

镁锂合金低能耗等离子电解氧化膜层的制备与耐蚀性研究

田昊阅¹, 窦铮¹, 金雨佳², 段兴云¹, 庄佳庚¹, 郭磊¹, 陈飞^{1,3}

(1.北京石油化工学院 材料科学与工程学院, 北京 102617; 2.国标(北京)检验认证有限公司, 北京 101400; 3.特种弹性体复合材料北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要:目的 在保证膜层耐蚀性能的前提下,降低镁锂合金等离子电解氧化过程中的能量消耗。方法 分别使用常规 NaOH-Na₂SiO₃ 电解体系与自研的 NaOH-Na₂SiO₃-Na₂B₄O₇-Na₃C₆H₅O₇·2H₂O(柠檬酸钠)低能耗电解体系,对 LA91 型镁锂合金进行等离子电解氧化,并探究其放电过程。采用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、掠入射 X 射线衍射仪(GIXRD),表征等离子电解氧化膜层的表面形貌、元素组成、物相组成。通过电化学极化曲线、盐雾试验,测试膜层的耐蚀性。结果 使用低能耗体系对镁锂合金进行等离子电解氧化处理,可将膜层的单位体积能耗降低至 12.87 kJ/(dm²·μm),节约能耗约 50.34%。在两个体系中制备的膜层表面均产生等离子电解氧化的特征性孔洞。低能耗体系膜层孔洞数量较少,但孔洞直径差异较大,孔隙率为 14.21%;常规体系膜层孔洞大小均匀,但数量较多,孔隙率为 13.93%。两个膜层表面的主要元素均为 O、Mg、Na 和 Si。在低能耗体系中制备的膜层,主要物相为方镁石型 MgO,而在常规体系中制备的膜层,物相组成较为复杂。盐雾试验和电化学极化曲线结果显示,在两种体系中进行等离子电解氧化,均能提升镁锂合金的耐蚀性。低能耗等离子氧化处理后,镁锂合金的腐蚀电流密度降低约 3 个数量级,腐蚀速率降低约 2 个数量级,自腐蚀电位正移 0.261 V,有效地提升了镁锂合金的耐蚀性,并且耐蚀性的提升程度要优于常规体系。结论 使用低能耗体系电解液进行等离子电解氧化,能够形成孔洞特征不同于常规体系的等离子电解氧化膜层。与常规体系下制备的膜层相比,其厚度、孔隙率并无较大差异,但能够在节约较多能耗的情况下制备出耐蚀性能更好的等离子电解氧化膜层。

关键词: 镁锂合金; 低能耗; 等离子电解氧化; 耐蚀性; 盐雾试验; 微观形貌

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)06-0077-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.06.007

Research on the Preparation and Corrosion Resistance of the Low Energy Plasma Electrolysis Oxide Coating of Magnesium Lithium Alloy

TIAN Hao-yue¹, DOU Zheng¹, JIN Yu-jia², DUAN Xing-yun¹, ZHUANG Jia-geng¹, GUO Lei¹, CHEN Fei^{1,3}

(1.College of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617;

收稿日期: 2021-04-04; 修订日期: 2021-05-17

Received: 2021-04-04; Revised: 2021-05-17

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(2202017); 北京石油化工学院大学生研究训练计划项目(2020X00175, 2020X00176)

Fund: Supported by Beijing Natural Science Foundation (2202017) and URT Program of Beijing Institute of Petrochemical Technology (2020X00175, 2020X00176)

作者简介: 田昊阅(1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: TIAN Hao-yue (1996—), Male, Postgraduate, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 陈飞(1971—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。邮箱: chenfei@bipt.edu.cn

Corresponding author: CHEN Fei (1971—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering. E-mail: chenfei@bipt.edu.cn

引文格式: 田昊阅, 窦铮, 金雨佳, 等. 镁锂合金低能耗等离子电解氧化膜层的制备与耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2021, 50(6): 77-84.

TIAN Hao-yue, DOU Zheng, JIN Yu-jia, et al. Research on the preparation and corrosion resistance of the low energy plasma electrolysis oxide coating of magnesium lithium alloy[J]. Surface technology, 2021, 50(6): 77-84.

2.Guobiao (Beijing) Testing & Certification Co., Ltd, Beijing 101400, China;

3.Beijing Key Laboratory of Special Elastometric Composite Materials, Beijing 102617, China)

ABSTRACT: The work aims to reduce the energy consumption of plasma electrolytic oxidation of Mg-Li alloy under the premise of ensuring the corrosion resistance of the coating. The conventional NaOH-Na₂SiO₃ electrolysis system and the self-developed NaOH-Na₂SiO₃-Na₂B₄O₇-Na₃C₆H₅O·2H₂O (sodium citrate) low energy-consumption electrolysis system were used, respectively, to conduct plasma electrolysis oxidation of LA91 Mg-Li alloy, and the discharge process was investigated separately. The surface morphology, elemental composition and phase composition of the plasma electrolytic oxide coating were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and GIXRD respectively. The corrosion resistance of the coating was tested by electrochemical polarization curve and salt spray test. The unit energy consumption of Mg-Li alloy was reduced to 12.87 kJ/(dm²·μm) by plasma electrolysis in low energy-consumption system, saving about 50.34%. Characteristic pores of plasma electrolysis oxidation were produced on the surface of the coating in both systems. The pores in the low energy-consumption system was small but the pore diameter was more different with a porosity of 14.21%, while the pores in the conventional system was uniform but with a large number, with a porosity of 13.93%. O, Mg, Na and Si were the main elements on the surface of both coatings. The main physical image of the coating prepared in the low energy-consumption system is the single phase of periclase MgO, while the phase composition of the coating prepared in the conventional system is more complex. Salt spray test and electrochemical results show that the corrosion resistance of Mg-Li alloy can be improved by plasma electrolytic oxidation in both systems. After low energy plasma oxidation treatment, the corrosion current density of magnesium lithium alloy is reduced by about 3 orders of magnitude, the corrosion rate is reduced by about 2 orders of magnitude and the self-corrosion potential positively shifts 0.261 V. The corrosion resistance of Mg-Li alloy is effectively improved and the corrosion resistance is better than that of conventional systems. The results show that the electrolyte plasma electrolytic oxidation with the use of low energy-consumption system can form the plasma electrolysis oxidation coating with a hole feature different from that under the conventional system. The thickness and the porosity of coating under the low energy-consumption system show little difference from that under the conventional one, the use of low energy-consumption system can fabricate plasma electrolysis oxidation coating with a better corrosion resistant performance as well as reduce energy-consumption.

