



V_2O_5 和 $NaVO_3$ 对镁合金微弧氧化膜耐蚀性影响的对比

安凌云, 马 颖, 刘云坡, 王宇顺, 王 晟, 王占营

(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)

摘 要: 在硅酸盐体系中分别添加 V_2O_5 和 $NaVO_3$, 在 AZ91D 镁合金上制备微弧氧化膜, 对比研究钒含量相同的 V_2O_5 和 $NaVO_3$ 对膜层耐蚀性的影响。通过 TT260 数字式涂层测厚仪、SEM 和 XRD 分别检测膜层厚度、膜层微观形貌和相组成。采用点滴和电化学实验研究膜层耐蚀性能。结果表明: 电解液中加入 V_2O_5 和 $NaVO_3$ 后, 膜层厚度均稍有减小, 点滴耐蚀性因总厚度较薄也都有所降低, 但电化学测试的耐蚀性均提高, 当 V_2O_5 和 $NaVO_3$ 的添加量分别为 0.20 g/L 和 0.35 g/L 时, 膜层的耐蚀性最佳。加入 0.35 g/L $NaVO_3$ 所得膜层耐蚀性比加入钒含量相同 V_2O_5 的提高 3 倍, 比无添加剂时的高出 15 倍, 比基体高约 3 个数量级, 故加入 $NaVO_3$ 的性价比更高。同时, 加入 V_2O_5 和 $NaVO_3$ 均可制得棕色的氧化膜, 起显色作用的物质是 MgV_2O_4 。该物相具有尖晶石结构, 有助于提高膜层的耐蚀性。

关键词: 镁合金; V_2O_5 ; $NaVO_3$; 微弧氧化着色; 微观结构; 耐蚀性

文章编号: 1004-0609(2018)-08-1542-09

中图分类号: TG174

文献标志码: A

微弧氧化是近年来在传统阳极氧化基础上发展起来的一种新型有色金属表面处理技术, 其原理是对电解液中的阀金属(Mg、Al、Ti 等)施加几百伏的高电压使金属表面发生等离子体火花放电, 并通过复杂的电化、热化学及等离子体化学反应和高温烧结作用, 在金属表面原位生成一层具有一定厚度的陶瓷质氧化膜。这种氧化膜与传统的阳极氧化膜相比, 具有硬度高、结合力强, 防腐性能优越等优点, 在航空航天、电子、汽车等领域有广阔的应用前景^[1-6]。然而, 在微弧氧化过程中, 由于持续的击穿放电和气泡溢出, 使膜层呈现出多孔结构, 这种多孔结构为腐蚀介质穿透膜层腐蚀基体提供了通道, 降低了膜层的耐蚀性能。

通常, 结构致密且含有化学性质稳定物相的膜层具有较高的耐蚀性能, 而电解液组成和浓度是影响微弧氧化膜层微观结构和物相组成的重要因素之一^[6-9]。因此, 多数研究者采用调整电解液组成和浓度的方法以期达到提高膜层耐蚀性能的目的。SHIN 等^[10]和 LIM 等^[11]分别向电解液中添加了 ZrO_2 和 CeO_2 颗粒, 发现这些颗粒填充于膜层微孔, 阻挡了腐蚀介质穿透膜层腐蚀基体, 提高了膜层的耐蚀性能。WANG 等^[12]和 LIU 等^[13]在添有 KF 和 K_2ZrF_6 的电解液中制备含

MgF_2 、 ZrO_2 等耐蚀物相的膜层, 结果表明该膜层呈现了较高的耐蚀性能。由此可知, 通过向电解液中加入添加剂是增强膜层耐蚀性能的有效途径之一。目前, 关于添加剂的研究主要集中于氧化物^[10-11]、无机盐^[12-13]、有机物^[13-16]和溶胶凝胶^[17-18]等对膜层微观结构和耐蚀性能影响, 对于氧化物及其相应的盐作为添加剂对微弧氧化膜层耐蚀性的影响进行对比研究的报道鲜少。

本文作者在硅酸盐体系电解液中分别添加 V_2O_5 及其相应盐 $NaVO_3$ 来制备微弧氧化膜层, 对比研究钒含量相同的 V_2O_5 及 $NaVO_3$ 对膜层耐蚀性的影响, 以期得到性价比较高的电解液添加剂配方, 为工业化应用提供参考。

1 实验

1.1 制备

实验所用的基体材料为 AZ91D 镁合金, 其名义成分(质量分数)为 Al 8.3%~9.7%、Zn 0.35%~1.0%、Mn 0.17%~0.27%、Si \leq 0.05%、Cu \leq 0.025%、Ni \leq

基金项目: 甘肃省创新研究群体计划资助项目(1111RJDA011); 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室开放基金资助项目(SKLAB02015006)

收稿日期: 2017-03-28; **修订日期:** 2017-11-15

通信作者: 马 颖, 教授; 电话: 0931-2976688; E-mail: maying@lut.cn

0.001%、 $Fe \leq 0.004\%$, 其余的为 Mg。AZ91D 镁合金锭经线切割加工成 $d\ 28\ mm \times 11.8\ mm$ 的圆饼。微弧氧化处理前, 对所有试样进行打磨、水洗、吹干等预处理以备。采用自制的双极性脉冲电源在 380 V 的恒压模式下进行微弧氧化处理, 处理时间为 30 min。以 Na_2SiO_3 和 KF 组成的电解液为基础电解液, 分别添加钒含量相同的 V_2O_5 及其相应盐 $NaVO_3 \cdot 2H_2O$, 具体含量见表 1。

表 1 钒含量相同的 V_2O_5 和 $NaVO_3 \cdot 2H_2O$ 质量浓度对应表
Table 1 Mass concentration comparison of V_2O_5 and $NaVO_3 \cdot 2H_2O$ with same content of V element

Additive	Mass concentration/(g·L ⁻¹)		
V_2O_5	0.20	0.50	0.80
$NaVO_3 \cdot 2H_2O$	0.35	0.87	1.39

