

腐蚀与防护

磷酸盐后处理对 Mg-Gd-Y 合金
微弧氧化涂层耐蚀性能的影响

国泰榕, 卢小鹏, 李岩, 张涛, 王福会

(东北大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110819)

摘要: 目的 为进一步提高镁稀土合金微弧氧化涂层的耐蚀性能。方法 首先在镁稀土合金表面制备了微弧氧化涂层, 随后用磷酸盐后处理溶液, 对 Mg-Gd-Y 合金硅酸盐微弧氧化涂层进行了封孔后处理, 并在此过程中添加了缓蚀剂。利用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对涂层表面形貌和成分进行分析, 利用极化曲线和电化学阻抗 (EIS) 测试了涂层的耐蚀性能。结果 后处理能够在微弧氧化涂层表面形成 MgHPO_4 沉积层, 沉积层的产生有效地封闭了微弧氧化涂层表面的微孔、裂纹等缺陷。缓蚀剂的添加显著增加了沉积物的量, 使涂层的磷元素原子数分数由 5.37% 增加至 14.90%, 沉积效果显著。极化实验证明, 封孔后处理涂层的腐蚀电流密度由 $1.51 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 降至 $4.91 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, 负载缓蚀剂后, 涂层的腐蚀电流密度进一步降低至 $5.76 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$, 表明其耐蚀性能显著提高。微弧氧化涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 384 h 后, 含缓蚀剂的涂层的总阻抗值可达 $7825.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 明显高于未封孔处理的微弧氧化涂层 ($403 \Omega \cdot \text{cm}^2$), 这证明, 后处理可有效提高微弧氧化涂层的耐蚀性能。结论 磷酸盐后处理能够在微弧氧化涂层表面生成 MgHPO_4 沉积层, 有效地对微弧氧化涂层表面的微孔和微裂纹进行了封闭。缓蚀剂的添加能够显著增强磷酸盐的沉积效果, 使涂层的耐蚀性能在后处理的基础上进一步提高。

关键词: 镁稀土合金; 微弧氧化; 磷酸盐后处理; 缓蚀剂; 耐蚀性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)09-0278-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.09.029

Effect of Phosphate Post-treatment on Corrosion Resistance of
Micro-arc Oxidation Coating on Mg-Gd-Y Alloy

GUO Tai-rong, LU Xiao-peng, LI Yan, ZHANG Tao, WANG Fu-hui

(School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

ABSTRACT: To improve the corrosion resistance of Mg-RE alloy, micro-arc oxidation coating was formed on the surface of the Mg-RE alloy. The Mg-Gd-Y alloy silicate microarc oxide coating was subsequently post-treated with a phosphate

收稿日期: 2020-11-09; 修订日期: 2021-04-07

Received: 2020-11-09; Revised: 2021-04-07

基金项目: 国家自然科学基金 (52071067)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (52071067)

作者简介: 国泰榕 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为镁合金微弧氧化涂层。

Biography: GUO Tai-rong (1996—), Male, Master student, Research focus: MAO coatings on Mg alloys.

通讯作者: 卢小鹏 (1989—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为镁合金表面处理及缓蚀剂。

Corresponding author: LU Xiao-peng (1989—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: surface treatment and corrosion inhibitors of Mg alloys.

引文格式: 国泰榕, 卢小鹏, 李岩, 等. 磷酸盐后处理对 Mg-Gd-Y 合金微弧氧化涂层耐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 278-285.
GUO Tai-rong, LU Xiao-peng, LI Yan, et al. Effect of Phosphate post-treatment on corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on Mg-Gd-Y alloy[J]. Surface technology, 2021, 50(9): 278-285.

post-treatment solution to seal the holes, and the corrosion inhibitor was added in the process. Scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD) were used to analyze the surface morphology and composition of the coating. The polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to test the corrosion resistance of the coating. Post-treatment can form a MgHPO_4 deposition layer on the surface of the micro-arc oxidation coating. The generation of the deposition layer effectively sealed the micro-holes, cracks and other defects on the surface of the micro-arc oxidation coating. The addition of corrosion inhibitors significantly increased the amount of deposits, which increased the phosphorus content of the coating from 5.37% to 14.90%, which significantly enhanced the deposition. The polarization experiment shows that the corrosion current density of the coating after post-treatment decreased from $1.51 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ to $4.91 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$. The corrosion current density is further reduced to $5.76 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ after loading the corrosion inhibitor, indicating that the corrosion resistance is significantly improved. After the coating is soaked in 3.5 wt.% NaCl solution for 384 hours, the total impedance of the post-treatment coating loaded with corrosion inhibitor can reach to $7825.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, which is significantly higher than the $403 \Omega \cdot \text{cm}^2$ of the micro-arc oxidation coating. It can effectively improve the corrosion resistance of the micro-arc oxidation coating. Furthermore, when the high efficiency corrosion inhibitor SDS was added, the resistance increased tenfold. The resistance of the sealed MAO coating with inhibitor increased from 0~48 h, which is related to the release of the inhibitor. The gradual release of the inhibitor guarantees a long-time corrosion resistance of the coating.