KEY WORDS: magnesium lithium alloy; low energy-consumption; plasma electrolyte oxidation; corrosion resistance; salt spray test; microscopic morphology

镁锂合金是最轻的结构合金，密度只有 1.35~1.65 g/cm³，被称为“超轻合金”。由于锂的加入，使镁晶格发生变化，让镁锂合金具有了良好的塑性变形能力^[1]。镁锂合金本身又具有电磁屏蔽性好、阻尼大、降震效果优异等特点，近年来在数码 3C、交通、航空航天等领域具有广泛的应用前景^[2]。由于镁、锂两种元素均为活泼元素，致使镁锂合金标准腐蚀电位低，故较差的耐蚀性成为其应用过程中最为主要的限制因素^[3]。

提高镁锂合金耐蚀性的最简单方法就是对其进行表面处理。现阶段主要的表面处理方法有：阳极氧化^[4]、等离子电解氧化^[5]、电镀^[6]、化学镀^[7]等。其中等离子电解氧化技术（Plasma Electrolytic Oxidation, PEO）的原理是，利用弧光放电区瞬间高温烧结作用，在轻金属表面原位生长陶瓷层^[7]。相比于其他表面处理方法，等离子电解氧化技术工艺简单、环保，其制备出的膜层具有结合力强、耐磨、耐蚀性好等特点，能够有效地提升镁、铝、钛等轻合金的表面性能^[8]。

目前，等离子电解氧化技术尚未得到广泛的商业化应用，在实际工程中也尚未普遍应用。其主要原因是，在等离子电解氧化过程中，将放电引入到高压放电区，需要特定的电源与外加高压才能实现，在这个过程中，存在大量的能源消耗^[9-10]。如常规的 NaOH-Na₂SiO₃^[11]、NaOH-Na₃PO₄-Na₂SiO₃^[12]等体系电解液的外加电压均在 300 V 以上，造成了大量的电力消耗和电网负担。这使得等离子电解氧化技术在实际工程应用与成本之间的矛盾无法得到有效优化^[13]，继而导致等离子电解氧化技术难以推广。在保证膜层性能的前提下，将等离子电解氧化的能耗降低，成为了亟待解决的问题。

1 实验

1.1 膜层制备

本研究中所用镁锂合金为 LA91 型。其化学成分（以质量分数计）为：Li 9.1%，Al 0.96%，Si 0.22%，

Cu 0.001%, Ni 0.001%, Fe 0.019%, 余量为 Mg。试样规格为 40 mm×40 mm×5 mm, 密度为 1.467 g/cm³。前处理流程为: 将镁锂合金用砂纸打磨至 2000 号, 抛光后, 置于 60 ℃、50 g/L 的 NaOH 溶液中脱脂 10 min, 再用 10 g/L Na₂HPO₄+2 g/L CH₃COOH+0.9% NaF 的混合溶液冲洗 20 s, 最后用酒精超声洗净, 晾干备用。

将镁锂合金置于不同的电解液中进行等离子电解氧化, 其中低能耗等离子电解氧化 (Low-energy Plasma Electrolytic Oxidation, LEPEO) 电解液配比为: 50 g/L NaOH, 20 g/L Na₂SiO₃, 20 g/L Na₂B₄O₇, 20 g/L Na₃C₆H₅O₇·2H₂O (柠檬酸钠), 0.1 g/L 表面活性剂。常规等离子氧化 (Plasma Electrolytic Oxidation, PEO) 电解液配比为: 10 g/L NaOH, 10 g/L Na₂SiO₃。采用 WHD60 型双极微弧氧化电源, 并记录其输出电压。电解过程均采用恒流模式, 控制电流恒定为 3 A, 频率为 500 Hz, 占空比为 40%, 处理时长均为 4 min。

1.2 性能测试及组织观察

采用 Nikon-D610 数码相机记录等离子电解氧化放电的各个阶段。采用 SSX-550 型扫描电镜 (SEM) 对镁锂合金等离子电解氧化膜层形貌进行观察, 并用能谱仪 (EDS) 检测其元素组成。使用 Smartlab 掠入射 X 射线衍射仪 (GIXRD) 检测其膜层的物相组成, 靶材为 CuK α , 掠射角度为 1.5°, 扫描范围为 10°~90°, 扫描速率为 0.2 (°)/s。使用 Minitest 涡流测厚仪测量膜层厚度。

采用 Gamry Reference-3000 型电化学工作站进行开路电位与动电位扫描测试, 均选用三电极体系。试样作为工作电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极, 铂网作为辅助电极, 腐蚀介质选用 3.5%NaCl 溶液, 测试面积为 1 cm², 测试时间为 3600 s。测出其相对稳定阶段的开路电位。更换试样, 将试样浸泡在腐蚀介质至开路电位稳定后, 进行动电位扫描测试, 动电位扫描区间为相对于开路电位-0.5~0.5 V, 扫描速率为 1 mV/s。

采用 SINGLETON 公司的 SCCH-21 型盐雾试验箱对样品进行盐雾试验, 参照 ISO 9227:2006 中性盐雾试验 (NSS) 方案, 记录产生点蚀坑与产生大面积腐蚀所用的时间。使用 Nikon-D610 数码相机拍摄其宏观照片, 并使用扫描电镜对其腐蚀后的形貌进行观察。