1.2 表征

用 TT260 数字式涡流测厚仪测量微弧氧化膜层厚度, 具体操作: 取 6 个试样, 在每个试样正反表面不同位置各测 5 次, 然后计算膜厚的平均值和标准差。选用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)研究膜层的表面形貌, 用场发射扫描电镜(SEM)观察膜层的截面及腐蚀形貌。采用日本理学(Rigaku)D/Max-2400 型 X 射线衍射(XRD)仪检测膜层物相组成, 其中 X 射线衍射仪阳极选用铜靶, 扫描角度为 $20^\circ \sim 80^\circ$, 扫描步长为 0.02° 。

基于标准 HB5061-77 进行 HNO_3 点滴实验以评价膜层的耐蚀性能, 但将其中 HNO_3 的用量加至 2.5 倍^[19], 具体为选取 2 个试样, 在每个试样的 3 个不同位置用滴定管滴下两滴紫红色 HNO_3 腐蚀液, 记录腐蚀液完全变白的时间, 后求其平均值, 并计算标准差。利用 CHI660C 型电化学工作站测试试样的动电位极化曲线以评估膜层的耐蚀性能: 将 3 个试样表面各裸露面积为 $1\ cm^2$ 大小的区域, 分别浸入 3.5% NaCl (质量分数)溶液中, 浸泡 24 h 后进行测试, 扫描范围为 $-2.0 \sim 0\ V$, 扫描速率为 $0.01\ V/s$, 测试后取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 膜层宏观形貌

在电解液中分别添加钒含量相同的 V_2O_5 及 $NaVO_3$ 后制备得到的微弧氧化膜层宏观照片如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 在含有 V_2O_5 或 $NaVO_3$ 的电解液中, 镁合金基体经微弧氧化处理后, 表面均获得了棕色的氧化膜。随着钒含量的增加, 膜层颜色逐渐加深, 当 V_2O_5 浓度为 $0.8\ g/L$ 时, 膜层表面出现了颜色不均匀现象(见图 1(a4))。钒含量相同的 V_2O_5 及 $NaVO_3$ 在浓度为 $0.2\ g/L$ ($0.35\ g/L$)、 $0.5\ g/L$ ($0.87\ g/L$) 时所得膜层颜色无明显差异, 说明无论是向电解液中添加钒含量相同的微量 V_2O_5 还是 $NaVO_3$, 均可对微弧氧化膜进行着色, 且着色效果相近。

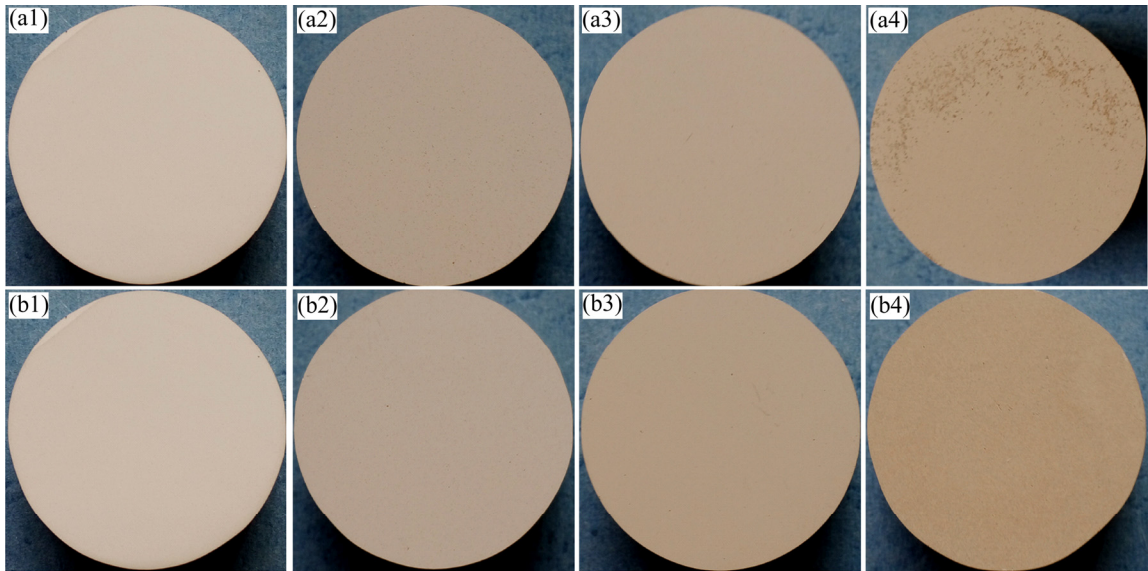


图 1 不同浓度电解液中微弧氧化试样宏观照片

Fig. 1 Macroscopy photographs of samples treated by MAO in silicate electrolyte with different concentration additives: (a1) Without V_2O_5 ; (a2) $0.2\ g/L\ V_2O_5$; (a3) $0.5\ g/L\ V_2O_5$; (a4) $0.8\ g/L\ V_2O_5$; (b1) Without $NaVO_3$; (b2) $0.35\ g/L\ NaVO_3$; (b3) $0.87\ g/L\ NaVO_3$; (b4) $1.39\ g/L\ NaVO_3$

2.2 膜层厚度

图2所示为 V_2O_5 及 $NaVO_3$ 加入量对膜层厚度的影响。从图2中可以看出,电解液中没有添加 V_2O_5 或 $NaVO_3$ 时,所得膜层厚度为 $14.2\ \mu\text{m}$,较薄。添加 V_2O_5 和 $NaVO_3$ 后膜层厚度均略有减小,且相比没有添加时,最大相差仅为 $4.3\ \mu\text{m}$ 。随着钒含量的增加,膜层厚度逐渐降低,但降幅不大。与钒含量相同的 V_2O_5 相比,含 $NaVO_3$ 的电解液制备的膜层整体上稍微厚一点,这主要是因为 V_2O_5 是两性氧化物,添加在水溶性硅酸盐电解液中时,电解液呈弱酸性,在一定程度上会溶解膜层,降低膜层的成膜效率。