KEY WORDS: rare earth magnesium alloy; micro-arc oxidation; phosphate post-treatment; corrosion inhibitor; corrosion resistance

镁合金因密度小、比强度高、导热性好等优异性能而被广泛用于生物医药、电子设备、航空航天、汽车等领域^[1-3]。稀土元素的添加使镁合金的力学性能、高温机械性能以及抗蠕变性能进一步提高^[4-6]。然而, 由于镁合金的标准电极电位仅为 -2.37 V , 在服役过程中表现出较差的耐蚀性, 其应用受到了严重的限制^[7-10]。为提高镁合金的耐蚀性能, 通常采用微弧氧化技术对镁合金进行处理, 微弧氧化作为一种环保、高效、工艺简单的表面处理方法受到了研究者的广泛关注^[11-15]。微弧氧化涂层具有耐蚀、耐磨、结合力高等诸多优点^[16]。尽管微弧氧化极大地提高了镁合金的耐蚀性能, 但是微弧氧化涂层中的疏松层有较多的微裂纹和孔隙^[17], 这常成为腐蚀介质传输的通道, 会导致其无法长时间在恶劣环境下服役。因此, 研究者用多种方法对微弧氧化涂层表面的微孔和微裂纹进行封闭处理, 包括沸水^[18]、铈盐^[19]、锡酸盐^[20]、硅酸盐^[21]和羟基磷灰石^[22]等。这些方法均能在一定程度上提高微弧氧化涂层的耐蚀性能, 然而随着腐蚀的不断进行, 封孔效果会逐渐减弱。

为进一步增强后处理对微弧氧化涂层的封闭效果, 提高微弧氧化涂层的耐蚀性能, 延长其服役时间, 在后处理过程中添加缓蚀剂, 为提高涂层的耐蚀性能提供了新方案。Yang 等人^[23]对添加 3-甲基水杨酸酯的微弧氧化环氧涂层的研究表明, 缓蚀剂可以通过物理/化学吸附和络合有害离子, 来抑制涂层的腐蚀。Qian 等人^[24]将富马酸钠密封在微弧氧化涂层中, 提高了涂层的耐蚀性能。Liu 等人^[25]制备了一种自愈合涂层, 他们将 Na_3PO_4 封闭在微弧氧化涂层的微孔中, 并将 2-巯基苯并噻唑 (MBT) 掺杂到面漆中。两种缓蚀剂的协同作用抑制了受损区域的腐蚀。

本文研究了 4 种有机缓蚀剂对镁稀土合金的缓蚀作用, 从中选取了十二烷基硫酸钠 (SDS) 作为镁稀土合金的高效缓蚀剂。通过磷酸盐后处理, 将缓蚀剂封闭在微弧氧化涂层的缺陷中, 并采用多种表征手段对涂层形貌、成分进行了观察和分析, 运用极化曲线、电化学阻抗谱等研究了涂层耐蚀性能随腐蚀时间的变化, 最后使用紫外分光光度计对比了腐蚀液中缓蚀剂释放曲线和标准曲线, 研究了缓蚀剂释放对涂层耐蚀性能的影响。

1 试验

1.1 涂层制备

镁稀土合金 Mg-Gd-Y 的化学成分 (以质量分数计) 为: Gd 9.86%, Y 3.17%, Zn 1.56%, Mn 0.01%, Si 0.01%, Fe 0.02%, 余量为 Mg。将切割后的镁稀土合金试样, 经 240#、600#、1000#砂纸打磨, 再用无水乙醇超声处理 10 min, 冷风吹干备用。

微弧氧化采用 ZK12 脉冲电源, 以石墨电极板作为阴极, 试样作为阳极。电解液成分为: 10~40 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 1~5 g/L $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1~3 g/L NaOH。微弧氧化采用恒流模式, 电流密度为 2 A/dm^2 , 频率为 500 Hz, 终止电压为 450 V。

经过微弧氧化处理后, 将试样用去离子水冲洗, 用冷风吹干。并将微弧氧化后的试样浸泡在后处理溶液中 10~20 min, 取出后, 用去离子水清洗, 再用冷风吹干备用。后处理溶液成分包括: 5~10 g/L Na_3PO_4 , 10~20 g/L NaH_2PO_4 , 5~10 g/L NaNO_3 , 10~30 g/L SDS。

1.2 性能测试及组织观察

采用析氢实验研究缓蚀剂的缓蚀效率。将镁合金置于含有 0.1 mol/L 吡啶 2,3-二羧酸 (PA)、0.1 mol/L 十二烷基硫酸钠 (SDS)、0.1 mol/L 酒石酸 (TA)、0.1 mol/L 水杨酸钠 (SS) 的 3.5% NaCl 溶液中, 收集镁合金腐蚀过程中析出的氢气, 每 2 h 记录 1 次数据, 从而得到析氢量。每组样品测量 3 次, 并取平均值。缓蚀剂的缓蚀效率通过公式 (1) 进行计算。

$$\eta = \frac{V_{H_2} - V_{H_2}^{inh}}{V_{H_2}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: V_{H_2} 、 $V_{H_2}^{inh}$ 分别表示在 3.5% NaCl 溶液中浸泡时镁稀土合金的析氢量以及添加缓蚀剂后镁稀土合金的析氢量。

采用扫描电子显微镜 (JSM-7001F, Japan) 结合能谱仪 (EDS) 对涂层形貌及成分进行表征。用 X 射线衍射仪 (Smartlab, Japan) 对涂层进行物相分析。使用电化学工作站 (PARSTAT4000A, America) 进行极化曲线和电化学阻抗谱测试, 腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液, 并用 Zsimpwin 软件对阻抗数据进行拟合。

1.3 缓蚀剂释放量的测量

首先配制若干组浓度为 0.01、0.05、0.1 mol/L 的标准 SDS 溶液, 利用紫外分光光度计 (Perkin Elmer Lambda 950, America) 测量缓蚀剂标准溶液波长随吸光度的变化曲线 (标准曲线)。另取含缓蚀剂的后处理样品浸泡于 3.5% NaCl 溶液中, 浸泡不同时间后取样, 测量其波长随吸光度变化的曲线。将得到的结果与标准曲线对比, 得到缓蚀剂的浓度。