2 结果及分析

2.1 等离子电解氧化放电过程差异及能耗分析

镁锂合金在两种电解液体系中的阳极电压、试样

表面电火花状况与时间的关系如图 1 所示。从图 1 中发现, 两种体系下镁锂合金的放电过程可分为 3 段^[14]: 符合欧姆定律的法拉第阶段 (OA 段), 此阶段又叫阳极氧化阶段; 放电曲线发生弯曲, 并初步产生火花放电的过渡段 (AB 段); 持续弧光放电的微弧放电阶段 (BC 段), 此阶段也是等离子电解氧化过程最主要的阶段。

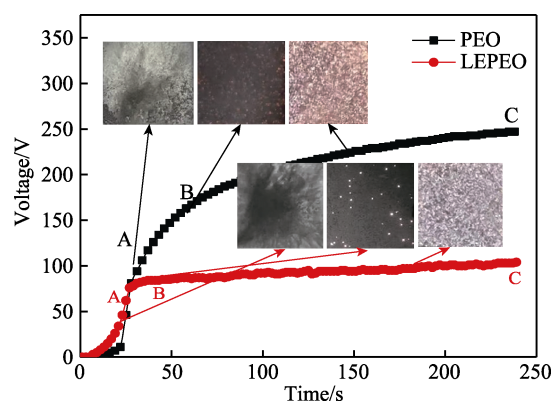


图 1 等离子电解氧化阳极电压及试样表面电火花状况与时间的关系

Fig.1 Correlation between the anode voltage and morphologies of the sample and the PEO time diagram

从图 1 中还可看出, 两种体系中, 镁锂合金表面在各个阶段表现的状态也不同。在法拉第阶段, 低能耗体系中的镁锂合金表面由于电解, 产生小而密集的气泡, 呈现出四周升起, 向试样中间聚集的状态; 常规体系的气泡相对较大, 但数量较少, 且从试样边缘升起。这是由于低能耗体系电解液浓度较高, 在电解过程中更易发生电化学反应, 且反应更加剧烈, 故产生的气泡小而密。在过渡段, 低能耗体系产生零星的白色小火花, 常规体系产生较为密集的白色小火花。这是由于在过渡段, 常规体系的电压更高, 能击穿镁锂合金表面, 产生火花的能力更强。在弧光放电阶段, 常规体系为密而细小的黄色火花, 铺满整个试样表面; 低能耗体系为密集的白色火花, 火花相对较大, 同样也铺满整个试样表面, 但火花位置相对固定。

NaOH-Na₂SiO₃-Na₂B₄O₇-Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 体系能够有效降低能耗主要体现在: 低能耗体系中镁锂合金产生火花放电现象、进入过渡段的时间相比常规体系更早; 其表面的击穿电压 (又叫起弧电压) 只有 70 V 左右, 远低于常规体系的 200 V; 击穿电压的降低使得低能耗体系能更加迅速地进入弧光放电阶段, 起到了有效节约电能耗的作用。主要原因是, 低能耗电解体系的电解液浓度更高, 使得电解液的电导率更高, 降低了整个电解体系的电阻, 使放电更加容易。使用 Minitest 涡流测厚仪, 在膜层表面, 采用 5 点取样法测量其厚度, 并计算其平均值和方差, 所得数据见表 1。可得出低能耗体系膜层厚度的平均值为 12.4 μ m,

表 1 等离子电解氧化的膜层厚度及其平均值与方差
Tab.1 Thickness, average and variance of plasma electrolysis oxidation coating

	Thickness/ μm					Average/ μm	Variance
	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	Point 5		
LEPEO	13.7	11.7	12.9	11.7	12.1	12.4	0.602
PEO	13.9	12.9	12.5	13.1	12.9	13.1	0.214

略低于常规体系膜层 ($13.1\ \mu\text{m}$)，但方差高于常规体系，表明常规体系的膜层表面更加均匀。

采用等离子电解氧化膜层单位体积能耗^[15-16] (Energy Consumption Per Unit Volume, ECPUV) 为能耗评价标准。其具体定义为：生长单位体积微弧氧化膜层所消耗的能量值，即 Q/V 。 Q 为制备膜层需要消耗的总能量， V 为膜层的体积。计算公式为式(1)。

$$W = \int_{t_0}^t U I dt / (Sd) \quad (1)$$

式中： W 为低能耗等离子氧化所消耗的单位体积能耗， $\text{kJ}/(\text{dm}^3 \cdot \mu\text{m})$ ； t 为等离子氧化的时间，s； I 为电流强度，A； U 为工作电压，V； S 为膜层面积， dm^2 ； d 为膜层的厚度， μm 。

本文中， U 与 t 为等离子电解氧化的实时阳极电压与时间， I 选择设定的恒定电流 3A，选择试样表面积 $0.384\ \text{dm}^2$ 作为膜层的近似面积 S ，选择表 1 中两种体系的平均膜层厚度 $12.4\ \mu\text{m}$ 与 $13.1\ \mu\text{m}$ 作为膜厚

d 。将对应数值带入式(1)，得出低能耗体系单位体积能耗为 $12.87\ \text{kJ}/(\text{dm}^3 \cdot \mu\text{m})$ ，较常规体系单位体积能耗 $25.92\ \text{kJ}/(\text{dm}^3 \cdot \mu\text{m})$ ，节约能耗约 50.34%。表明低能耗体系在制备出厚度相差不大的膜层的前提下，可显著节约能耗。

2.2 膜层的微观形貌及元素分析

两种体系下的等离子电解氧化膜层的表面形貌图以及对图中黄色区域进行区域能谱扫描的结果如图 2 所示。由图 2 可知，两种膜层表面均产生了等离子电解氧化的典型“火山口”型多孔形貌^[17]。这是由于在电压的作用下，镁锂合金表面产生了放电通道，而放电通道又在电解液的冷淬作用下逐渐形成多孔结构^[18]。