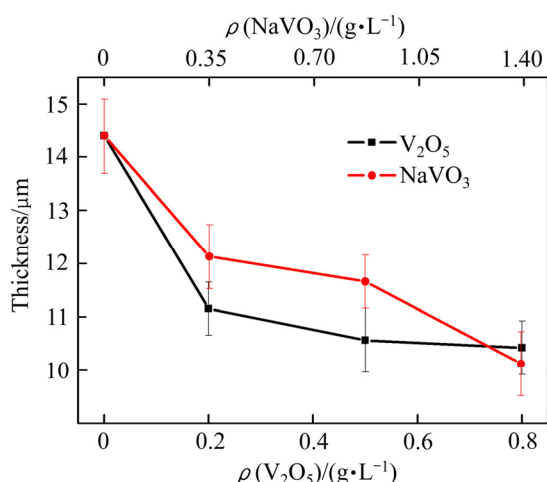


图2 不同浓度电解液中微弧氧化膜层厚度

Fig. 2 Thickness of MAO coatings formed in silicate electrolyte with different additives concentrations

2.3 膜层相组成

图3所示为电解液中有无添加剂时所得微弧氧化膜层的XRD谱。从图3中可知,微弧氧化膜层主要

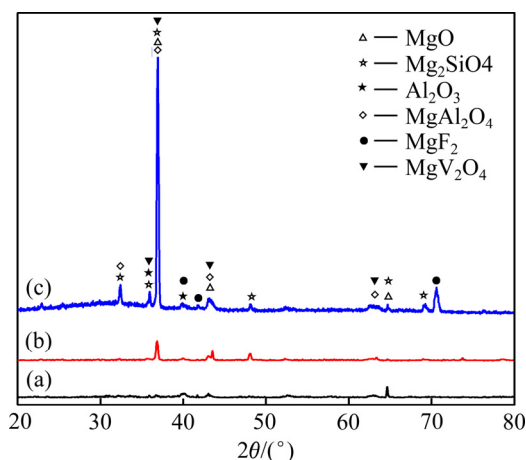


图3 不同添加剂时微弧氧化膜层XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of MAO coatings prepared in silicate electrolyte with different additives: (a) Without additives; (b) Adding V_2O_5 ; (c) Adding $NaVO_3$

由 MgO 、 Mg_2SiO_4 、 Al_2O_3 、 $MgAl_2O_4$ 和 MgF_2 等物相组成。在电解液中添加 V_2O_5 或 $NaVO_3$ 后,膜层中有新物相 MgV_2O_4 生成,使膜层呈现出了一定的棕色。

V_2O_5 在水溶性电解液中会发生如下反应:



在微弧氧化过程中,由于强电场的存在,电解液中经式(1)、(2)生成的 VO_3^- 和来自于 $NaVO_3$ 中的 VO_3^- 被强烈地吸附到试样表面或进入放电通道,与来自基体的 Mg^{2+} 发生复杂的化学反应,生成 MgV_2O_4 物相,该物相具有尖晶石结构,有助于提高膜层耐蚀性能。

2.4 膜层微观形貌

图4所示为钒含量相同的 V_2O_5 和 $NaVO_3$ 对微弧氧化膜层表面形貌的影响。从图4中可以看出,微弧氧化膜层表面呈现出典型的多孔结构,系微弧氧化膜层固有属性,由微弧氧化机理决定。在电解液中添加含量为 $0.2\ \text{g/L}$ 的 V_2O_5 或钒含量相同的 $NaVO_3$ ($0.35\ \text{g/L}$),所得膜层表面的整体平整度增加,膜层表面微孔整体较细小,且分布较均匀。随着钒含量的增加,膜层表面出现了局部生长不平整现象,添加 V_2O_5 的电解液中这种现象更为明显,当 V_2O_5 含量为 $0.8\ \text{g/L}$ 时,这种不平整程度最为突出。

将这些不平整区进一步放大(见图5),可以看到那里分布着大颗粒熔融物、较大凹坑和微裂纹,这些较大凹坑和微裂纹为腐蚀介质穿透膜层腐蚀基体提供了通道,可能降低膜层的耐蚀性能。

在硅酸钠和氟化钾组成的基础电解液中,添加 V_2O_5 后,电解液呈弱酸性,且随着 V_2O_5 浓度的增加,电解液的酸性增强,对基体和微弧氧化膜层的溶解作用增强。微弧氧化过程中,当膜层表面某一微区溶解速率过快时,会导致该微区较长时间处于薄弱状态,使得微弧击穿放电在该微区反反复复发生,放电过程中产生的高温和高能量得以集中,造成喷射产生的熔融物颗粒增大,放电微孔周边的孔壁熔断,甚至导致膜层的崩落,出现凹坑现象。同时由于热应力的集中,致使微裂纹生成。

图6所示为钒含量相同的 V_2O_5 及 $NaVO_3$ 对微弧氧化膜层截面形貌的影响。从图6中可以看出,膜层与基体结合良好,呈微冶金式结合。微弧氧化膜层中无明显的微裂纹,但存在一些微孔,这些微孔没有彼此相连,或直通整个膜层。与无添加剂时所得膜层相比,在电解液中添加 V_2O_5 或 $NaVO_3$ 后,膜层微孔减少,膜层致密性增加,且无论是 V_2O_5 还是 $NaVO_3$ 均