2 结果及分析

2.1 缓蚀剂的缓蚀效率

图 1 为镁合金在 3.5% NaCl 以及加入 0.1 mol/L 有机添加剂后的析氢曲线。其中, 水杨酸钠 (SS) 的

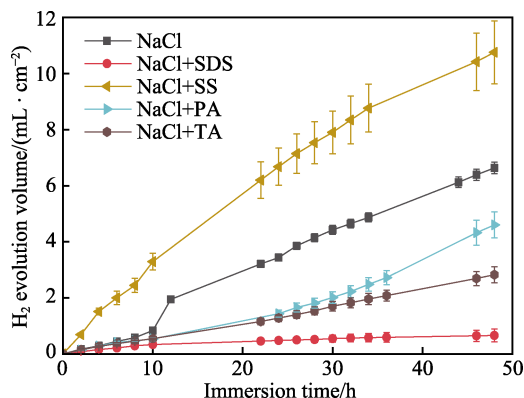


图 1 析氢曲线

Fig.1 Hydrogen evolution curve

析氢量比空白对照组大, 这说明其不仅无法抑制镁合金的腐蚀, 反而对腐蚀起促进作用。而十二烷基硫酸钠 (SDS)、吡啶 2,3-二羧酸 (PA)、酒石酸 (TA) 均能不同程度地起到缓蚀作用。根据式 (1) 计算得到缓蚀效率, 如表 1 所示。十二烷基硫酸钠 (SDS) 具有最高的缓蚀效率, 因此本文将其作为后处理过程中使用的缓蚀剂。

表 1 不同缓蚀剂的缓蚀效率

Tab.1 Corrosion inhibition efficiency of different corrosion inhibitors

Inhibitor	SDS	SS	PA	TA
η	90.11%	-70.18%	30.65%	57.45%

2.2 涂层的表面与截面微观形貌

图 2 为后处理前后涂层的表面和截面的微观形貌。微弧氧化涂层的厚度为 25~30 μm 。微弧氧化涂层的表面 (图 2a) 疏松多孔, 同时出现经典的火山口状突起结构, 孔径为 0.5~1 μm 。这些微孔很容易成为腐蚀介质侵入涂层的通道, 进而导致基体腐蚀。而经过磷酸盐后处理后, 微弧氧化涂层表面生成了颗粒状沉积物, 这些沉积物对部分微孔、微裂纹进行了封闭。此外, 由于后处理溶液呈酸性 ($\text{pH}=4.5$), 涂层在浸泡过程中部分溶解, 导致微弧氧化涂层表面的裂纹有所增加 (图 2c)。在添加缓蚀剂后, 涂层表面的沉积物颗粒数目显著增加, 如图 2e 所示, 这使得大部分微孔和裂纹得到了封闭。从截面形貌 (图 2b、图 2d、图 2f) 也可以看出, 微弧氧化涂层具有疏松多孔的特征, 包括微孔在内的各种缺陷容易成为腐蚀介质渗入的通道, 对基体造成腐蚀。而经过后处理的涂层, 其厚度和形貌较微弧氧化涂层有所变化。这是由于后处理是一个涂层溶解再沉积的过程, 因而磷酸盐后处理涂层发生了溶解, 微孔数目有所增加, 而且有较多微孔未被封闭。在加入缓蚀剂后, 表面被沉积层所覆盖, 封闭效果良好, 仅有少部分未被覆盖的区域。十二烷基硫酸钠的加入使封闭效果明显提高。这是因为十二烷基硫酸钠 (SDS) 不仅是一种高效缓蚀剂, 同时也是一种表面活性剂。SDS 的添加可以显著降低后处理溶液与涂层的表面张力, 从而使涂层表面的润湿效果得到明显改善, 增强沉积作用, 从而有效地提高了封闭效果。

2.3 涂层的成分及物相分析

涂层成分如表 2 所示。从元素含量变化可以看出, 硅酸盐微弧氧化涂层主要由 Mg、Si、O 组成, 而后处理涂层中出现了 P 元素, 缓蚀剂的加入则使 P 元素含量提高了 2 倍以上, 这说明沉积物的生成引入了 P 元素, 而且缓蚀剂的加入使沉积作用增强。图 3 为封孔后处理后涂层表面元素谱图, 可以看出, 沉积

