是因为放电能量增强，沉积在表面的颗粒增加，陶瓷膜的粗糙度增加。石墨烯浓度的增加，使得陶瓷膜表面的粗糙度先降低再增加。

不同陶瓷膜试样的孔径和孔隙率如图 7 所示，随着石墨烯浓度增加，陶瓷膜表面的孔径先减小后增加，孔隙率增加。试样 G0 陶瓷膜表面的孔径最大，高达 4.06 μm ，试样 G4 的陶瓷膜表面的孔径最小，为 2.01 μm ，而试样 G5 的陶瓷膜表面的孔径稍有增加，为 3.32 μm 。试样 G0 的微弧氧化陶瓷膜表面孔

隙率最小，为 14.21%，试样 G5 的陶瓷膜表面孔隙率最大，为 23.26%。

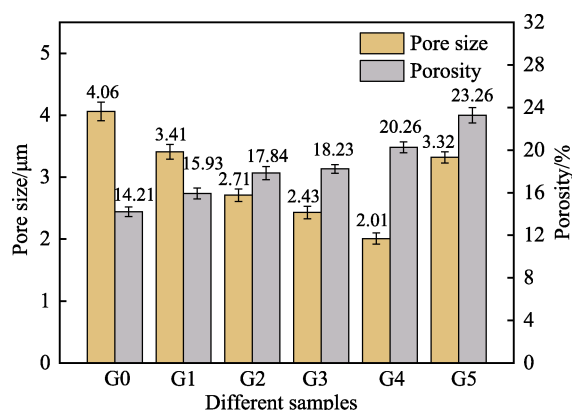


图 7 不同陶瓷膜试样的孔径和孔隙率
Fig.7 Pore diameter and porosity of different ceramic coating samples

2.3 石墨烯浓度对陶瓷膜相组成的影响

不同试样陶瓷膜的 XRD 图谱如图 8 所示，不同试样的陶瓷膜均主要由 MgF_2 、 ZrO_2 、 $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ 和 MgO 相组成，石墨烯浓度对陶瓷膜的相组成几乎没有影响。这是由于镁合金中的 Mg 原子与吸附在镁合金表面的 O 原子迅速结合，生成 MgO ，在电解液的快速冷却作用下沉积。同时，电解液中的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 在高温下分解得到 ZrO_2 ，并与 MgO 在 1680 $^\circ\text{C}$ 下烧

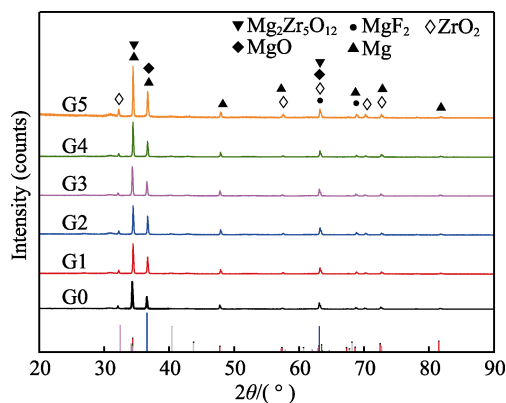


图 8 不同试样陶瓷膜的 XRD 图谱
Fig.8 XRD of different ceramic coating samples

结,冷却后得到 $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ 。 MgF_2 的生成是由于 Mg^{2+} 与电解液中 F^- 反应生成 MgF_2 并沉积的结果^[17]。

2.4 石墨烯浓度对陶瓷膜耐蚀性的影响

不同试样在 3.5%NaCl 溶液中的循环极化曲线如图 9 所示。循环极化曲线法能确定陶瓷膜的自腐蚀电位 E_{corr} 、点蚀电位 E_{pit} 和保护电位 E_{rp} ,根据 E_{corr} 、 E_{pit} 和 E_{rp} 可预测点蚀倾向。当电位高于 E_{pit} 时,点蚀开始;电位在 $E_{\text{pit}}\sim E_{\text{rp}}$ 之间时,点蚀扩展;电位低于 E_{rp}