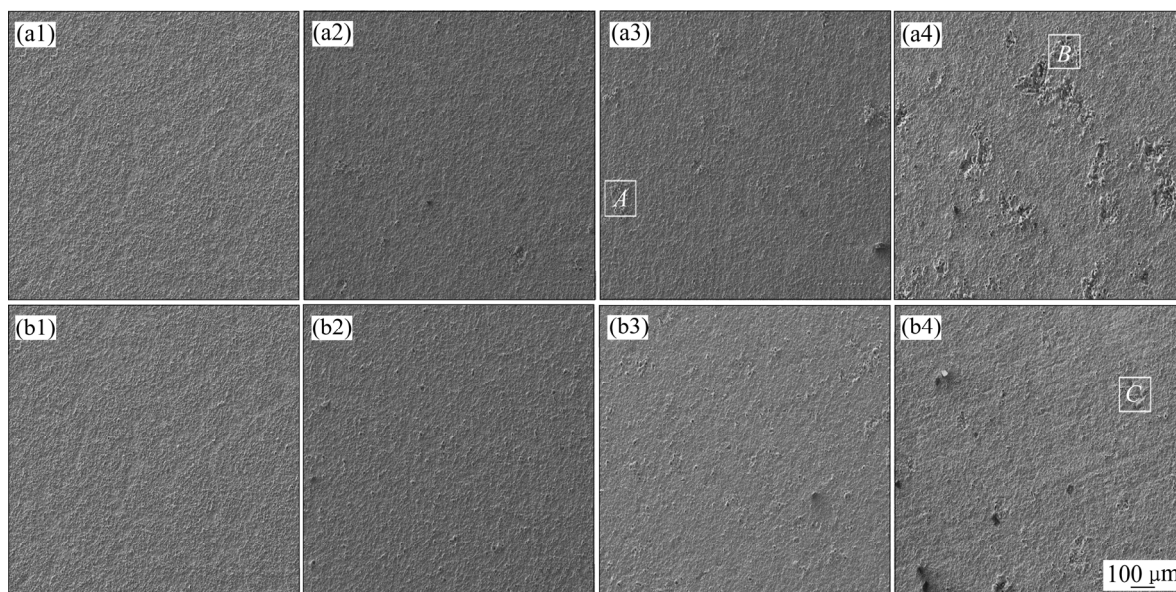


图 4 不同浓度电解液中微弧氧化膜表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of MAO coatings formed in silicate electrolyte with different concentration additives: (a1) Without V_2O_5 ; (a2) 0.2 g/L V_2O_5 ; (a3) 0.5 g/L V_2O_5 ; (a4) 0.8 g/L V_2O_5 ; (b1) Without $NaVO_3$; (b2) 0.35 g/L $NaVO_3$; (b3) 0.87 g/L $NaVO_3$; (b4) 1.39 g/L $NaVO_3$

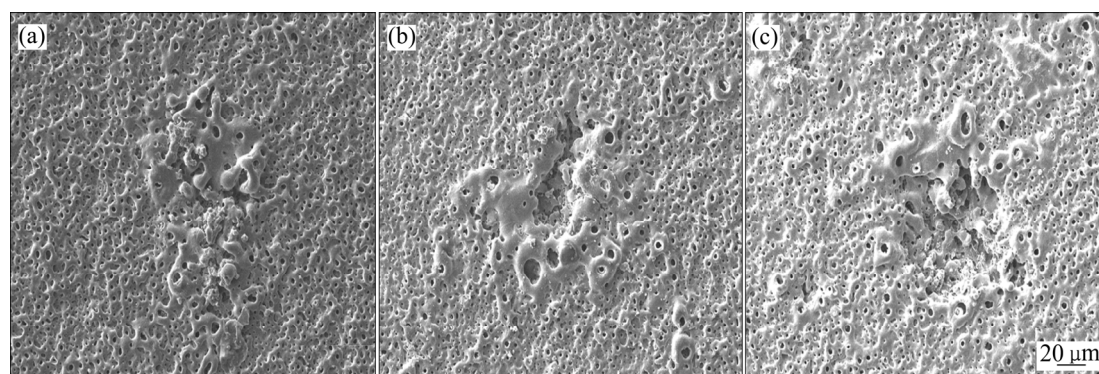


图 5 微弧氧化膜局部放大表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of magnified regions A (a), B(b) and C(c) of coating surfaces shown in Fig.4

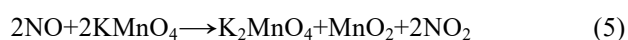
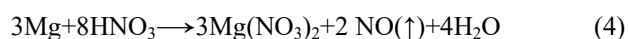
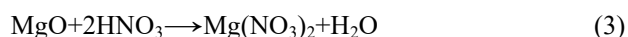
在添加量为最低处所制备的膜层致密层最佳。相比 0.2 g/L 的 V_2O_5 , 添加钒含量相同的 $NaVO_3$ (0.35 g/L) 所得膜层更为致密。

2.5 膜层耐蚀性能和腐蚀形貌

图 7 所示为钒含量相同的 V_2O_5 及 $NaVO_3$ 在不同浓度下所得膜层点滴实验耐蚀性测试结果, 从结果中可以看出, 随着钒含量的增加, 膜层耐蚀性逐渐降低, 但降幅较小。钒含量相同的 V_2O_5 和 $NaVO_3$ 相比, 在 0.2 g/L (0.35 g/L) 时, 含 $NaVO_3$ 电解液中所得膜层耐蚀性更优。

其原因可能由于在点滴腐蚀液中, HNO_3 会与膜

层中的物质发生化学反应, 消耗膜层, 从而进一步腐蚀基体, 所以是一种以消耗特征为主的腐蚀模式。可能的反应如下:



因此, 膜层的厚度将对膜层耐蚀性起主要作用, 膜层越厚, 被硝酸消耗所用的时间越长, 保护基体免受侵蚀的时间越长, 膜层耐蚀性能越好。但本实验条件下所得膜层总厚度较薄, 即使在电解液中添加钒含量相同的 V_2O_5 及 $NaVO_3$ 后, 所得膜层的点滴耐蚀性