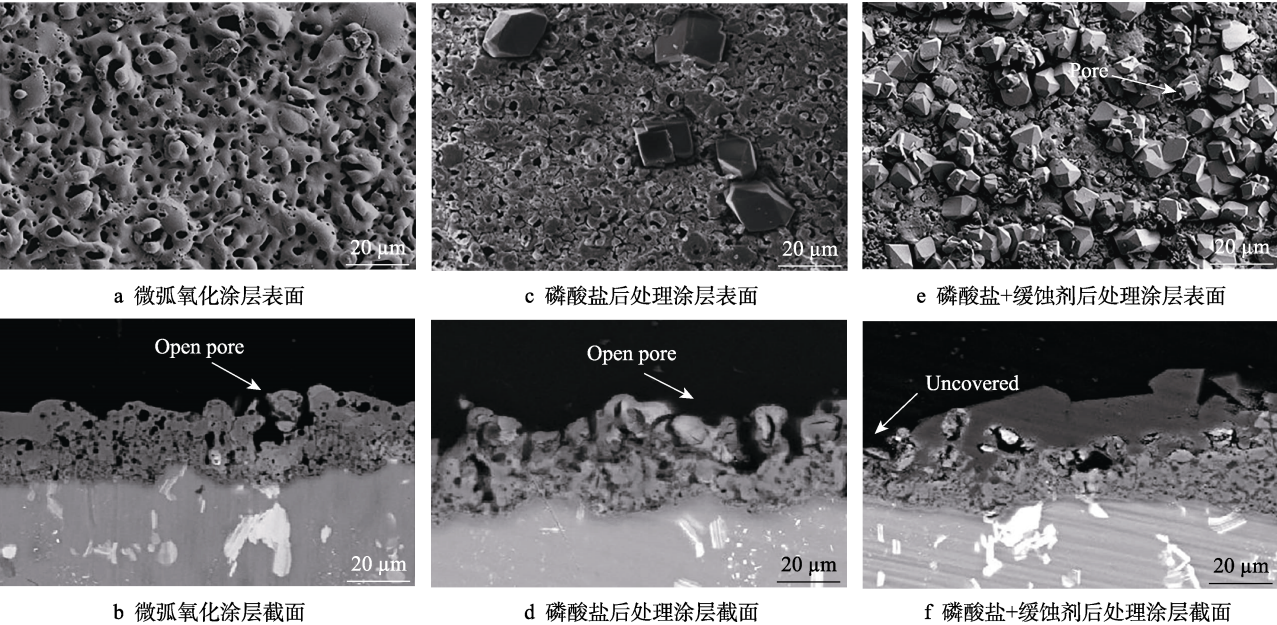


图 2 微弧氧化涂层、后处理涂层以及添加缓蚀剂的后处理涂层表面和截面形貌

Fig.2 Surface morphology and cross-section topography of MAO coating, phosphate coating and phosphate sealing coating with inhibitor: a) PEO coating surface; b) PEO coating cross-section; c) phosphate sealing coating surface; d) phosphate sealing cross-section; e) phosphate sealing with inhibitor surface; f) phosphate sealing with inhibitor cross-section

表 2 不同涂层的化学组成

Tab.2 Chemical composition of different coatings

Sample	O	Mg	Si	P
MAO	42.67	34.27	22.96	—
Phosphate sealing	69.46	10.43	14.73	5.37
Phosphate sealing with inhibitor	60.50	17.42	7.18	14.90

物颗粒与微弧氧化涂层成分有明显的差异。未被沉积颗粒覆盖的区域的主要元素为 Mg、O、Si，这表明微弧氧化涂层由 Mg、O、Si 3 种元素组成。而沉积颗粒中则没有 Si 元素，相反，P 元素大量的出现在沉积颗粒中，因此沉积物由 Mg、O、P 3 种元素组成，沉积物为镁的磷酸盐。

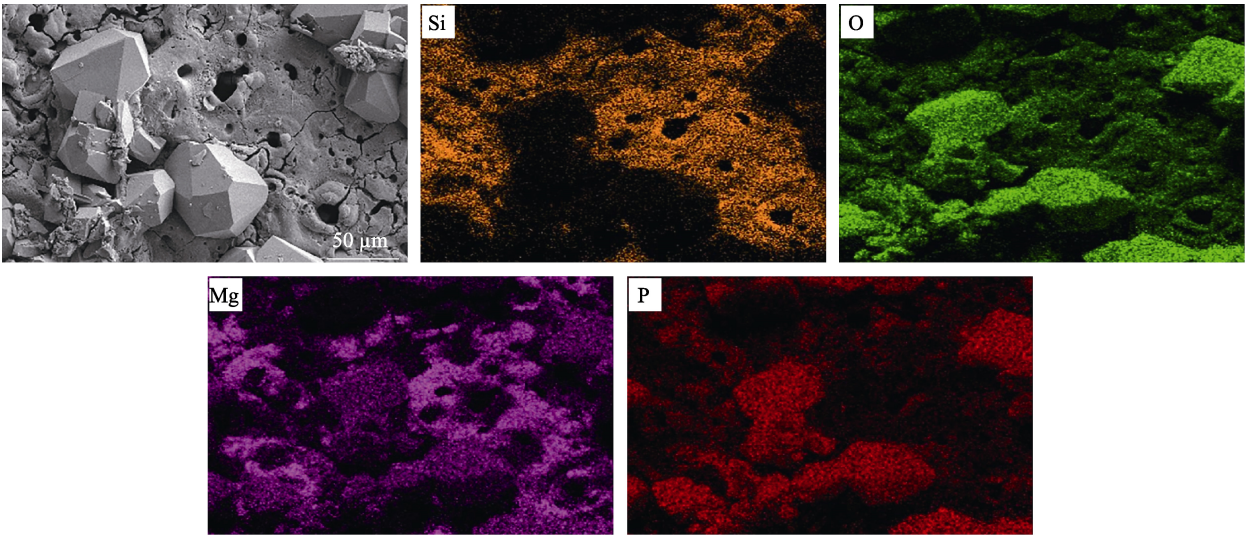


图 3 添加缓蚀剂的后处理涂层表面 EDS 分析

Fig.3 EDS analysis of coating surface after post-sealing treatment with inhibitor

图 4 为微弧氧化涂层、磷酸盐后处理涂层以及添加缓蚀剂的后处理涂层的 XRD 图谱，可以发现，微弧氧化涂层的主要成分为 MgO 和 Mg₂SiO₄。添加缓蚀剂的磷酸盐后处理过程中，微弧氧化涂层与后处理溶液中的 HPO₄²⁻发生了反应，在涂层表面生成了

MgHPO₄ 沉积颗粒，如式（2）所示。

$$\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{MgHPO}_4 \downarrow \tag{2}$$