从图 2a 中可观察到，低能耗体系膜层的孔密度远低于高能耗体系膜层，但是孔洞分布不均匀，孔洞直径差异较大；而常规体系膜层中孔洞多而密集，分

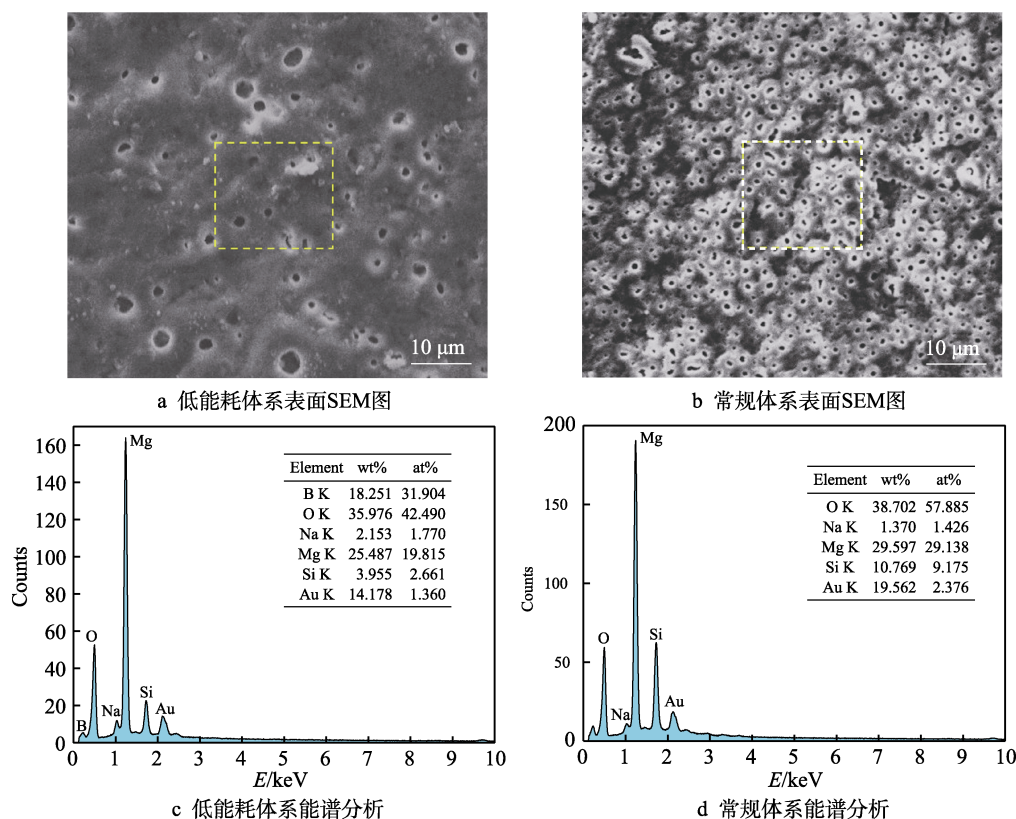


图 2 等离子电解氧化膜层的表面 SEM 形貌和能谱分析

Fig.2 SEM and EDS analysis of plasma electrolytic oxidation coatings: a) SEM of low energy system surface; b) SEM of conventional system; c) EDS of low energy system surface; d) EDS of conventional system

布较为均匀, 孔洞直径约 2~4 μm 。孔洞直径与放电时间密切相关^[19]。结合图 1 中的放电示意图可以判断出, 在低能耗体系中, 产生较大孔洞的位置应为火花较大的位置。这是由于此处能量较为集中, 相较于其他位置, 产生放电通道较早, 持续放电时间较长, 致使孔径较大。常规体系电压较高, 产生放电通道的能力较强, 火花大小较为均匀, 产生的孔洞结构也较为均匀。使用 ImageJ6.0 软件计算出低能耗体系膜层的孔隙率为 14.21%, 常规体系膜层的孔隙率为 13.93%, 二者并无较大差异。从能谱分析图 (图 2c、d) 中可以看出, 低能耗体系与常规体系膜层表面的主要元素均为 O、Na、Mg 和 Si, 在元素种类上并无差异。常规体系膜层中 Si 元素的含量要远高于低能耗体系膜层, 其原因是等离子电解氧化膜层中的 Si 元素来自于电解液, 常规体系更高的电压对电解液中的 Si 元素进入膜层起到了促进作用。这也表明了相较于常规电解体系, 低能耗体系膜层的成分组成受电解液的影响更小。

2.3 膜层的相分析

两种体系下等离子电解氧化膜层的掠入射 X 射线衍射图谱见图 3。从图 3 中可以分析出, 低能耗体系的等离子氧化膜的主要物相为方镁石型 MgO (periclase, syn), 常规体系的等离子电解氧化膜层的物相组成较为复杂, 其中检测到的 Li、Mg、 Li_3Mg_7 物相源自于基体镁锂合金, 而 SiO_2 与方镁石型 MgO 物相均源自等离子电解过程中基体与电解液之间发生的复杂反应^[18]。结合图 2c 中的能谱分析结果, 可以判断出, 在低能耗体系中未检测到含 Si 元素物相的原因是, 由于膜层中 Si 元素较少, 生成的含 Si 物质较少, X 射线衍射峰不强, 被掩盖在背景中。也可能是由于在较低的电压状态下, 结晶的驱动力不足, 从而形成非晶态的含 Si 物质, 加上含 Si 物质的形成量较少, 不易被检测到, 需要更加深入的研究才可探明。