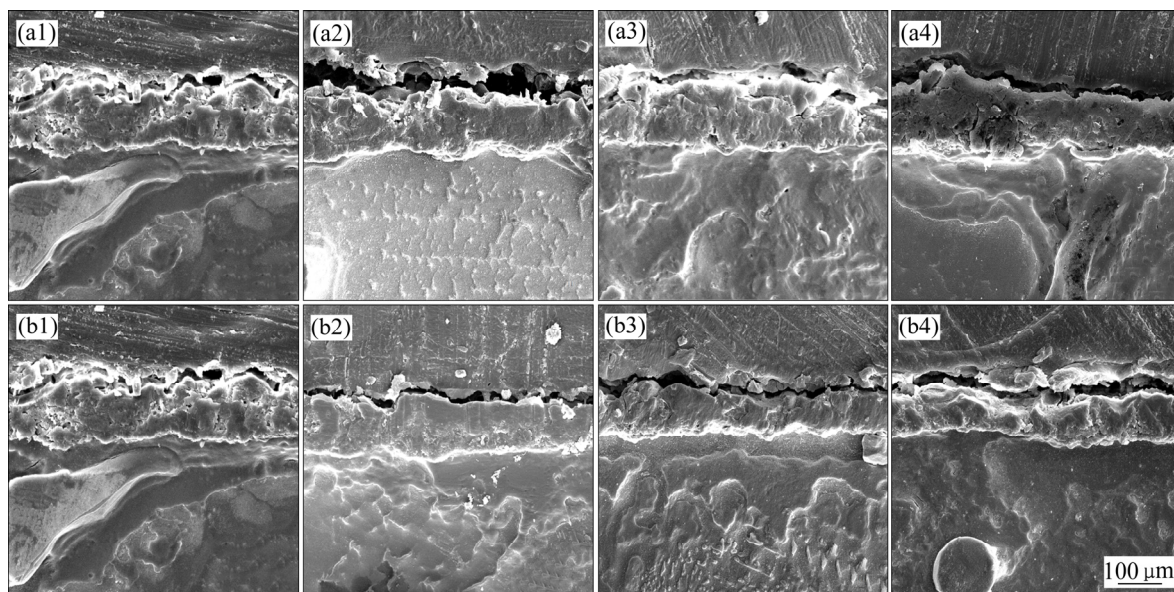


图6 不同浓度电解液中微弧氧化膜截面形貌

Fig. 6 Cross-sectional morphologies of MAO coatings formed in silicate electrolyte with different concentration additives: (a1) Without V_2O_5 ; (a2) 0.2 g/L V_2O_5 ; (a3) 0.5 g/L V_2O_5 ; (a4) 0.8 g/L V_2O_5 ; (b1) Without $NaVO_3$; (b2) 0.35 g/L $NaVO_3$; (b3) 0.87 g/L $NaVO_3$; (b4) 1.39 g/L $NaVO_3$

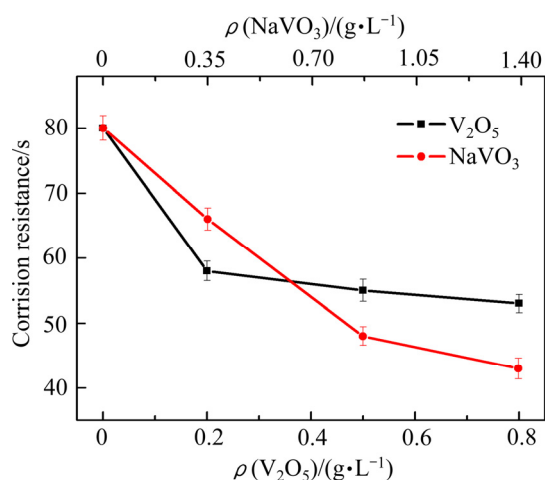


图7 V_2O_5 及 $NaVO_3$ 浓度对膜层点滴实验耐蚀性的影响

Fig. 7 Effects of V_2O_5 and $NaVO_3$ concentrations on corrosion resistance corresponding to spot test

并没有增加,而是略有降低。与含量为 0.2 g/L 的 V_2O_5 相比,添加钒含量相同的 $NaVO_3$ (0.35 g/L) 所制得膜层稍厚一点,致使其耐蚀性能更强一点。

图 8 所示为 AZ91D 镁合金基体及电解液中有无添加剂时所制备的膜层的动电位极化曲线,表 2 为通过极化曲线拟合得到的腐蚀电位 φ_{corr} , 腐蚀电流密度 J_{corr} 和线性极化电阻 R_p 的结果。结合图 8 和表 2 的结果可以看出,微弧氧化处理可以显著提高 AZ91D 镁

合金的耐蚀性能。与基体和无添加剂时所得膜层相比,电解液中添加不同浓度的 V_2O_5 或 $NaVO_3$ 后, J_{corr} 均降低, R_p 均增加。当 V_2O_5 和 $NaVO_3$ 浓度为 0.2 g/L 和 0.35 g/L 时,所得膜层 J_{corr} 最低,比 AZ91D 镁合金基体低 2 和 3 个数量级,比无 V_2O_5 和 $NaVO_3$ 时低 4.4 倍和 16 倍;所得膜层 R_p 最高,比 AZ91D 镁合金基体高 2 个数量级,比无 V_2O_5 和 $NaVO_3$ 时高 4.7 倍和 11

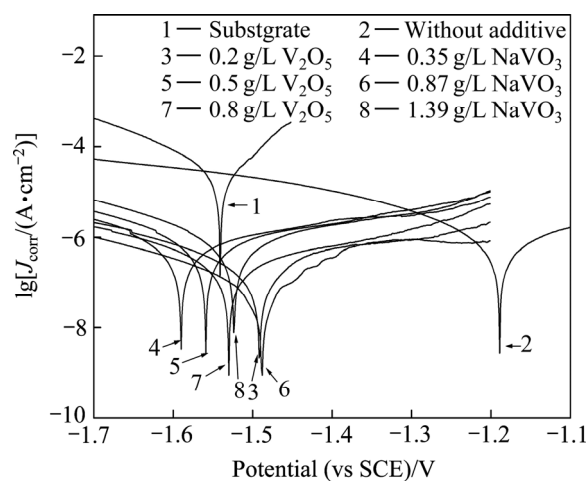


图8 基体及微弧氧化膜层的动电位极化曲线

Fig. 8 Potentiodynamic polarization curves of substrate and MAO coatings processed in solution with different V_2O_5 and $NaVO_3$ concentrations