时,点蚀钝化^[18]。陶瓷膜的点蚀电位 E_{pit} 的大小,反映镁合金点蚀的敏感性。点蚀电位 E_{pit} 越正,点蚀诱发敏感性越小。 $E_{\text{pit}}-E_{\text{rp}}$ 表示“滞后环”,其大小反映了已有点蚀的发展趋势。“滞后环”越大,即 $E_{\text{pit}}-E_{\text{rp}}$ 越大,点蚀发展趋势越大^[19]。表 4 为不同试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化数据,从表 4 中可以看到,G0 试样,陶瓷膜的点蚀发展趋势最大, $E_{\text{pit}}-E_{\text{rp}}$ 为 0.43 V,而加入石墨烯后, $E_{\text{pit}}-E_{\text{rp}}$ 在 0.18~0.24 V 之间,点蚀的发展趋势有明显的降低。

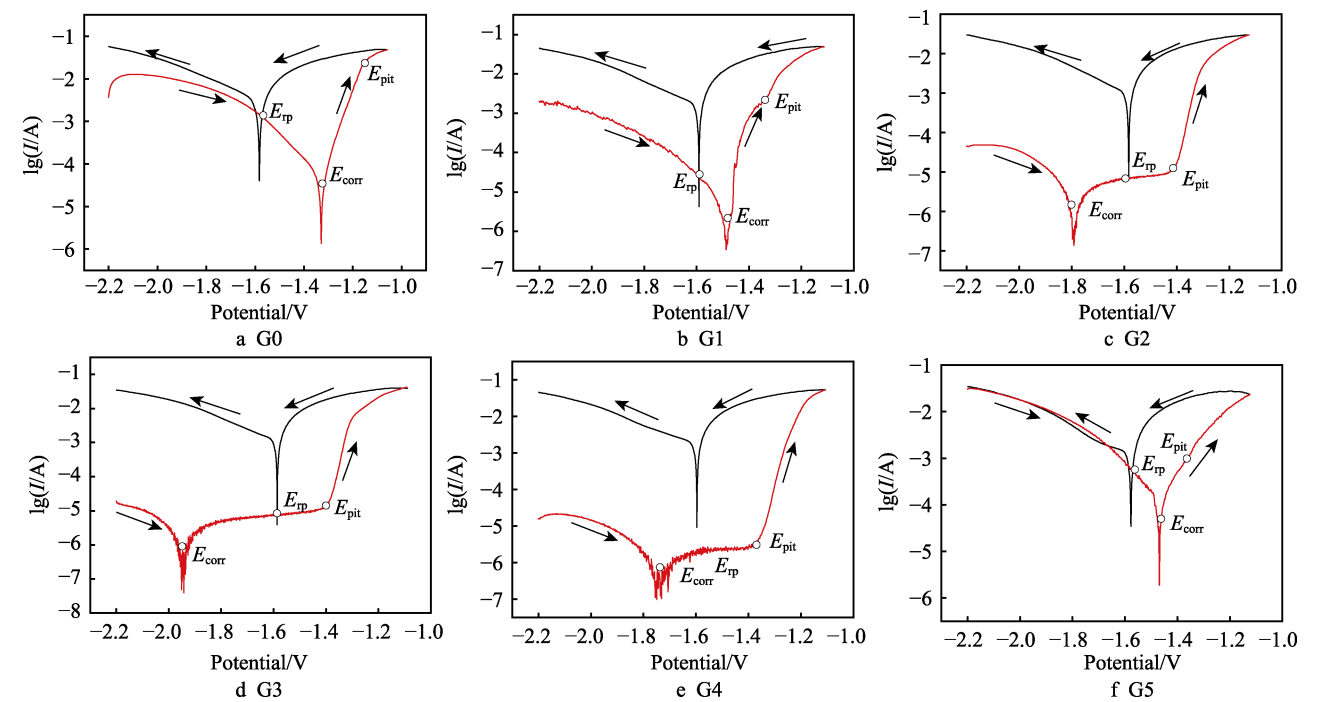


图 9 不同试样在 3.5%NaCl 溶液中的循环极化曲线图
Fig.9 Cyclic polarization curves of different samples in 3.5% NaCl solution

表 4 不同试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化数据
Tab.4 Polarization data of different samples in 3.5% NaCl solution

