

氟硅比对 AM60B 镁合金微弧氧化膜 微观结构及耐蚀性的影响

吴雄飞, 马颖, 孙乐, 安凌云, 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, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 通过改变硅酸盐体系电解液中 KF 和 Na_2SiO_3 的浓度, 定量分析氟化钾与硅酸钠浓度配比(简称氟硅比)对 AM60B 镁合金微弧氧化膜层微观结构及耐蚀性的影响。结果表明: 主盐 Na_2SiO_3 在微弧氧化成膜中必不可少。当电解液中含有 KF 时(氟硅比大于 0), 随着氟硅比的增大, 成膜反应加剧, 膜层表面的孔隙率和表面大孔($>3\ \mu\text{m}$)数目增加, 膜厚增加, 且由于 KF 在电解液中的存在, 会生成新物相 MgF_2 , 促进物相 Mg_2SiO_4 的形成, 这些物相有利于提高膜层的耐蚀性。此外, KF 与 Na_2SiO_3 二者在成膜反应中的竞争与协同作用因氟硅比的变化而变化, 致使膜层的微观结构与物相含量随之改变, 从而影响膜层的耐蚀性。本研究中, 当氟硅比为 0.5 (KF: $\text{Na}_2\text{SiO}_3=7.5:15$) 时, 由于 KF 与 Na_2SiO_3 间良好的协同作用, 形成的膜层厚度较大, 致密性较好, 缺陷较少, 此时膜层兼备厚度大与耐蚀性优的特性, 是最佳的氟硅比。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 氟硅比; 微观结构; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4; TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)05-1713-07

作为最轻工程金属之一, 镁合金具有低密度、高比强度比刚度、高电磁屏蔽性以及优良切削加工等特性, 常应用于航天航空、交通运输、3C 产品等诸多领域, 但镁合金极强的活性, 使其耐蚀性能较差, 限制了镁合金的应用^[1-4]。微弧氧化(micro-arc oxidation, MAO), 也称为等离子体电解氧化(plasma electrolytic oxidation, PEO), 是在传统阳极氧化基础上发展的表面改性技术, 通过在镁合金表面原位生成厚度较大, 硬度较高, 与基体的结合性能较好陶瓷膜层, 实现有效、经济且环保地提高镁合金的耐蚀性能^[5-8]。

微弧氧化是一个多因素控制过程, 相比于电源电压、电流密度、频率占空比和氧化时间等能量参数, 电解质会直接参与成膜反应^[9], 因此, 电解质浓度的变化会影响膜层的结构与性能。此外, 因硅酸盐电解液易于成膜, SiO_3^{2-} 成膜依附性强, 故硅酸盐或其复合电解液体系在微弧氧化中较为常见^[9-17]。文献研究显示^[10-12], 电解液中硅酸钠浓度的变化会直接引起 MAO 膜层的形貌、厚度和物相等微观特征结构参量的变化, 从而影响膜层的耐蚀性。同时, 电解液中添加剂的存在也会有效地改变膜层的性能^[13-15]。作为常见的氟化物添加剂, 文献[16, 17]中, 分别研究了 KF 与 NaF

浓度变化对微弧氧化膜层的影响, 发现随着氟化物浓度的变化, 膜层中的物相含量随之变化, 使得膜层耐蚀性发生变化。但这些研究都主要集中在单一电解质浓度变化对微弧氧化过程与成膜的影响, 而对于不同电解质浓度变化的相关研究则较少。

本实验以 AM60B 镁合金为基材, 为了探索氟化钾与硅酸钠浓度含量的变化对微弧氧化膜层的影响, 在硅酸盐碱性基础电解液中通过改变硅酸钠与氟化钾之间含量的比值, 定量研究不同氟硅比对膜层的成膜过程、膜层形貌和物相组成上的差异, 通过对比膜层耐蚀性的变化, 确定最佳的氟硅比。

1 实验

实验试样规格为 30 mm×20 mm×12 mm 的 AM60B 镁合金, 经一系列砂纸打磨, 去离子水洗净吹干后备用。在硅酸钠、氟化钾及氢氧化钠组成的碱性基础电解液中, 控制氢氧化钠的浓度含量为 7.5 g/L 不变, 改变氟化钾与硅酸钠电溶质含量, 具体电解液浓度组成见表 1, 并根据氟硅比(1:0, 0:1, 1:2, 1:1 和 2:1)的变化对实验分别命名为 M_{10} , M_{01} , M_{12} , M_{11} 和 M_{21} 。实验过程选择自制设备, 采用 400 V 恒压模