然而在磷酸盐后处理涂层中，未发现 MgHPO₄ 相，这是由于未添加缓蚀剂时，沉积量少，XRD 图谱仅反映了微弧氧化涂层的相。添加缓蚀剂后，由于

沉积颗粒的大量增加,开始出现 MgHPO_4 相。同时也可以发现,磷酸盐后处理涂层中的 MgO 与 Mg 的峰明显减少,结合磷酸盐后处理涂层的形貌进行分析,

说明后处理对涂层造成了一定的侵蚀,因而表面裂纹有所增加,某些特征峰消失,发生式(3)所示的反应。

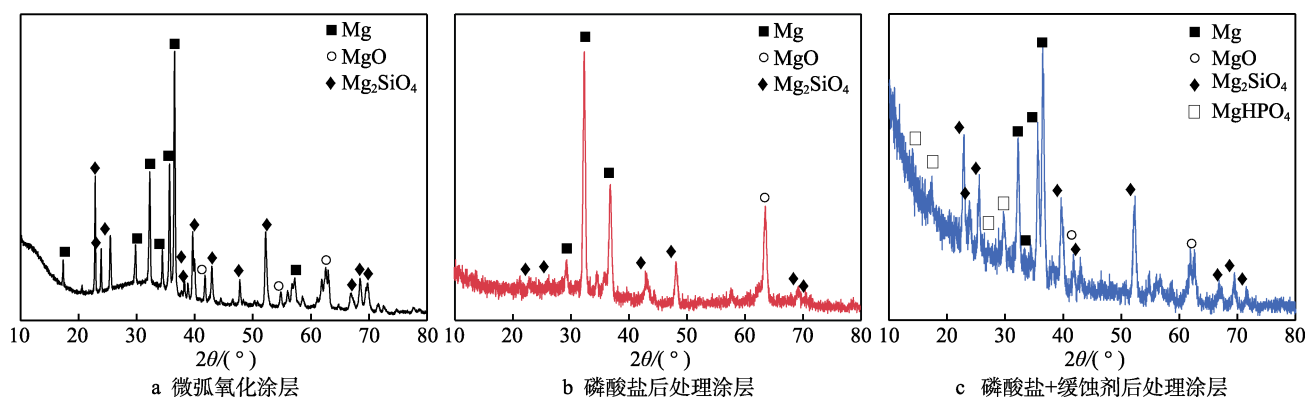


图4 微弧氧化涂层、后处理涂层以及添加缓蚀剂的后处理涂层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD spectra of MAO coating, phosphate coating and phosphate sealing coating with inhibitor: a) PEO coating; b) phosphate sealing coating; c) phosphate sealing with inhibitor

2.4 后处理涂层的耐蚀性能

磷酸盐后处理前后涂层的极化曲线如图5所示。拟合得到的腐蚀电位和自腐蚀电流密度如表3所示。磷酸盐后处理使腐蚀电位由初始的 -1.641 V 上升至 -1.569 V ,使添加缓蚀剂的后处理涂层的腐蚀电位上升至 -1.617 V ,说明其耐蚀性能均有所提高。从腐蚀电流密度 J_{corr} 的变化则能够更明显地发现,磷酸盐后处理以及缓蚀剂的加入使得腐蚀电流密度各下降了1个数量级。因此,磷酸盐后处理以及缓蚀剂的加入能够显著地提升微弧氧化涂层的耐蚀性能。

为进一步研究后处理对微弧氧化涂层长期耐蚀

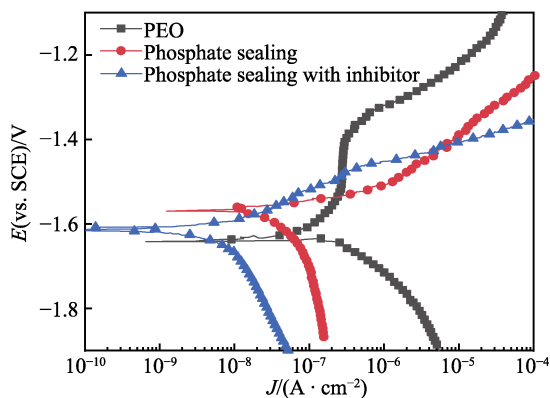


图5 磷酸盐后处理涂层的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of phosphate sealing coating

表3 后处理前后的腐蚀电流密度和自腐蚀电位

Tab.3 Corrosion current density and corrosion potential of samples before and after sealing

	MAO	Phosphate sealing	Phosphate sealing with inhibitor
E_{corr} (vs. SCE)/V	-1.641	-1.569	-1.617
$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	1.51×10^{-7}	4.91×10^{-8}	5.76×10^{-9}

性能的影响,使用电化学阻抗谱(EIS)研究长期浸泡后涂层腐蚀行为的变化。图6为不同浸泡时间下涂层的电化学阻抗谱。从Bode图中低频区阻抗模值的变化趋势来看,浸泡时间为1 h时,经过后处理的涂层,其阻抗值较微弧氧化涂层增大了1个数量级,这证明后处理能有效提高微弧氧化涂层的耐蚀性能。而在后处理过程中,未负载缓蚀剂的涂层阻抗与负载缓蚀剂的涂层阻抗无显著差异,这是由于此时腐蚀未发生,涂层尚未开始降解,缓蚀剂仍封闭在微弧氧化涂层的缺陷中。浸泡达到48 h后,微弧氧化涂层和未添加缓蚀剂的低频区阻抗均出现了不同程度的下降,而添加缓蚀剂的后处理涂层阻抗则能够保持稳定,因而其具有良好的耐蚀性能。腐蚀进行至后期(192~384 h)时,后处理涂层的阻抗值已经与微弧氧化涂层比较接近,为 $10^3 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$,而添加缓蚀剂的后处理涂层,其阻抗为 $10^4 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,这说明在腐蚀进行过程中,添加缓蚀剂的磷酸盐后处理涂层内的缓蚀剂不断释放,抑制了微弧氧化涂层的腐蚀。同时从Nyquist图中能明显看出,随着浸泡时间的延长,涂层不断降解,容抗弧均不断减小,容抗弧由大到小依次为:添加缓蚀剂的磷酸盐后处理涂层、磷酸盐后处理涂层、微弧氧化涂层。而且在腐蚀进行至384 h时,微弧氧化涂层已经开始出现感抗弧,添加缓蚀剂的微弧氧化后处理涂层始终未出现感抗弧,这也证明后处理有效地提高了微弧氧化涂层的耐蚀性能。

用图7所示的拟合电路进行拟合,拟合结果如表4、表5和表6所示。拟合电路中, R_s 为溶液的电阻, CPE_{out} 与 R_{out} 分别为疏松层电容与电阻, R_{in} 与 CPE_{in} 分别为致密层电阻与电容, R_{ct} 为与镁基体溶解速度相关的电荷转移电阻, CPE_{dl} 为与双电层和膜层相关的电容。在拟合过程中,使用常相位元件(CPE, constant phase)替代理想电容元件。