Samples	E_{corr}/V	E_{pit}/V	E_{rp}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	β_a	β_b	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
G0	-1.33	-1.14	-1.57	4.71×10^{-5}	16.61	-6.10	4.11×10^4
G1	-1.49	-1.35	-1.59	6.74×10^{-6}	18.65	-7.09	3.31×10^5
G2	-1.79	-1.40	-1.58	1.45×10^{-6}	6.26	-10.51	1.11×10^6
G3	-1.74	-1.40	-1.59	1.33×10^{-6}	10.09	-7.59	1.41×10^6
G4	-1.94	-1.38	-1.60	9.46×10^{-7}	8.94	-8.12	1.95×10^6
G5	-1.47	-1.36	-1.59	1.24×10^{-4}	7.89	-6.37	1.16×10^5

从每条循环极化曲线中可以看出,在正向扫描过程中,腐蚀电流密度随着电位的升高而迅速减小,到达 E_{corr} 时,腐蚀电流密度最小,然后腐蚀电流密度随电位升高而缓慢上升,当电位超过 E_{pit} 后,腐蚀电流密度迅速增加,表示陶瓷膜破裂,形成稳定点蚀行为。反向扫描时,腐蚀电流密度随电位降低而减小,直到与正向极化曲线相交,该电位为 E_{rp} ,此时整个陶瓷膜表面的点蚀发生钝化。

试样 G0 自腐蚀电位 E_{corr} 为 -1.33 V,腐蚀电流密度 J_{corr} 为 $4.71\times10^{-5} \text{ A/cm}^2$,极化电阻 R_p 为 $4.11\times10^4 \Omega\cdot\text{cm}^2$ (最小)。这是因为未添加石墨烯的陶瓷膜结构典型,表面微孔大而疏,由微孔提供的腐蚀通道尺寸较大,因此陶瓷膜的耐蚀性较差。随着石墨烯浓度的增加,添加石墨烯的陶瓷膜的微孔孔径逐渐减小,由微孔提供的腐蚀通道尺寸逐渐减小,陶瓷膜耐腐蚀性提高。当石墨烯质量浓度为 0.15 g/L (即 G4)

时, 腐蚀电流密度 J_{corr} 最小, 为 $9.46 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 极化电阻 R_p 最大, 为 $1.95 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。此时, 陶瓷膜的微孔孔径最小, 由微孔提供的腐蚀通道尺寸最小, 陶瓷膜耐蚀性最好。石墨烯质量浓度进一步增加, 为 0.3 g/L , 即试样 G5 时, 腐蚀电流密度 J_{corr} 为 $1.24 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, 极化电阻 R_p 为 $1.16 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这是因为石墨烯质量浓度为 0.3 g/L 时, 由于石墨烯浓度过大, 放电能量增强, 使得陶瓷膜的微孔孔径增加, 陶瓷膜的耐蚀性稍有降低。

陶瓷膜中存在一些微孔和裂纹, 因此腐蚀性离子沿着其提供的通道腐蚀陶瓷膜。未添加石墨烯的陶瓷膜, 存在孔径较大的微孔和裂纹, 腐蚀通道尺寸较大, 因此腐蚀离子可以较容易地在陶瓷膜内部渗透, 使陶瓷膜的保护作用失效, 耐蚀性较差。在电解液中添加石墨烯, 石墨烯经阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠的作用后会带负电荷, 增加导电能力, 在电场的作用下, 向阳极附近移动, 加强放电通道的形成, 放电火花变得细密, 单个击穿放电作用减小, 使得微弧氧化过程中放电通道尺寸减小, 微孔的孔径减小, 由其提供的腐蚀通道尺寸减小。其次, 由于石墨烯独特的二维片层结构, 在陶瓷膜中可以层层叠加形成致密隔绝层, 使小分子腐蚀离子难以通过, 起到物理隔绝作用^[20]。同时, 石墨烯良好的化学稳定性使其在腐蚀环境中保持稳定^[21]。因此, 在电解液中添加石墨烯制备的陶瓷膜耐蚀性较好。

3 结论

1) 随着石墨烯浓度增加, 陶瓷膜微孔内的 C 含量先增加后减小, 微孔外的 C 含量增加, 陶瓷膜表面孔径和粗糙度先减小后增加, 孔隙率增加。

2) 所得陶瓷膜均主要由 MgF_2 、 ZrO_2 、 MgO 和 $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ 相组成, 石墨烯浓度对陶瓷膜的相组成几乎没有影响。

3) 与未添加石墨烯的试样相比, 添加石墨烯后, 极化电阻有明显的增加。且当石墨烯质量浓度为 0.15 g/L 时, 腐蚀电流密度最小, 为 $9.46 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 极化电阻最大, 为 $1.95 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 此时微弧氧化陶瓷膜的耐蚀性最好。

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 Chen-yuan, et al. A study of micro-arc oxidation process for Mg-Li alloy[J]. Electroplating & pollution control, 2013, 33(6): 25-28.
- [2] FAN Xi-zhi, WANG Ying, ZOU Bing-lin, et al. Preparation and corrosion resistance of MAO/Ni-P composite

coat on Mg alloy[J]. Applied surface science, 2013, 277 (277): 272-280.