收稿日期: 2020-06-30

基金项目: 甘肃省创新研究群体计划(1111RJDA011)

作者简介: 吴雄飞, 男, 1995 年生, 硕士生, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: wuxiongf95@qq.com

表 1 不同电解液的成分

Table 1 Composition of different electrolytes			
Electrolyte code	KF: Na ₂ SiO ₃ ratio	KF concentration /g L ⁻¹	Na ₂ SiO ₃ concentration /g L ⁻¹
M ₁₀	1:0 (-)	7.5	0
M ₀₁	0:1 (0)	0	7.5
M ₁₂	1:2 (0.5)	7.5	15
M ₁₁	1:1 (1)	7.5	7.5
M ₂₁	2:1 (2)	15	7.5

式,在频率为 700 Hz,占空比 20%的条件下进行 15 min 的样品制备。

膜厚使用 TT260 型数字覆层测厚仪检测,在膜层正反面各均匀测取 10 个点,使用格拉布斯(Grubbs)法排除异常值后求得平均膜厚,并计算标准误差。通过 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)及附带能谱 EDS 来表征膜层表面与截面形貌和元素分布。通过 Image J 软件对所得膜层表面进行表面孔隙率与表面微孔尺寸的定量分析。采用日本理学 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)来检测膜层的物相,检测时阳极采用铜靶,扫描范围为 10°~80°,扫描步长为 0.02°。

参照 HB5061-77 中的点滴腐蚀法(0.05 g KMnO₄, 5 mL HNO₃, 90 mL H₂O)检测膜层的点滴耐蚀性,但本研究采用双倍硝酸点滴检测法^[18],使用的腐蚀液中硝酸含量加倍。检测时每个方案选 2 个试样,每个试样取 4 个不同区域,在选定区域上滴入 2 滴(约 1 mL)腐蚀液,记录腐蚀液完全变白时间,求变化时间平均值并计算标准误差。

通过 CHI660C 型电化学工作站来表征膜层的电化学耐蚀性,选用三电极体系进行评估,其中试样为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极。试样表面裸露 1 cm² 面积区域,在质量分数为 3.5%的氯化钠溶液中浸泡 30 min 后测量试样的动电位极化曲线,电位扫描的范围为 -1.8~-1.3 V,扫描速率为 5 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 电压-时间与电流-时间曲线

图 1 为 5 种不同方案微弧氧化过程中电压-时间与电流-时间曲线。可以看出,虽然不同方案中电解质浓度有所不同,但同在恒压模式下,电流随时间的变化规律基本相似,大致可分为 3 个阶段:第 1 阶段为增长阶段,此时随着电压的升高,电流也随之增大,直至 400 V 预定电压,电流亦相应达到峰值。因为随着电压的变化,基体表面形成一层钝化膜,钝化膜的薄

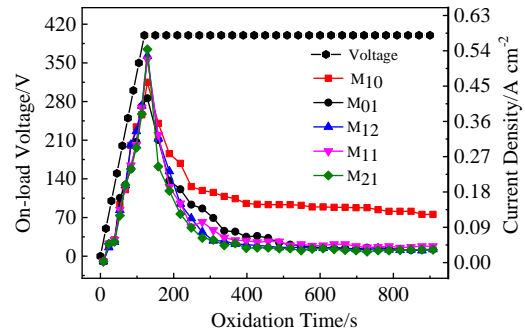


图 1 不同电解液微弧氧化过程中的电压-时间与电流-时间曲线
Fig.1 Voltage-time and current-time responses during MAO process in different electrolytes

弱区域因发生击穿逐渐形成多孔微弧氧化膜,但此时膜厚较小,电阻也较小,因此电流能随电压的增大而增大;第 2 阶段为降低阶段,此时电压保持恒定,但电流逐渐减小。因为随着反应的进行,微弧氧化膜层的厚度逐渐增大,且膜层属于陶瓷膜层,较差的导电性使膜层电阻随膜厚的增大而增大,因此电流减小;第 3 阶段为稳定阶段,此时处于小电流状态,随着反应的进行,仍处于恒定状态电压使膜层的生长速率减缓,膜层电阻变化较小,因此电流维持在较小的稳定状态。