表 2 图 8 中动电位极化曲线拟合结果

Table 2 Fitting results of potentiodynamic polarization curves shown in Fig. 8

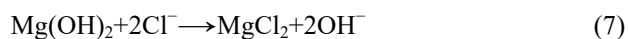
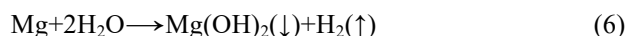
Additive	$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
Without adding	-1.189	9.211×10^{-7}	4.234×10^4
0.2 g/L	-1.492	2.129×10^{-7}	1.989×10^5
V_2O_5 0.5 g/L	-1.590	7.386×10^{-7}	6.187×10^4
0.8 g/L	-1.559	7.967×10^{-7}	5.592×10^4
0.35 g/L	-1.488	6.336×10^{-8}	4.486×10^5
$NaVO_3$ 0.87 g/L	-1.530	3.019×10^{-7}	1.445×10^5
1.39 g/L	-1.524	8.027×10^{-7}	5.155×10^4
AZ91D substrate	-1.541	3.091×10^{-5}	7.093×10^2

倍。这说明在电解液中添加微量的 V_2O_5 或 $NaVO_3$ 可显著改善膜层的耐蚀性能, 且添加钒含量相同的 $NaVO_3$ 所得膜层耐蚀性更优。

图 9 所示为电化学测试后微弧氧化膜层的表面腐蚀形貌。从图 9 中可以看出, 在不同电解液中所制备得到的膜层, 经电化学腐蚀后呈现出了不同的形貌特征。在无添加剂的电解液中所制备的膜层, 表面出现了大量的腐蚀坑, 表明膜层遭受了严重的腐蚀。在电解液中添加 V_2O_5 或 $NaVO_3$ 后, 膜层腐蚀程度降低。其中添加 0.35 g/L $NaVO_3$ 时所得膜层腐蚀程度最轻, 表面几乎未遭到明显的腐蚀破坏。这与图 8 和表 2 的结果一致。

图 10 所示为电化学测试后微弧氧化膜层的截面腐蚀形貌。从图 10 中可以看出, 不同电解液中所获得的膜层经电化学腐蚀后受破坏程度差别明显。在无添加剂的电解液中所获得膜层破坏程度最大: 靠近膜基面的基体中出现了大片的腐蚀区, 膜层中产生了直通的宽裂纹, 该裂纹向基体内部扩展, 成为腐蚀介质流经膜层腐蚀基体的通道。这说明腐蚀介质通过膜层缺陷渗透膜层腐蚀了基体, 且腐蚀反应主要发生在镁合金基体上。添加 V_2O_5 或 $NaVO_3$ 后, 膜层破坏程度降低, 裂纹宽度及腐蚀破坏区减小。当 V_2O_5 和 $NaVO_3$ 添加量均为最低(0.2 g/L 和 0.35 g/L)时, 膜层的破坏程度最轻, 无明显的腐蚀破坏现象, 仅在添加 V_2O_5 的情况下, 在膜基面处出现了较宽的裂纹。因此, 相比钒含量相同的 V_2O_5 , 添加 0.35 g/L $NaVO_3$ 所得膜层遭受破坏的程度更轻。

结合膜层腐蚀之后的微观形貌可知, 在电化学测试的氯化钠腐蚀液中, 膜层呈现出腐蚀介质以渗透特征为主而逐渐进入膜层的腐蚀模式。特别是当膜层表面有较大的微孔或微裂纹等缺陷时, 渗透效应更强烈, 致使腐蚀介质穿透膜层, 腐蚀基体。可能的反应如下:



因此, 膜层的微孔孔径及表面缺陷等将对膜层耐蚀性起主要作用。相比无添加剂时所得膜层, 在

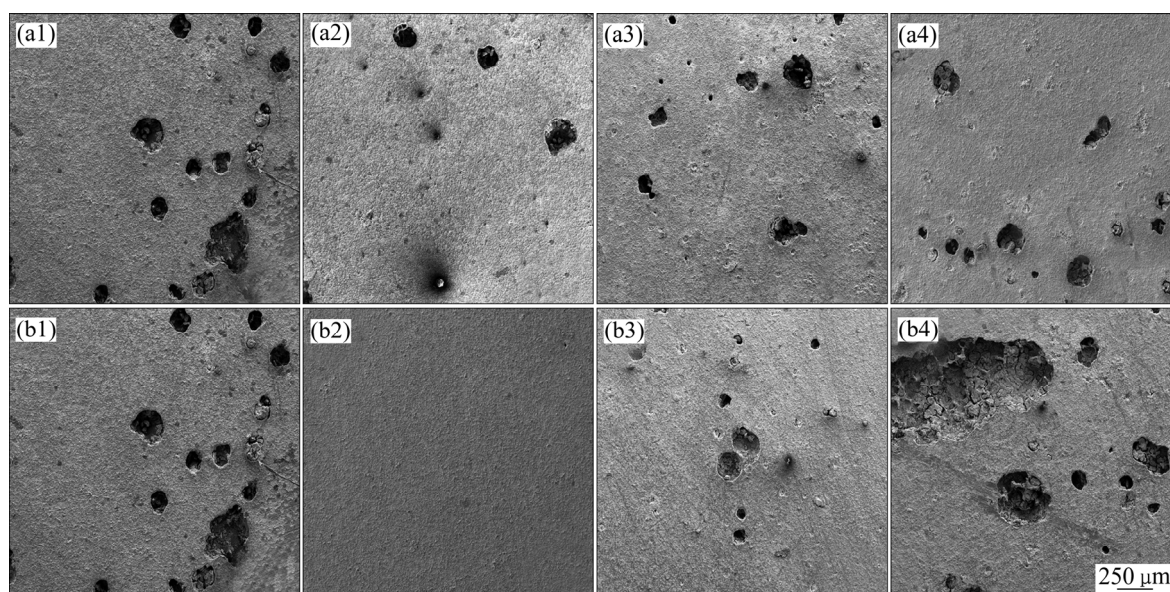


图 9 不同浓度电解液中微弧氧化膜腐蚀之后的表面形貌

Fig. 9 Surface morphologies of MAO coatings formed in silicate electrolyte with different concentration additives after electrochemical test: (a1) Without V_2O_5 ; (a2) 0.2 g/L V_2O_5 ; (a3) 0.5 g/L V_2O_5 ; (a4) 0.8 g/L V_2O_5 ; (b1) Without $NaVO_3$; (b2) 0.35 g/L $NaVO_3$; (b3) 0.87 g/L $NaVO_3$; (b4) 1.39 g/L $NaVO_3$

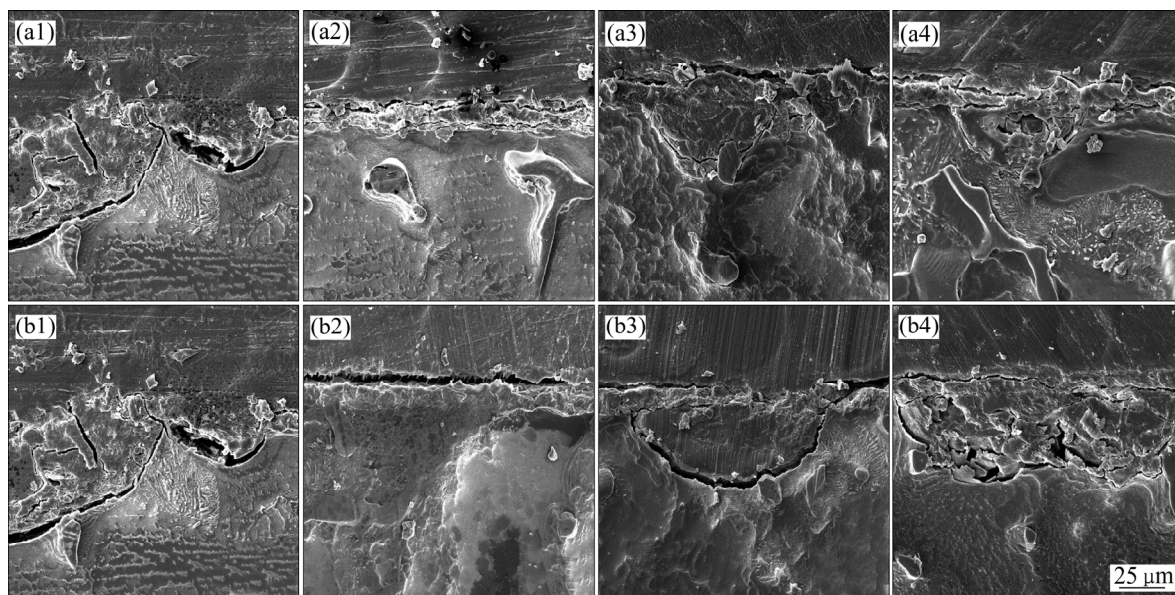


图 10 不同浓度电解液中微弧氧化膜腐蚀之后的截面形貌

Fig. 10 Cross-sectional morphologies of MAO coatings prepared in silicate electrolyte with different concentration additives after electrochemical test: (a1) Without V_2O_5 ; (a2) 0.2 g/L V_2O_5 ; (a3) 0.5 g/L V_2O_5 ; (a4) 0.8 g/L V_2O_5 ; (b1) Without $NaVO_3$; (b2) 0.35 g/L $NaVO_3$; (b3) 0.87 g/L $NaVO_3$; (b4) 1.39 g/L $NaVO_3$

$V_2O_5(NaVO_3)$ 质量浓度为 0.2 g/L(0.35 g/L)时,膜层表面微孔较细小,分布较均匀,同时,膜层表面平整度和膜层致密性的增加,以及 MgV_2O_4 优质物相的生成,均有助于提高膜层的耐蚀性能,使得膜层厚度虽略有降低,膜层耐蚀性却明显高于无添加剂时所得膜层的耐蚀性能。随着钒含量的增加,膜层表面出现了凹坑、微裂纹等缺陷,导致膜层耐蚀性降低,近乎与无添加剂时所得膜层耐蚀性能相当。基于相同的钒含量前提下,也是添加少量 $NaVO_3$ 后所得膜层表面缺陷更少,膜层更致密,促使其耐蚀性能更强。

3 结论

1) 电解液中加入钒含量相同的 V_2O_5 和 $NaVO_3$ 后,膜层厚度均稍有减小。膜层的点滴耐蚀性也都有所降低,但这主要归咎于此处理条件下膜层总厚度较薄。

2) 加入添加剂 V_2O_5 和 $NaVO_3$ 后,膜层的致密性增加,膜层在电化学测试中的耐蚀性均呈现出提高的状态,即膜层的腐蚀电流密度和腐蚀破坏程度降低。但过多添加剂的加入会导致膜层表面出现凹坑、微裂纹等微观缺陷,二者均在最小量处使膜层获得最好的耐蚀性。

3) 在钒含量的最低处,当 $NaVO_3$ 浓度为 0.35 g/L 时,所得膜层耐蚀性比加入钒含量相同 V_2O_5 的提高 3 倍,比无添加剂时的高出 15 倍,比基体高约 3 个数量级。故加入 $NaVO_3$ 的性价比更高。

4) 添加剂 V_2O_5 和 $NaVO_3$ 的加入,均可在 AZ91D 镁合金表面制得棕色的膜层,起显色作用的物质是 MgV_2O_4 。该物相具有尖晶石结构,有利于提高膜层的耐蚀性。

REFERENCES

- [1] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, MATTHEWS A, DOWEY S J. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 122(2/3): 73–93.
- [2] DURDU S, USTA M. Characterization and mechanical properties of coatings on magnesium by micro arc oxidation[J]. Applied Surface Science, 2012, 261(1): 774–782.
- [3] TANG M, LI W, LIU H, ZHU L. Influence of K_2TiF_6 in electrolyte on characteristics of the microarc oxidation coating on aluminum alloy[J]. Current Applied Physics, 2012, 12(5): 1259–1265.
- [4] ZOU B, LU G H, ZHANG G L, TIAN Y Y. Effect of current frequency on properties of coating formed by microarc oxidation on AZ91D magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(5): 1500–1505.