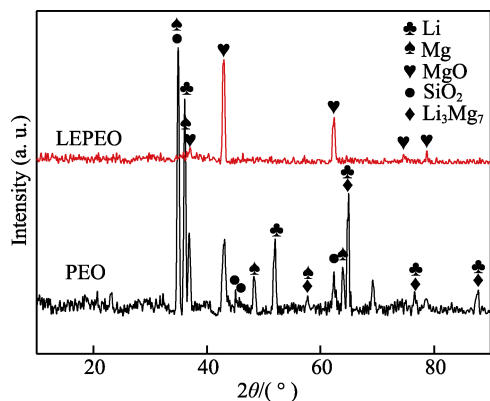


图 3 两种体系下的等离子电解氧化膜层的掠入射 X 射线衍射图谱

Fig.3 GIXRD patterns of PEO coating obtained based under the two systems

2.4 耐蚀性分析

不同盐雾时间下, LA91 型镁锂合金基体、常规体系等离子电解氧化膜层、低能耗体系等离子电解氧化膜层的表面状况如图 4 所示。从图 4 中可以观察到, LA91 型镁锂合金基体处于盐雾介质中仅 30 min, 表面即丧失金属光泽, 产生黑色腐蚀斑点。随着盐雾时间的增加, 腐蚀斑越来越多。在 1500 min 时, 黑色腐蚀斑铺满试样表面。这是由于 Mg、Li 皆为活泼金属元素, 极易与盐雾介质发生化学反应, 造成腐蚀, 而且 LA91 镁锂合金基体异相之间也可构成腐蚀原电池, 在两者共同作用下形成腐蚀斑。两种经过不同体系等离子电解氧化处理的镁锂合金膜层在 30 min 时表面并无变化; 在 150 min 时, 均产生点蚀坑, 但点蚀坑数量均较少, 两者点蚀坑分布相差不大; 在 1500 min 时, 两者均产生大面积点蚀坑, 低能耗体系膜层产生的点蚀坑密度略低于常规体系膜层, 其宏观点蚀坑也相对较小。表明两种体系的等离子电解氧化处理均能够有效地提升镁锂合金的耐盐雾腐蚀能力, 且低能耗体系膜层的耐盐雾腐蚀能力优于常规体系膜层。

将经过 1500 min 盐雾实验的 LA91 镁锂合金基体及常规体系、低能耗体系等离子电解氧化膜层的样品用去离子水、无水乙醇浸泡后干燥, 除去表面可能附着的 NaCl 晶体, 并使用扫描电子显微镜进行观察, 如图 5 所示。从图 5a 中可以观察到, LA91 镁锂合金表面产生了大量的针状腐蚀产物, 该腐蚀产物聚集在点蚀坑周围, 伴有少量的腐蚀微裂纹。针状腐蚀产物是 Mg 元素与盐雾介质发生反应生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 而在盐雾过程中也可能生成了与基体 Li 元素相关的 Li_2O 、 LiOH 等物质, 但由于这些物质均能溶于水, 在盐雾与浸泡过程中被溶解, 难以被观测到^[19-20]。从图 5b 中可以观察到, 常规体系下膜层的点蚀坑尺寸较大, 且内部与边缘处均存在大腐蚀裂纹, 呈现出不规则形状, 点蚀坑周围多处有膜层塌陷现象。可以推断出, 在常规体系中, 腐蚀优先发生在膜层孔洞、裂纹、异相界面等缺陷处, 继而导致膜层被破坏, 腐蚀介质渗入膜层内部, 并对镁锂合金基体造成腐蚀, 形成点蚀坑。点蚀坑在“活化-钝化腐蚀电池”的自催化作用^[21]下不断扩大, 并与周围膜层之间产生腐蚀裂纹, 使周围膜层遭到破坏。又由于腐蚀在同一时间多点发生, 形成的点蚀坑交汇, 致使点蚀坑呈现出不规则形状。从图 5c 中可以观察到, 低能耗等离子电解氧化膜层的点蚀坑呈现圆孔状, 边缘处存在大量裂纹, 部分膜层已经脱落, 在其内部也发现少量腐蚀产物。可以推断出, 在盐雾作用下, 低能耗等离子电解氧化膜层腐蚀应优先发生在较大的微孔处。由于微孔能够储存腐蚀介质, 膜层与腐蚀介质发生反应, 造成膜层被破坏, 腐蚀介质渗入膜层内部, 与基体接触, 产生腐蚀电池, 继而产生点蚀。随着腐蚀的进行, 膜层继续被破坏, 点蚀坑扩大。点蚀坑与膜层之间的应