2.2 微弧氧化膜层的微观形貌

图 2 为 M₁₀ 方案中膜层的表面微观形貌,从图中可以看出,膜层表面存有多孔结构,根据微弧氧化的成膜优先在薄弱区域击穿的特点,膜层处于“成膜-击穿-熔融-烧结-再成膜”的循环生长过程中^[19],但

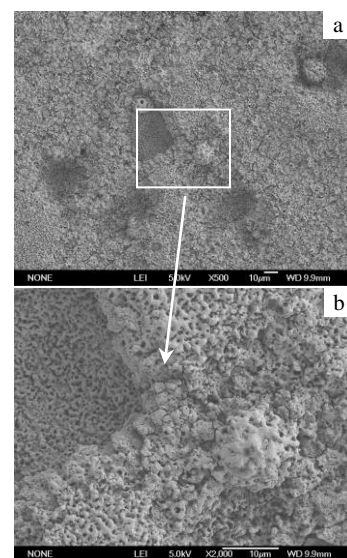


图 2 M₁₀ 方案膜层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of MAO coating prepared in M₁₀ electrolyte

M₁₀ 膜层表面出现较多的凹坑和微裂纹,膜层的完整性较差,成膜效果较差,这是因为电解液中主要成膜物质硅酸钠的缺失造成能被阳极吸附并与镁离子结合沉积的阴离子大幅减少,阳极表面熔融物熔覆填充较慢,膜层的电阻强度变化不大,使得膜层薄弱区域转移的速度较慢,容易出现击穿火花在膜层某些区域长时间驻留甚至类似局部烧蚀的现象,使局部区域处于高温高能状态,并伴有热应力的集中,最终导致膜层崩落,使膜层表面出现较多的凹坑和微裂纹。这也是 M₁₀ 方案在稳定阶段时电流仍然高于其他方案的原因(见图 1)。因该膜层表面的完整性和连续性极差,可以认为该膜层不具备性能的考察性,故之后不再赘述 M₁₀ 方案下的膜层性能。

图 3 为不同氟硅比电解液中微弧氧化膜层表面形貌和截面形貌,图 4 为各方案膜层的表面孔隙率和较大微孔(>3 μm)数目的定量统计结果。

从 M₀₁ 方案(见图 3a)中可以看出,膜层表面均匀分布着类似火山口的微孔结构,但膜层表面少量的微孔存在被颗粒填充的现象,这是因为该方案中的击穿反应较温和,较弱的击穿火花能量不足,使熔融颗粒在反应通道内沉积或外溢平缓,故微孔外围隆起程度较小,膜层的表面粗糙度较小。相比于 M₀₁, M₁₂、M₁₁ 和 M₂₁ 方案膜层表面微孔的尺寸和分布较为均匀,表面也不再填充现象。此外,结合图 4 可以发现,随着电解液中氟硅比从 0.5 增大至 2,膜层表面的微孔外围隆起程度明显增加,膜层表面粗糙度增加,表面

孔隙率和较大微孔数量均呈现递增的趋势,说明成膜反应剧烈程度与氟硅比的大小有关,且氟硅比越大,成膜反应越剧烈,膜层表面孔隙率和较大微孔数量明显增多。

从图 3 截面形貌中可以看出,膜层与基体由于微弧氧化的原位成膜特点而结合紧密,其中 M₀₁ 和 M₁₁(见图 3e 和 3g)膜厚较小, M₁₂ 和 M₂₁(见图 3f 和 3h)膜厚较大,且膜层的致密程度和缺陷量在截面形貌上存在明显差异。相比于膜厚最小的 M₀₁ 方案,添加了氟化钾的其余三者膜厚均有较大的提升,这是因为 F⁻ 的存在可以大幅提高膜层的成膜速率^[20],对微弧氧化成膜反应有催化促进作用。但同时根据 M₁₂、M₁₁ 和 M₂₁ 3 组截面形貌显示,随着氟硅比的增加,膜层截面上微孔、微裂纹等缺陷含量也明显增多(见图 3f~3h)。