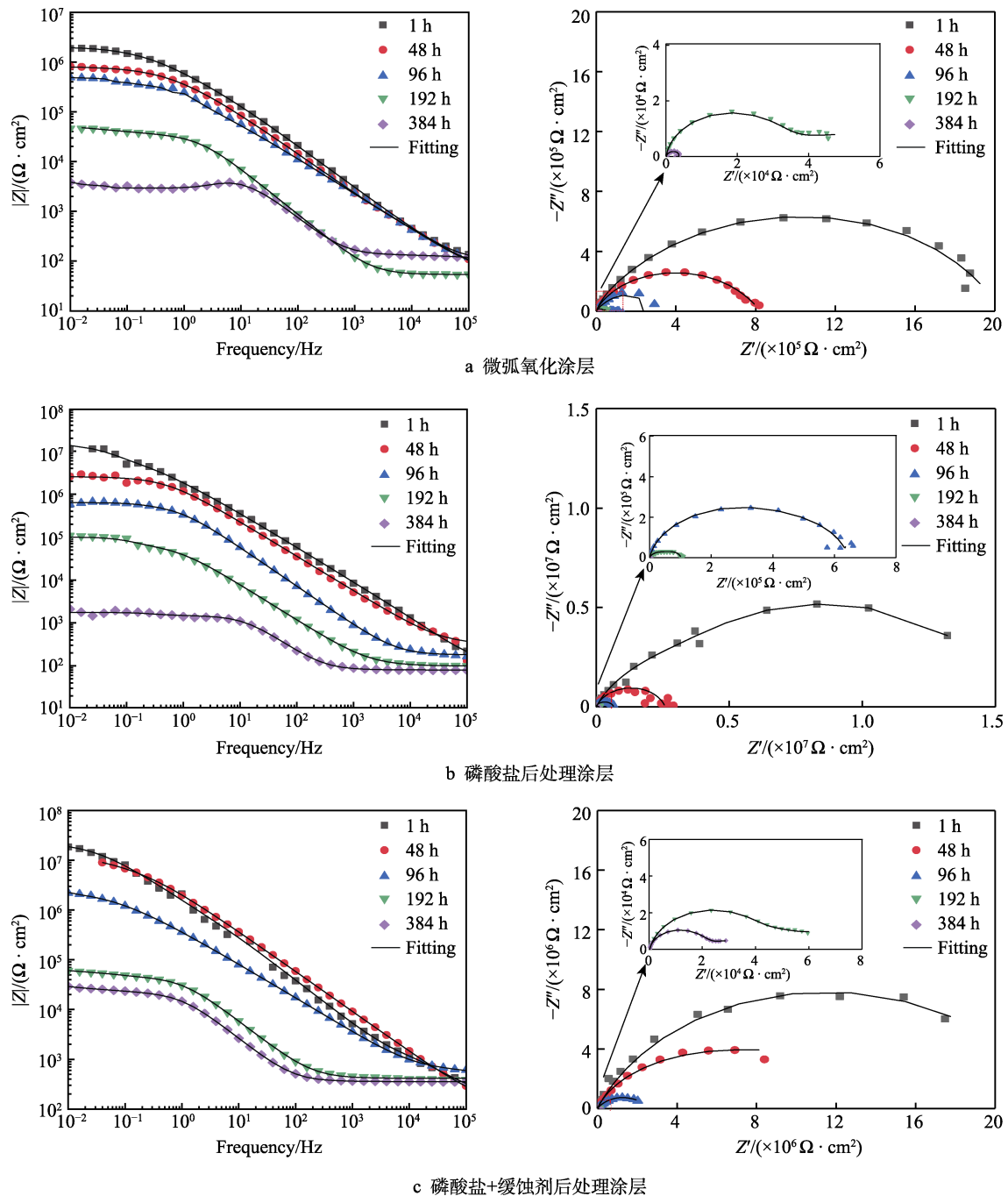


图 6 微弧氧化涂层及后处理涂层浸泡不同时间的电化学阻抗谱

Fig.6 Electrochemical impedance spectroscopy for MAO and sialing MAO coating after immersion for different times: a) MAO coating; b) phosphate sealing; c) phosphate sealing with inhibitor

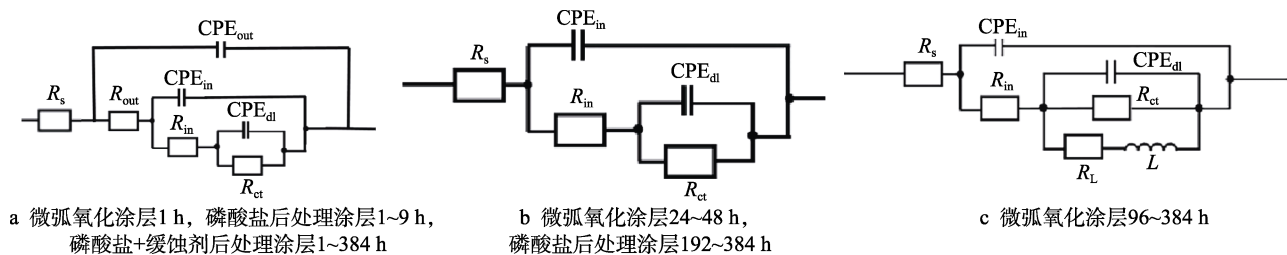


图 7 不同阶段的腐蚀拟合电路

Fig.7 Fitting circuit of corrosion to different stages: a) MAO coating 1h, phosphate sealing coating 1~96 h, phosphate sealing with inhibitor 1~384 h; b) MAO 1~48 h, phosphate sealing coating 96~384 h; c) MAO 48~384 h

表 4 微弧氧化涂层 EIS 拟合参数
Tab.4 EIS fitting results of MAO coating immersed in 3.5% NaCl solution for 384 h