- [5] 杜翠玲, 陈静, 汤莉, 芦笙, 卢向雨, 许蕾. 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, LU Sheng, LU Xiang-yu, XU Lei. 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.
- [6] DURDU S, AYTAC A, USTA M. Characterization and corrosion behavior of ceramic coating on magnesium by micro-arc oxidation[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2011, 509(34): 8601–8606.
- [7] 董海荣, 马颖, 郭惠霞, 张玉福, 郝远. AZ91D 镁合金微弧氧化膜的致密性及其对耐蚀性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(4): 844–851.
- DONG Hai-rong, MA Ying, GUO Hui-xia, ZHANG Yu-fu, HAO Yuan. Compactness of micro-arc oxidation coatings on AZ91D magnesium alloys and its effect on coating corrosion resistance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(4): 844–851.
- [8] CUI X J, LIU C H, YANG R S, LI M T, LIU X Z. Self-sealing micro-arc oxidation coating on AZ91D Mg alloy and its formation mechanism[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 269: 228–237.
- [9] SREEKANTH D, RAMESHBABU N, VENKATESWARLU K, SUBRAHMANYAM C, KRISHNA L R, RAO K P. Effect of K_2TiF_6 and $Na_2B_4O_7$ as electrolyte additives on pore morphology and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on ZM21 magnesium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 222: 31–37.
- [10] SHIN K R, NAMGUNG S, YOO B, SHIN D H. Electrochemical response of ZrO_2 -incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(13/14): 3779–3784.
- [11] 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(9): 104–111.
- [12] WANG L, CHEN L, YAN Z, WANG H, PENG J. Effect of potassium fluoride on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation films formed on AZ31 magnesium alloy[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009, 480(2): 469–474.
- [13] LIU F, SHAN D, SONG Y, HAN E H. Effect of additives on the properties of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AM50 magnesium alloy in electrolytes containing K_2ZrF_6 [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206(2/3): 455–463.
- [14] WU D, LIU X, LU K, ZHANG Y, WANG H. Influence of $C_3H_8O_3$ in the electrolyte on characteristics and corrosion resistance of the microarc oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy surface[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(16): 7115–7120.
- [15] ZHANG S F, ZHANG R F, LI W K, LI M S, YANG G L. Effects of tannic acid on properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on AZ91 magnesium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 207: 170–176.
- [16] LIU Y, YANG F W, WEI Z L, ZHANG Z. Anodizing of AZ91D magnesium alloy using environmental friendly alkaline borate-biphthalate electrolyte[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(7): 1778–1785.
- [17] TANG M, LIU H, LI W, ZHU L. Effect of zirconia sol in electrolyte on the characteristics of microarc oxidation coating on AZ91D magnesium[J]. Materials Letters, 2011, 65(3): 413–415.
- [18] LI W, ZHU L, LIU H. Preparation of hydrophobic anodic film on AZ91D magnesium alloy in silicate solution containing silica sol[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(6): 2573–2577.
- [19] 马颖, 冯君艳, 马跃洲, 詹华, 高唯. 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, ZHAN Hua, GAO Wei. Comparative study on characterization of corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion & Protection, 2010, 30(6): 442–448.

Comparison of effects of V_2O_5 and $NaVO_3$ on corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys

AN Ling-yun, MA Ying, LIU Yun-po, WANG Yu-shun, WANG Sheng, WANG Zhan-ying

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The micro-arc oxidation coatings were prepared on AZ91D magnesium alloys in silicate-containing electrolyte with different V_2O_5 and $NaVO_3$ concentrations, respectively. The effects of adding V_2O_5 and $NaVO_3$ with same calculated content of V element on corrosion resistance of the coatings were studied. The thicknesses, morphologies and phase composition of the coatings were examined by using TT260 digital coating thickness gauge, SEM and XRD, respectively. The corrosion resistances of coatings were evaluated by spot test and electrochemical test. The results show that, after adding V_2O_5 and $NaVO_3$ into the electrolyte, the coating thicknesses decrease slightly and the corrosion resistance of coating corresponding to the spot test reduces due to the thinner overall thicknesses, while the corrosion resistance in the electrochemical test increases. And the coatings best performance to anti-corrosion is exhibited when adding the least content of V_2O_5 and $NaVO_3$ in the electrolyte. The corrosion resistance of coatings prepared in the electrolyte with 0.35 g/L $NaVO_3$ is three times higher than that with the element V content of V_2O_5 , improved by 15 times compared to that without additives, and is approximately three orders of magnitude higher than that of the substrate. Meanwhile, the brown color coatings are obtained in the electrolyte containing V_2O_5 or $NaVO_3$ owing to the formation of MgV_2O_4 with the spinal structure, which is also helpful to improve the corrosion resistance of the coatings.

Key words: magnesium alloys; V_2O_5 ; $NaVO_3$; micro arc oxidation coloring; microstructure; corrosion resistance

Foundation item: Project(1111RJDA011) supported by Creative Research Group Fund Grant Provided by Gansu Province, China; Project(SKLAB02015006) supported by Open Fund Grant Provided by State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, China

Received date: 2017-03-28; **Accepted date:** 2017-11-15

Corresponding author: MA Ying; Tel: +86-931-2976688; E-mail: maying@lut.cn

(编辑 李艳红)