对于 M₁₂、M₁₁ 和 M₂₁ 3 组方案,膜厚与膜层致密程度上的差异主要与氟硅比有关。随着氟硅比的变化,电解液中的阴离子(主要是促进成膜的 F⁻ 与主要成膜的 SiO₃²⁻)之间存在竞争与协同作用,最终形成差异明显的截面形貌。文献[21]中的结果表明,浓度适量的 Na₂SiO₃ 可以增加膜层的致密性,减少膜层中的缺陷。在 M₁₂ 电解液中,此时电解液中 Na₂SiO₃ 浓度较高, KF 浓度较低(氟硅比为 0.5),浓度较高的 Na₂SiO₃ 在成膜过程中占主导地位,并与浓度较低、促进成膜的 KF 间形成良好的协同作用,使成膜反应能够又好又快地进行,最终形成厚度较大、致密性较好且缺陷

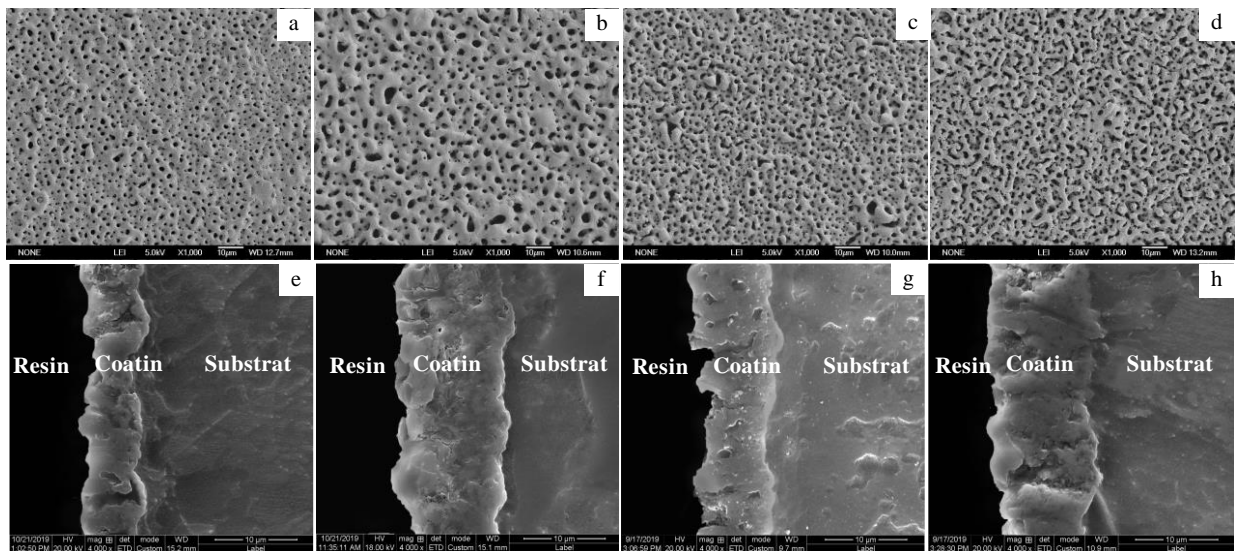


图 3 不同电解液中微弧氧化膜的表面形貌和截面形貌

Fig.3 Surface (a~d) and cross-section (e~h) morphologies of MAO coatings prepared in different electrolytes: (a, e) M₀₁, (b, f) M₁₂, (c, g) M₁₁, and (d, h) M₂₁

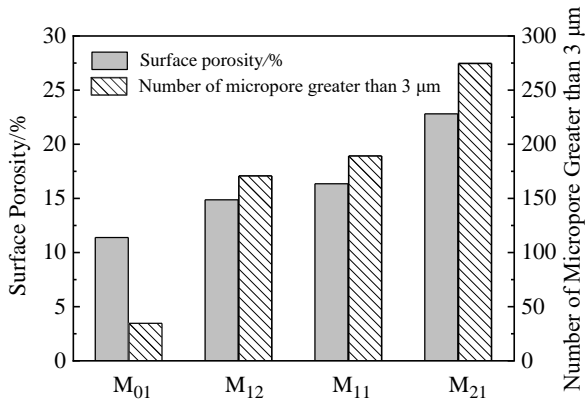


图 4 不同电解液中微弧氧化膜表面孔隙率和较大微孔数(> 3 μm)

Fig.4 Surface porosity and number of micropore greater than 3 μm on MAO coatings prepared in different electrolytes