Time/h	$CPE_{out}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$R_{out}/(\Omega \cdot cm^2)$	$CPE_{in}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$R_{in}/(\Omega \cdot cm^2)$	$CPE_{dl}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot cm^2)$	$R_L/(\Omega \cdot cm^2)$	$L(H \cdot cm^2)$
1	0.226	578.3×10^3	6.075	1.399×10^6	6.075	5.859×10^5	—	—
48	—	—	2.763	1.988×10^5	2.763	2.950×10^5	—	—
96	—	—	3.695	9.958×10^4	3.695	4.157×10^4	12.00	4.157×10^5
192	—	—	14.81	3.770×10^4	14.81	3.613×10^4	10.00	3.613×10^5
384	—	—	0.014	1.650×10^2	0.014	0.238×10^3	9666	5.552×10^3

表 5 磷酸盐后处理涂层 EIS 拟合参数
Tab.5 EIS fitting results of phosphate sealing coating after immersion in 3.5% NaCl solution for 384 h

Time/h	$CPE_{out}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	n_{out}	$R_{out}/(\Omega \cdot cm^2)$	$CPE_{in}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	n_{in}	$R_{in}/(\Omega \cdot cm^2)$	$CPE_{dl}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	n_{dl}	$R_{ct}/(\Omega \cdot cm^2)$
1	0.025	0.927	7.44×10^3	0.104	0.675	1.005×10^6	0.354	0.854	6.08×10^6
48	0.152	0.809	2.591×10^6	0.246	0.800	3.336×10^4	0.062	0.528	3.242×10^5
96	0.406	0.906	5.648×10^5	8.425	0.625	7.793×10^4	415.1	0.926	1.515×10^4
192	—	—	—	7.654	0.801	7.218×10^4	42.54	0.889	2.892×10^4
384	—	—	—	12.44	0.929	1.422×10^3	227.1	0.965	0.257×10^3

表 6 添加缓蚀剂的后处理涂层 EIS 拟合参数
Tab.6 EIS fitting results of phosphate sealing coating with inhibitor after immersion in 3.5% NaCl solution for 384 h

Time/h	$CPE_{out}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	n_{out}	$R_{out}/(\Omega \cdot cm^2)$	$CPE_{in}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	n_{in}	$R_{in}/(\Omega \cdot cm^2)$	$CPE_{dl}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	n_{dl}	$R_{ct}/(\Omega \cdot cm^2)$
1	0.031	0.895	1783	0.053	0.881	1.298×10^6	0.086	0.665	2.211×10^7
48	0.111	0.800	1227	0.095	0.806	5.268×10^5	4.265	0.825	3.696×10^7
96	0.719	0.654	633	0.041	0.863	2.583×10^3	1.969	0.641	7.024×10^6
192	0.421	0.802	658.9	0.568	0.842	5.239×10^4	1.544	0.802	7.365×10^4
384	2.145	0.870	45.3	89.75	0.875	4.256×10^3	0.127	0.752	3.524×10^3

为表征膜层总体的耐蚀性能,使用 R_{total} 对涂层进行评价,如公式(5)。

$$R_{total} = R_{out} + R_{in} + R_{ct} \quad (5)$$

总阻值变化如图 8 所示。从总阻值的变化可以看出,随着浸泡时间不断延长,腐蚀加剧,因而微弧氧化涂层的总阻抗不断下降,而经后处理封孔后,由于缓蚀剂在腐蚀过程中的释放,使总阻抗在 0~48 h 阶段出现了上升,随后也开始下降,但其阻值始终高于微弧氧化涂层,因此也说明封孔后处理能有效提高涂层的耐蚀性能。

图 9 为 SDS 吸光度随时间的变化。从图 9a 中不

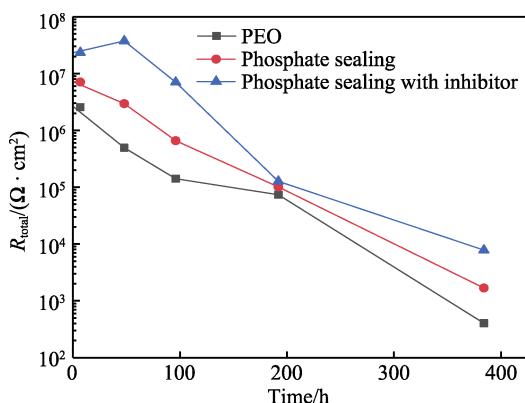
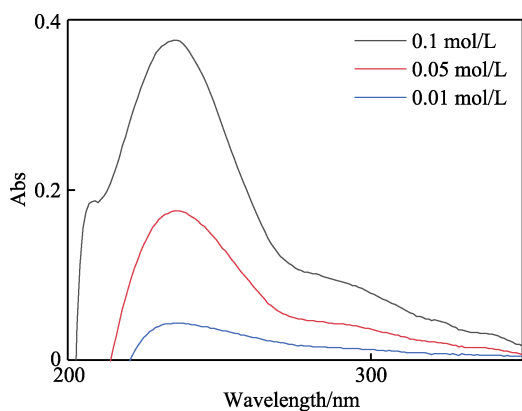
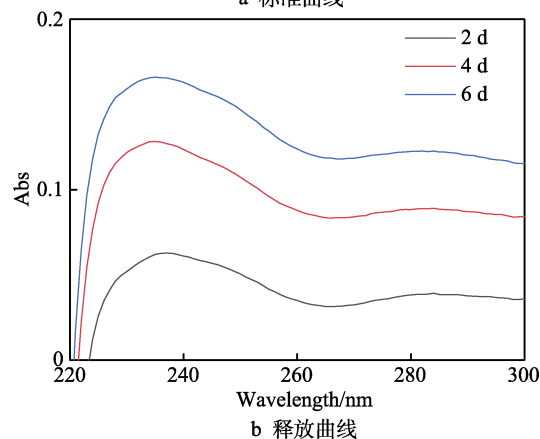