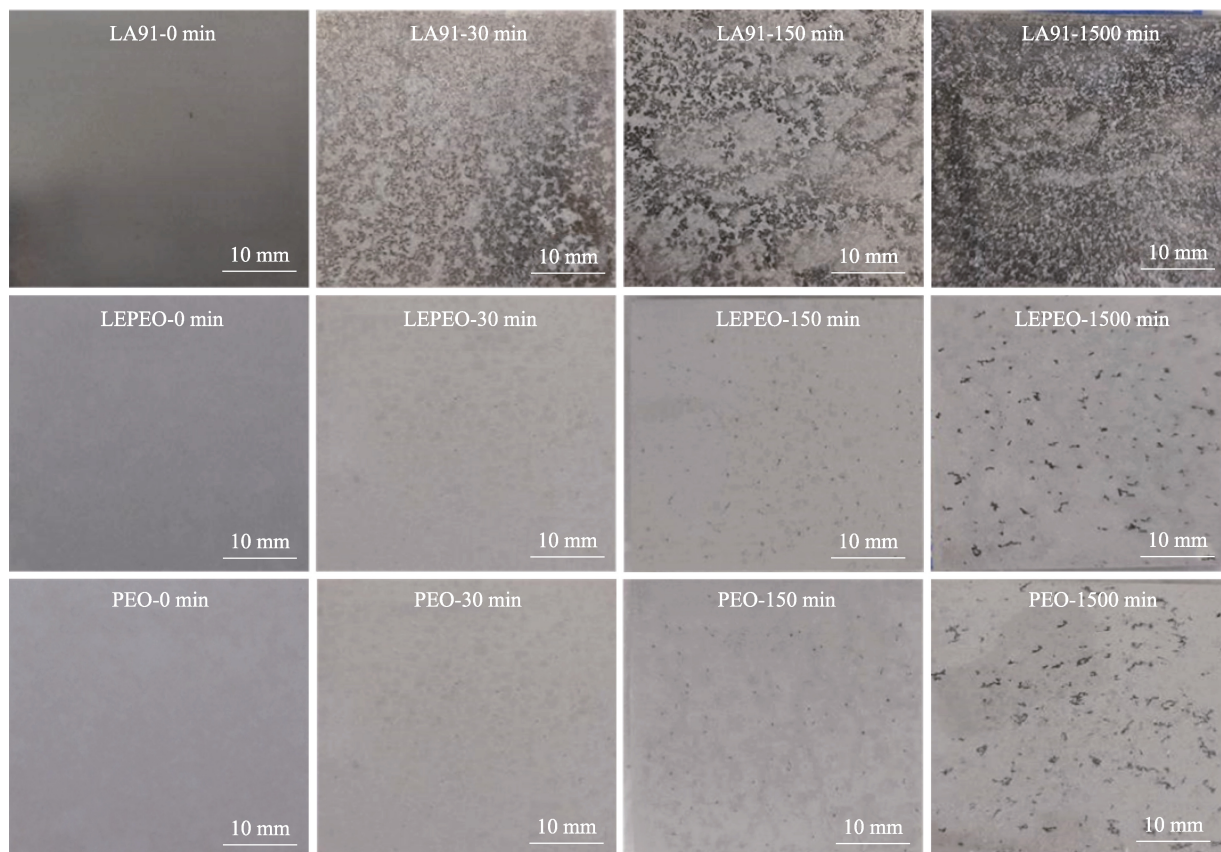


图4 不同盐雾时间下 LA91 型镁锂合金基体及常规体系、低能耗体系等离子电解氧化膜层的表面状况
Fig.4 Surface of LA91 Mg-Li Alloy substrate, PEO coating and LEPEO coating exposed to salt spray for different time

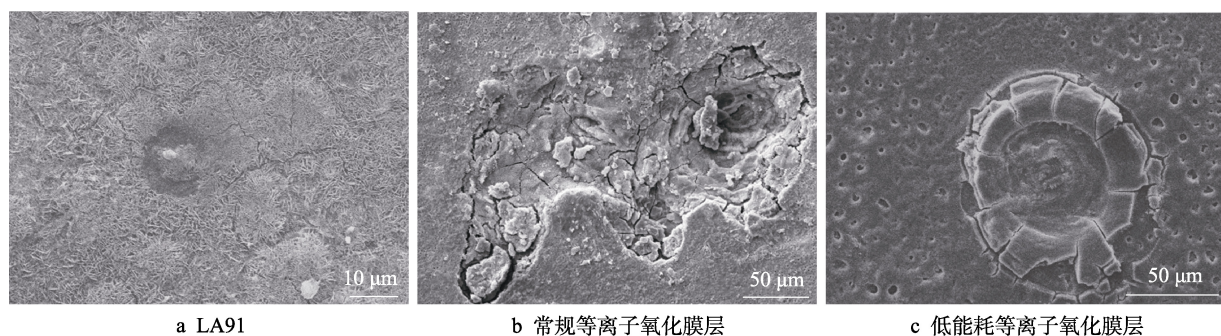


图5 经过 1500 min 盐雾试验试样表面 SEM 形貌

Fig.5 SEM of sample surface after 1500 min salt spray test: a) LA91 Mg-Li alloy substrate; b) PEO coating; c) LEPEO coating

力不均会使腐蚀裂纹萌生,而腐蚀裂纹的扩展又加速了腐蚀的进程,使得点蚀坑持续扩大,膜层不断被破坏。

LA91 镁锂合金基体及常规体系、低能耗体系等离子电解氧化膜层的开路电位变化曲线如图 6 所示。由图 6 观察到, LA91 镁锂合金基体的开路电位呈现出先升高、后降低,最后趋于稳定。这是由于在 0~2100 s 阶段,镁锂合金表面形成了一层保护膜层,使其电位升高,而在腐蚀介质中,镁锂合金不断发生溶解,最终在镁锂合金表面形成溶解-成膜平衡^[22],使得开路电位稳定。低能耗体系等离子电解氧化膜层的开路电位波动不大,而常规体系等离子电解氧化膜层的开路电位波动较大,表明在腐蚀介质中,低能耗体

系膜层相对较为稳定。以稳定区域(2600~3600 s)的算术平均值作为不同体系的开路电压,算得 LA91 镁锂合金基体的开路电压为 -1.599 V,常规体系等离子电解氧化膜层为 -1.585 V,低于低能耗体系等离子电解氧化膜层的 -1.569 V。这也表明了低能耗体系等离子电解氧化膜层在 NaCl 溶液中更加稳定,其抵抗氯离子侵蚀的能力更强^[22]。

在相对开路电位为 $-0.5\sim 0.5$ V 内,对各个试样进行动电位扫描,得到了如图 7 所示的动电位极化曲线。使用 Tafel 外推法^[23]得到表 2 中的相关电化学参数,并使用电流密度法^[24](见式(2))计算其腐蚀速率,计算结果见表 2。

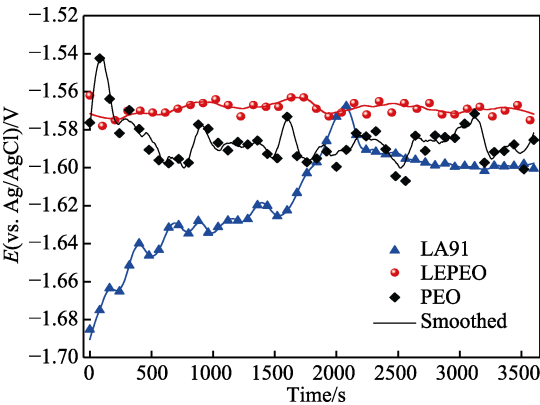


图 6 LA91 镁锂合金基体及常规体系、低能耗体系等离子电解氧化膜层的开路电位变化曲线
Fig.6 The open circuit potential (OCP) of LA91, LEPEO and PEO coatings