- [3] 张高会, 张平则, 潘俊德. 镁及镁合金的研究现状与进展[J]. 世界科技研究与发展, 2003, 25(1): 72-78.
ZHANG Gao-hui, ZHANG Ping-ze, PAN Jun-de. Research and developments of magnesium and magnesium alloys [J]. World sci-tech R & D, 2003, 25(1): 72-78.
- [4] STOJADINOVIC S. Plasma electrolytic oxidation of metals[J]. Journal of the Serbian Chemical Society, 2013, 78(5): 713-716.
- [5] 王立世, 潘春旭, 蔡启舟, 等. 镁合金表面微弧氧化陶瓷膜的腐蚀失效机理[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(4): 219-224.
WANG Li-shi, PAN Chun-xu, CAI Qi-zhou, et al. Corrosion failure mechanism of micro-arc oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2008, 28(4): 219-224.
- [6] DI Shi-chun, GUO Yu-peng, LV Hong-wei, et al. Micro-structure and properties of rare earth CeO_2 -doped TiO_2 nanostructured composite coatings through micro-arc oxidation[J]. Ceramics international, 2015, 41(5): 6178-6186.
- [7] WANG Yan, WEI Dong-bo, YU Jie, et al. Effects of Al_2O_3 nano-additive on performance of micro-arc oxidation coatings formed on AZ91D Mg alloy[J]. Journal of materials science & technology, 2014, 30(10): 984-990.
- [8] LIU Wang-ying, BLAWERT C, ZHELUDKEVICH M L, et al. Effects of graphene nanosheets on the ceramic coatings formed on Ti6Al4V alloy drill pipe by plasma electrolytic oxidation[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 789: 996-1007.
- [9] YOUNG R J, KINLOCH I A, GONG L, et al. The mechanics of graphene nanocomposites: A review[J]. Composites science and technology, 2012, 72(12): 1459-1476.
- [10] CHEN Fei, ZHANG Yu-lin, ZHANG You. Effect of graphene on micro-structure and properties of MAO coating prepared on Mg-Li alloy[J]. International journal of electrochemical science, 2017, 12(7): 6081-6091.
- [11] CHEN Quan-zhi, JIANG Zhi-qiu, TANG Shi-guang, 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.
- [12] LIU Wang-ying, LIU Ying, LIN Yuan-hua, et al. Effects of graphene on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on D16T Al alloy[J]. Applied surface science, 2019, 475: 645-659.
- [13] LOTYA M, HERNANDEZ Y, KING P J, et al. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(10): 3611-3620.

(下转第 307 页)