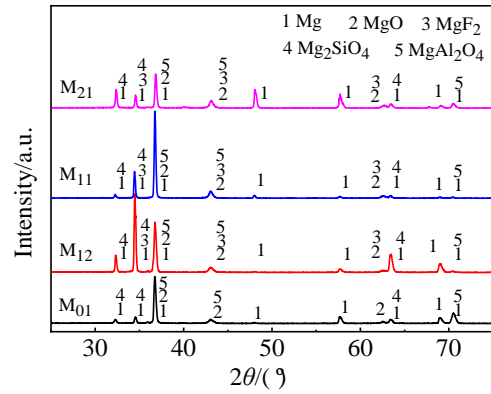


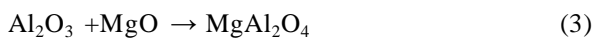
图 5 不同电解液中微弧氧化膜的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of MAD coatings prepared in different electrolytes

较少的膜层；随着氟硅比增大，在 M₁₁ 电解液中（氟硅比为 1），KF 和 Na₂SiO₃ 浓度基本相当，在成膜反应中，三者间同时存在竞争与协同作用，竞争作用的存在降低成膜反应速率，使 M₁₁ 方案膜厚较 M₁₂ 方案有所降低，但协同作用的存在又确保膜层的致密性没有大幅降低；随着氟硅比的再次增加，在 M₂₁ 电解液中，电解液中 KF 浓度较高，Na₂SiO₃ 浓度较低（氟硅比为 2），此时 KF 在成膜过程中起主导作用，但过高浓度的 KF 会加剧成膜反应，与浓度低的 Na₂SiO₃ 间不能很好地实现协同作用，最终形成如文献[20,22]中所述多孔疏松且缺陷较多的膜层结构，这也与图 3 所示截面形貌结果一致。

2.3 膜层的物相与元素组成

图 5 为不同氟硅比电解液中微弧氧化膜的 XRD 图谱，从图中可以看出，所有方案膜层中均存有 MgO (PDF#45-0946)、Mg₂SiO₄ (PDF#34-0189) 和 MgAl₂O₄ (PDF#33-0853) 等物相，这些物相可能的形成反应式如下^[17]：



对比发现，不论电解液方案中是否含有氟化钾，膜层中均检测到了 Mg₂SiO₄ 相，而当电解液中含有氟化钾，Mg₂SiO₄ 相的衍射峰强度明显增强 (2θ=34.6°)，这说明膜层中 Mg₂SiO₄ 相的含量有所增加，但 Mg₂SiO₄ 相衍射峰强度随着氟硅比的增大而减小，而 Mg₂SiO₄ 相中 Si 元素来自电解液中的硅酸钠，这也说明电解液中的电解质 KF 与 Na₂SiO₃ 之间的确存有竞争与协同作用。

当电解液中含有氟化钾时，此时膜层中还存有 MgF₂ 相 (PDF#16-0160)，文献[20]的研究表明，膜层中的 F 元素来自于电解液中的氟化钾，因为 F 离子的半径更小，所以容易通过已生成的膜层迁移到膜层内部，也更容易被基体中的 Mg 所吸附，形成 MgF₂ 相，提高微弧氧化膜的耐蚀性。另外图中所有的 Mg 的衍射峰均来自于 AM60B 镁合金基体。从图中可以看出，M₂₁ 方案中 Mg 基体 (2θ=48.0° 和 2θ=57.6°) 的衍射峰强度远强于其余三者，这说明 X 射线在 M₂₁ 膜层中穿透更深，从侧面说明了该方案的膜层结构疏松，致密性较差。

图 6 为 M₀₁ 和 M₁₂ 方案中微弧氧化膜截面处的 EDS 元素线扫描，因考虑电解质参与成膜，故此主要考察 Mg、Al、O、Si 和 F 5 种元素在膜层截面中的分布。从图中可以看出，不同方案中共存的同种元素在膜层中含量分布趋势相近，但各个元素间的分布存在明显差异。来自基体的 Mg 和 Al 元素存在细微差异，Mg 元素在膜层中分布均匀，但在膜基结合处含量明显高于膜层当中，而 Al 元素的分布则在膜层与基体当中变化不大；来自电解质中的 O、Si 和 F 元素在膜层中的分布则存在较大差异，O 元素在膜层当中分布较为均匀，但内层含量比外层稍高，Si 元素则表现为外部多于内部，而 F 元素则主要集中在膜层的内部，这也与文献[20,22]中等人的研究结论相一致。