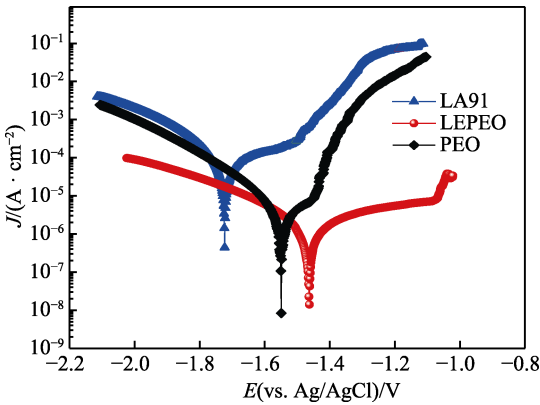


图 7 LA91 镁锂合金基体及常规体系、低能耗体系等离子电解氧化膜层的动电位极化曲线
Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of LA91, LEPEO and PEO coatings

表 2 动电位极化曲线拟合结果
Tab.2 Fitting results of Potentiodynamic polarization curves

	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{corr}/V	Corrosion rate $/(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$
LA91	1.19×10^{-4}	-1.7241	3.0119
PEO	7.76×10^{-6}	-1.5494	0.2079
LEPEO	9.42×10^{-7}	-1.4632	0.0236

$$v = \frac{M}{nF\rho} J_{\text{corr}} = 3.27 \times 10^{-3} \frac{M}{n\rho} J_{\text{corr}} \quad (2)$$

式中： v 为腐蚀速度， mm/a ； M 为相对原子质量； n 为金属电极反应中的得失电子数， M/n 可用该金属或合金的化学当量表示，对于 LA91 型镁锂合金，取 $M/n=11.24$ ； J_{corr} 为材料的自腐蚀电流密度， A/cm^2 ； F 为法拉第常数，取 $96\,500\text{ C/mol}$ ； ρ 为材料的密度， g/cm^3 。

结合图 6 与表 2 可以看出，常规体系膜层腐蚀电流密度较基体降低约 2 个数量级，腐蚀速率降低约 1 个数量级，自腐蚀电位较基体正移 0.1747 V。低能耗体系膜层腐蚀电流密度较基体降低约 3 个数量级，腐

蚀速率较基体降低约 2 个数量级，自腐蚀电位较基体正移 0.261 V。这表明两个体系的等离子电解氧化膜层都能较为有效地降低镁锂合金的腐蚀倾向，提升镁锂合金的耐蚀性。而低能耗体系膜层的腐蚀电流密度低于常规体系膜层 1 个数量级，自腐蚀电位较常规体系膜层正移 0.086 V，腐蚀速率低于常规体系膜层 1 个数量级，表明了低能耗体系膜层的耐蚀性优于常规体系膜层。极化曲线与盐雾试验所得结果一致。

综合盐雾试验与动电位极化曲线结果分析，低能耗体系膜层相较于常规体系膜层具有更加优异的耐蚀性。其主要原因在于。两个体系的膜层孔隙率与厚度均相差不大，使得膜层与腐蚀介质接触面积也相差不大。低能耗体系膜层具有更加简单的物相组成，主要物相为方镁石型 MgO ，其异相存量较少，膜层表面异相界面少于常规体系，故而在腐蚀介质的作用下，其产生腐蚀原电池结构单元的条件弱于常规体系膜层。而常规体系膜层由于更高的电压，增加了多种物质的结晶取向，使得其物相组成相对复杂，形成腐蚀原电池的能力更强，故而其耐蚀性弱于低能耗体系膜层。

3 结论

1) 使用 $\text{NaOH-Na}_2\text{SiO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （柠檬酸钠）低能耗电解体系，能够制备出具有典型“火山口”形貌的等离子电解氧化膜层，并可有效降低等离子电解氧化的电能耗。其单位体积能耗为 $12.872\text{ kJ}/(\text{dm}^2 \cdot \mu\text{m})$ ，较常规 $\text{NaOH-Na}_2\text{SiO}_3$ 电解体系节约电能耗约 50.34%。

2) 在相同氧化时间、电解参数下，低能耗体系与常规体系所制备出的膜层厚度与孔隙率均相差不大。低能耗体系的膜层物相组成较为简单，仅为方镁石型 MgO ，常规体系膜层物相组成较为复杂。

3) 盐雾试验表明，两种体系的等离子电解氧化膜层均能提高镁锂合金的耐蚀性。结合宏观与微观腐蚀形貌表明，低能耗体系的等离子电解氧化膜层耐蚀性强于常规体系膜层。动电位极化曲线结果也表明，二者均能降低镁锂合金的腐蚀电流密度、腐蚀速率，并使镁锂合金的自腐蚀电位正移，从而有效地提升镁锂合金的耐蚀性。

参考文献：

[1] WU R Z, QU Z K, ZHANG M L. Reviews on the influences of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of Mg-Li base alloys[J]. Reviews on advanced materials science, 2010, 24(1): 1-9.
[2] SONG L, KOU Y, SONG Y, et al. Fabrication and characterization of micro-arc oxidation (MAO) coatings