- 256(22): 6893-6898.
- [7] HUANG Zhi-bin, ZHOU Wan-cheng, TANG Xiu-feng. Effects of annealing time on infrared emissivity of the Pt film grown on Ni alloy[J]. Applied surface science, 2010, 256(7): 2025-2030.
- [8] HUANG Jia-mu, XIANG Cheng-jie, LI Shao-hui, et al. Preparation, characterization and performance of $Ti_{1-x}Al_xN/Ag/Ti_{1-x}Al_xN$ low-emissivity films[J]. Applied surface science, 2014, 293: 259-264.
- [9] GANNON P E, TRIPP C T, KNOSPE A K, et al. High-temperature oxidation resistance and surface electrical conductivity of stainless steels with filtered arc Cr-Al-N multilayer and/or superlattice coatings [J]. Surface and coatings technology, 2004, 188-189: 55.
- [10] ENDRINO J L, FOX-RABINOVICH G S, REITER A, et al. Oxidation tuning in AlCrN coatings[J]. Surface and coatings technology, 2007, 201(8): 4505-4511.
- [11] CHEN Hsien-wei, CHAN Yu-chen, LEE Jyh-wei, et al. Oxidation resistance of nanocomposite CrAlSiN under long-time heat treatment[J]. Surface and coatings technology, 2011, 206(7): 1571-1576.
- [12] LI Qing-yu, CHENG Xu-dong, GONG Dian-qing, et al. Effect of N_2 flow rate on structural and infrared properties of multi-layer AlCrN/Cr/AlCrN coatings deposited by cathodic arc ion plating for low emissivity applications[J]. Thin solid films, 2019, 675: 74-85.
- [13] POLCAR T, CAVALEIRO A. High temperature properties of CrAlN, CrAlSiN and AlCrSiN coatings—Structure and oxidation[J]. Materials chemistry and physics, 2011, 129(1-2): 195-201.
- [14] FOX-RABINOVICH G S, WEATHERLEY G C, DOD-ONOV A I, et al. Nano-crystalline filtered arc deposited (FAD) TiAlN PVD coatings for high-speed machining applications[J]. Surface and coatings technology, 2004, 177-178: 800-811.
- [15] LOCKWOOD D J. Nanostructure science and technology[M]. New York: Springer, 2006.
- [16] ALEXANDER V N, KRAUT-VASS A, STEPHEN W G, et al. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database [EB/OL]. [2019-07-08]. <https://srdata.nist.gov/xps/>.
- [17] BOSTA M M S A, MA K J, CHIEN H H. The effect of MAO processing time on surface properties and low temperature infrared emissivity of ceramic coating on aluminium 6061 alloy[J]. Infrared physics & technology, 2013, 60: 323-334.
- [18] WINTREBERT-FOUQUET M, BUTCHER K S A, CHEN P P T. In-N grown by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. Journal of crystal growth, 2004, 269(1): 134-138.
- [19] MAYRHOFFER P H, WILLMANN H, MITTERER C. Oxidation kinetics of sputtered Cr-N hard coatings[J]. Surface and coatings technology, 2001, 146-147: 222-228.
- [20] GUNTHER M, KRAUS T, DIERDORF A, et al. Advanced coatings on the basis of Si(C)N precursors for protection of steel against oxidation[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(10): 2061-2068.
- [21] 张联盟, 黄学辉, 宋晓岚. 材料科学基础[M]. 第 2 版. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2008.
- ZHANG Lian-meng, HUANG Xue-hui, SONG Xiao-lan. Foundation of materials science[M]. Second edition. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2008.
- [22] LI Rong-bin, LI Min-xu, JIANG Chun-xia, et al. Preparation of characterization of AlCrTaTiZrMo-nitride diffusion barrier layer[J]. Surface technology, 2019, 48(6): 125-129.

(上接第 292 页)

- [14] HSIEH A G, KORKUT S, PUNCKT C, et al. Dispersion stability of functionalized graphene in aqueous sodium dodecyl sulfate solutions[J]. Langmuir, 2013, 29(48): 14831-14838.
- [15] 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 graphene oxide on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on Mg-Li alloy[J]. Surface technology, 2019, 48(6): 306-313.
- [16] 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.
- [17] 陈宏, 黄杰, 陈永楠, 等. 二次电压对 AZ91D 镁合金微弧氧化封孔的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(5): 12-16.
- CHEN Hong, HUANG Jie, CHEN Yong-nan, et al. Effect of secondary voltage on micro-arc oxidation sealing of AZ91D magnesium alloy[J]. Surface technology, 2017, 46(5): 12-16.
- [18] YASUDA M, WEINBERG F, TROMANS D. Pitting corrosion of Al and Al-Cu single crystals[J]. Electrochemical society, 1990, 137(12): 3708-3715.
- [19] 汪俊英. 两种铝合金在 3%NaCl 溶液中的腐蚀特性[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(1): 41-44.
- WANG Jun-ying. Electrochemical corrosion behaviour of two Al-based alloys in 3%NaCl solution[J]. Corrosion science and protection technology, 2011, 23(1): 41-44.
- [20] SAHU S C, SAMANTARA A K, SETH M, et al. A facile electrochemical approach for development of highly corrosion protective coatings using graphene nanosheets[J]. Electrochemistry communications, 2013, 32: 22-26.
- [21] DE HEER W A, BERGER C, WU X, et al. Epitaxial graphene[J]. Solid state communications, 2007, 143(1-2): 92-100.