2.4 膜层耐蚀性能分析

图 7 为不同氟硅比电解液中的微弧氧化膜的膜厚和点滴实验结果，从图中可以看出，膜厚的排列顺序为：M₁₂>M₂₁>M₁₁>M₀₁，这个结果与图 3 所示的截面形貌厚度吻合；点滴耐蚀性的顺序为：M₁₂>M₁₁>M₂₁>M₀₁。根据文献[23]中所述，HNO₃ 点滴实验是以消耗

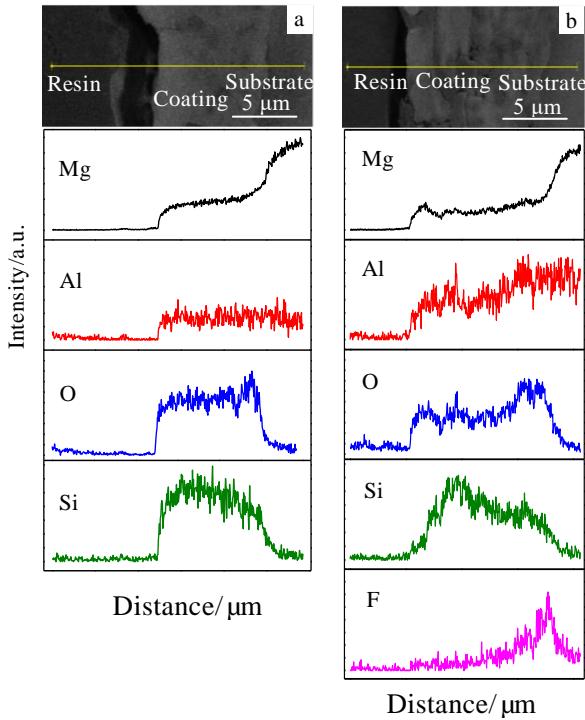
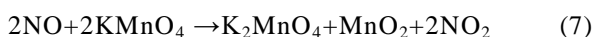
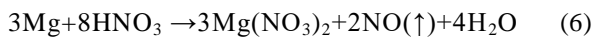
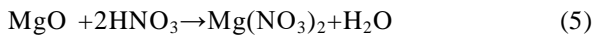


图6 微弧氧化膜截面及EDS线扫描

Fig.6 EDS linear scan on cross-sections of MAO coatings:

(a) M₀₁ and (b) M₁₂

特征为主的腐蚀模式，故膜层消耗硝酸所用的时间越长，保护基体免受侵蚀的时间越长，膜层的点滴耐蚀性能越好。在点滴实验检测中，膜层中可能发生如下的化学反应：



因此，膜厚将对膜层点滴耐蚀性起主要作用，但是本次实验膜厚与点滴耐蚀结果并不完全一致。相比于 M₂₁ 方案，膜厚较薄的 M₁₁ 方案下的点滴耐蚀性更优，结合图 3g, 3h) 可以发现，膜厚较大的 M₂₁ 方案，疏松的膜层结构会减弱膜层腐蚀的难度，加快膜层的腐蚀速率，而 M₁₁ 膜层更为致密，缺陷更少。同时，图 5 的 XRD 图谱还反映出，M₁₁ 方案膜层中尖晶石 MgAl₂O₄ 和镁橄榄石 Mg₂SiO₄ 的含量（半定量）更高，这些物相均有利于提高膜层的耐蚀性。

图 8 为 AM60B 镁合金基体及不同氟硅比电解液中制备的微弧氧化膜层动电位极化曲线，表 2 为通过极化曲线拟合得到的腐蚀电位 E_{corr}，腐蚀电流密度 J_{corr} 和线性极化电阻 R_p 的结果。从图 8 和表 2 可以看出，与基体相比，所有膜层的腐蚀电流密度大幅降低，极化电阻大幅提升，说明微弧氧化处理可以显著提高膜层的耐蚀性能。相比而言，M₁₂ 方案制备的膜层电化

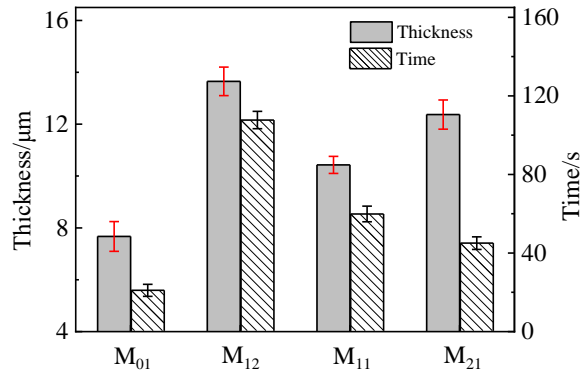


图7 不同电解液中微弧氧化膜的膜厚与点滴时间

Fig.7 Thickness and spotting time of MAO coatings prepared in different electrolytes