- on Mg-Li alloy in alkaline polyphosphate electrolytes without and with the addition of K_2TiF_6 [J]. *Materials & corrosion*, 2015, 62(12): 1124-1132.
- [3] SUN Y H, WANG R C, PENG C Q, et al. Corrosion behavior and surface treatment of superlight Mg-Li alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(7): 1455-1475.
- [4] 常立民, 王鹏. 镁锂合金碱性硅酸盐阳极氧化膜的结构及其封孔前后的耐腐蚀性能[J]. *材料保护*, 2010, 43(7): 11-13.
CHANG Li-min, WANG Peng. Structure of alkaline silicate anodizing film of Mg-Li alloy and its corrosion resistance before and after sealing[J]. *Materials protection*, 2010, 43(7): 11-13.
- [5] YAO Z, JU P, XIA Q, et al. Preparation of thermal control coatings on Mg-Li alloys by plasma electrolytic oxidation[J]. *Surface and coatings technology*, 2016, 307: 1236-1240.
- [6] YIN T, WU R, LENG Z, et al. The process of electroplating with Cu on the surface of Mg-Li alloy[J]. *Surface & coatings technology*, 2013, 225: 119-125.
- [7] YANG L, LI J, ZHENG Y, et al. Electroless Ni-P plating with molybdate pretreatment on Mg-8Li alloy[J]. *Journal of alloys & compounds*, 2009, 467(1-2): 562-566.
- [8] DUAN H, YAN C, WANG F. Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D[J]. *Electrochimica acta*, 2007, 52(11): 3785-3793.
- [9] ZHANG X M, TIAN X B, YANG S Q, et al. Low energy-consumption plasma electrolytic oxidation based on grid cathode[J]. *Review of scientific instruments*, 2010, 81(10): (103504)1-5.
- [10] DEHNAVI V, BINNS W J, NOL J J, et al. Growth behaviour of low-energy plasma electrolytic oxidation coatings on a magnesium alloy[J]. *Journal of magnesium and alloys*, 2018, 6(3): 229-237.
- [11] 车广东, 刘向东, 刘景顺, 等. 镁合金表面微弧氧化放电现象及氧化膜特性分析[J]. *稀有金属材料与工程*, 2015(4): 897-900.
CHE Guang-dong, LIU Xiang-dong, LIU Jing-shun, et al. Electric discharge phenomena and characteristics of coating formed on the surface of AZ91D alloy during PEO process[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2015 (4): 897-900.
- [12] 陈显明. 电解液体系对镁合金微弧氧化膜的影响[J]. *材料研究与应用*, 2010, 4(3): 183-187.
CHEN Xian-ming. Effects of the electrolytic solution on micro-arc oxidation coating of magnesium alloys[J]. *Materials research and application*, 2010, 4(3): 183-187.
- [13] 雷欣, 林乃明, 邹娟娟, 等. 铝合金微弧氧化的研究进展[J]. *表面技术*, 2019, 48(12): 22-34.
LEI Xin, LIN Nai-ming, ZOU Jiao-juan, et al. Research progress of micro-arc oxidation on aluminum alloys[J]. *Surface technology*, 2019, 48(12): 22-34.
- [14] 张密林, ELKIN F M. 镁锂超轻合金[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 344-362.
ZHANG Mi-lin, ELKIN F M. *Magnesium lithium super-light alloy*[M]. Beijing: Science Press, 2010: 344-362.
- [15] 王晓波, 田修波, 巩春志, 等. 一种低能耗微弧氧化电解液的设计方法[J]. *表面技术*, 2012, 41(5): 85-88.
WANG Xiao-bo, TIAN Xiu-bo, GONG Chun-zhi, et al. Design of low energy consumption MAO electrolyte[J]. *Surface technology*, 2012, 41(5): 85-88.
- [16] MOHEDANO M, MINGO B, MORA-SÁNCHEZ H, et al. Effects of pre-anodizing and phosphates on energy consumption and corrosion performance of PEO coatings on AA6082[J]. *Surface & coatings technology*, 2021, 409: (126892)1-9.
- [17] SOTOMONTE S F, PINZON C B, VERGARA S G. Growth of PEO ceramic coatings on AA 2024-T3 aluminium alloy[J]. *Journal of physics conference*, 2016, 687 (1): (012037)1-4.
- [18] 王亚明, 邹永纯, 王树棋, 等. 金属微弧氧化功能陶瓷涂层设计制备与服役性能研究进展[J]. *中国表面工程*, 2018, 31(4): 20-45.
WANG Ya-ming, ZOU Yong-chun, WANG Shu-qi, et al. Design, fabrication and performance of multifunctional ceramic coatings formed by microarc oxidation on metals: A critical review[J]. *China surface engineering*, 2018, 31(4): 20-45.
- [19] 方雷, 马运柱, 刘文胜, 等. 氧化时间对铝合金微弧氧化膜层结构及耐腐蚀性能的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2018, 23(5): 503-510.
FANG Lei, MA Yun-zhu, LIU Wen-sheng, et al. Effects of oxidation time on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation film on aluminum alloy[J]. *Materials science and engineering of powder metallurgy*, 2018, 23(5): 503-510.
- [20] 高丽丽. 镁锂合金表面涂层及腐蚀性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2008.
GAO Li-li. Study on the surface coating and corrosion characteristic of Mg-Li alloys[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2008.
- [21] 李劲风, 郑子樵, 任文达. 第二相在铝合金局部腐蚀中的作用机理[J]. *材料导报*, 2005, 19(2): 81-83.
LI J F, ZHENG Z Q, REN W D. Function mechanism of secondary phase on localized corrosion of Al alloy[J]. *Materials review*, 2005, 19(2): 81-83.
- [22] 姚彦, 丁雪峰, 杨丽景, 等. 镁锂合金腐蚀行为及干法镀膜防护工艺研究[J]. *表面技术*, 2016, 45(12): 56-61.
YAO Yan, DING Xue-feng, YANG Li-jing, et al. Corrosion behavior and dry coating protection of magnesium lithium alloy[J]. *Surface technology*, 2016, 45(12): 56-61.
- [23] 贾志军, 李晓刚, 杜翠薇. 电位扫描速率对电极过程动力学参数测试结果的影响[J]. *腐蚀与防护*, 2010, 31(11): 829-832.
JIA Zhi-jun, LI Xiao-gang, DU Cui-wei. Effects of potential scanning rate on testing results of kinetic parameters of electrode reaction [J]. *Corrosion & protection*, 2010, 31(11): 829-832.
- [24] 刘永辉. 电化学测试技术[M]. 北京: 北京航空学院出版社, 1987: 360-361.
LIU Yong-hui. *Electrochemical testing technique*[M]. Beijing: Beijing Institute of Aeronautics Press, 1987: 360-361.