图 8 微弧氧化涂层及添加缓蚀剂前后的后处理涂层浸泡 384 h 的总阻值变化

Fig.8 The total resistance change of the MAO coating and the sealing MAO coating for 384 hours



a 标准曲线



b 释放曲线

图 9 SDS 吸光度随浸泡时间的变化

Fig.9 Absorbance change with immersion time: a) standard curve; b) release curve

难看出, SDS 的特征峰位于 232 nm 处, 而且吸光度与 SDS 的浓度呈正比例关系。因此, 将图 9b 中的峰值与标准曲线进行对比, 即可得到浸泡 2、4、6 d 后 SDS 释放的浓度, 分别为 0.012、0.015、0.022 mol/L。这说明在封孔后处理过程中, SDS 成功地封闭在微弧氧化涂层的微裂纹和微孔处, 并且随着腐蚀的不断进行, SDS 不断释放, 这与添加缓蚀剂的后处理涂层总阻抗在 1~48 h 上升是相符的。

3 结论

1) 通过对微弧氧化涂层进行磷酸盐后处理, 可以在涂层表面生成以 MgHPO_4 为主的磷酸盐沉积层, 对微弧氧化层的微孔和裂纹起到了有效的封闭作用。缓蚀剂的添加能有效增强沉积作用, 使封闭效果进一步提高。

2) 添加缓蚀剂的后处理涂层的腐蚀电流密度可达 $5.76 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$, 而磷酸盐后处理涂层的腐蚀电流密度为 $4.91 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, 微弧氧化涂层的腐蚀电流密度为 $1.51 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 后处理以及缓蚀剂的添加有效提高了微弧氧化涂层的耐蚀性能。

3) 添加缓蚀剂, 再经后处理得到的涂层在经过长时期的浸泡腐蚀后, 总阻抗明显高于未添加缓蚀剂的后处理涂层和微弧氧化涂层, 证明缓蚀剂可显著提升涂层的耐蚀性能。

参考文献:

- [1] FROES F H, ELIEZER D, AGHION E. The science, technology, and applications of magnesium[J]. JOM, 1998, 50(9): 30-34.
- [2] MORDIKE B L, EBERT T. Magnesium: Properties—applications—potential[J]. Materials science and engineering: A, 2001, 302(1): 37-45.
- [3] CHEN Yong-jun, XU Zhi-gang, SMITH C, et al. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants[J]. Acta biomaterialia, 2014, 10(11): 4561-4573.
- [4] 胡文鑫, 杨正华, 陈国华, 等. 稀土元素对镁合金组织结构与性能影响的研究进展[J]. 稀土, 2014, 35(5): 89-95.
- [5] HU Wen-xin, YANG Zheng-hua, CHEN Guo-hua, et al. Research progress in influence of rare earth on microstructure and mechanical properties of magnesium alloy[J]. Chinese rare earths, 2014, 35(5): 89-95.
- [5] GAVRAS S, ZHU S M, NIE J F, et al. On the microstructural factors affecting creep resistance of die-cast Mg-La-rare earth (Nd, Y or Gd) alloys[J]. Materials science and engineering: A, 2016, 675: 65-75.
- [6] ZHU S M, ABBOTT T B, GIBSON M A, et al. The influence of minor Mn additions on creep resistance of die-cast

Mg-Al-RE alloys[J]. Materials science and engineering: A, 2017, 682: 535-541.

- [7] WU Guo-hua, FAN Yu, GAO Hong-tao, et al. The effect of Ca and rare earth elements on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of AZ91D[J]. Materials science and engineering: A, 2005, 408(1-2): 255-263.
- [8] FAN Yu, WU Guo-hua, ZHAI Chun-quan. Influence of cerium on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of magnesium alloy[J]. Materials science and engineering: A, 2006, 433(1-2): 208-215.
- [9] FAN Yu, WU Guo-hua, GAO Hong-tao, et al. Influence of lanthanum on the microstructure, mechanical property and corrosion resistance of magnesium alloy[J]. Journal of materials science, 2006, 41(17): 5409-5416.
- [10] BAEK S M, KANG J S, SHIN H J, et al. Role of alloyed Y in improving the corrosion resistance of extruded Mg-Al-Ca-based alloy[J]. Corrosion science, 2017, 118: 227-232.
- [11] 刘丽来, 杨培霞, 安茂忠, 等. 电解液组成及工艺条件对镁合金微弧氧化过程的影响[J]. 材料工程, 2012, 40(3): 83-88.
- [11] LIU Li-lai, YANG Pei-xia, AN Mao-zhong, et al. Effect of constituents of electrolyte and operating condition on micro-arc oxidation process of Mg alloys[J]. Journal of materials engineering, 2012, 40(3): 83-88.
- [12] ZHANG Xin-xin, LV You, FU Shan, et al. Synthesis, microstructure, anti-corrosion property and biological performances of Mn-incorporated Ca-P/TiO₂ composite coating fabricated via micro-arc oxidation[J]. Materials science and engineering: C, 2020, 117: 111321.
- [13] SEDELNIKOVA M B, KOMAROVA E G, SHARKEEV Y P, et al. Effect of the porosity, roughness, wettability, and charge of micro-arc coatings on the efficiency of doxorubicin delivery and suppression of cancer cells[J]. Coatings, 2020, 10(7): 664.
- [14] 陈宏, 王成成, 康亚斌, 等. 镁合金微弧氧化的研究现状[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 49-60.
- [14] CHEN Hong, WANG Cheng-cheng, KANG Ya-bin, et al. Research status of micro-arc oxidation of magnesium alloy[J]. Surface technology, 2019, 48(7): 49-60.
- [15] 崔学军, 平静. 微弧氧化及其在镁合金腐蚀防护领域的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38(2): 87-104.
- [15] CUI Xue-jun, PING Jing. Research progress of microarc oxidation for corrosion prevention of Mg-alloys[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2018, 38(2): 87-104.
- [16] 夏伶俐, 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.
- [16] 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.

(下转第 310 页)