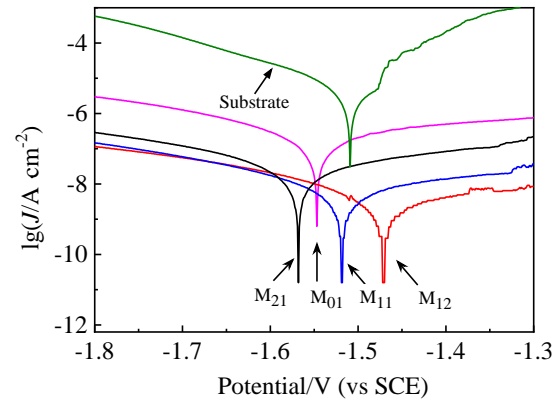


图8 不同电解液中微弧氧化膜的动电位极化曲线

Fig.8 Potentiodynamic polarization curves of MAO coatings prepared in different electrolytes

表2 不同电解液中微弧氧化膜动电位极化曲线拟合结果

Table 2 Fitted results of polarization curves shown in Fig.8

Parameter	E _{corr} /V	J _{corr} /A cm ⁻²	R _p /Ω·cm ²
AM60B	-1.51	4.06×10 ⁻⁵	5.39×10 ³
M ₀₁	-1.55	2.11×10 ⁻⁷	1.99×10 ⁵
M ₁₂	-1.47	2.96×10 ⁻⁹	1.15×10 ⁷
M ₁₁	-1.52	7.17×10 ⁻⁹	5.83×10 ⁶
M ₂₁	-1.57	2.52×10 ⁻⁸	3.23×10 ⁶

学耐蚀性最佳，J_{corr} 有 4 个数量级的减小，R_p 也有 4 个数量级的增大。

在所有电解液中，按照膜层 J_{corr} 由小到大、R_p 由大到小的顺序，各膜层的耐蚀性强弱顺序排布为：M₁₂> M₁₁>M₂₁>M₀₁，该结果与点滴实验所得耐蚀性排

序一致。此外, M_{01} 方案 E_{corr} 较负, J_{corr} 最大, R_p 最小, 说明电解液组分中添加 KF, 有利于提高膜层的耐蚀性, 而随着氟硅比的增大, 对比 M_{12} 、 M_{11} 和 M_{21} 方案, E_{corr} 负移, J_{corr} 增大, R_p 减小, 说明氟硅比的增大会减弱膜层的耐蚀性。因此, 电解液中氟硅比的变化对膜层的电化学耐蚀性影响较大。

研究表明^[15], 微弧氧化膜层的耐蚀性能主要受膜厚、膜层物相组成、膜层致密度(孔隙率、孔径大小和孔的形态)以及膜层表面缺陷(大孔和微裂纹)等微观特征结构参量的影响, 而其耐蚀性的优劣最终取决于这些微观特征结构参量之间的相互作用。从实验结果中能够看出本实验也受这 4 大因素的影响。

当氟硅比为 0 (M_{01} 方案)时, 虽然膜层表面孔隙率较小, 表面大孔数量较小, 但是膜层厚度较小, 腐蚀介质能够较容易地穿透膜层到达基体, 因此, 膜层的耐蚀性相对较差。相比于 M_{01} 方案, 其余方案中由于 KF 的添加, 成膜反应加快, 膜层厚度增加, 并伴有 MgF_2 新相的生成, 且因 KF 与 Na_2SiO_3 间的协同作用, 膜层中 Mg_2SiO_4 相的含量增加, 这些物相的生成有利于膜层耐蚀性的提高。

当氟硅比为 0.5 (M_{12} 方案)时, 此时膜层表面孔隙率较小, 大孔数目较少, 膜层厚度较大, 致密性好, 可以认为是在 Na_2SiO_3 的主导作用下, 形成的 Mg_2SiO_4 相填补了因 KF 催化促进形成的较为疏松的膜层, 使得膜层厚度增大的同时致密性未大幅下降, 故而能够大幅地提高膜层的耐蚀性; 随着氟硅比增加到 1 (M_{11} 方案)时, 此时膜厚有所降低, 表面孔隙率与大孔数目有所增加, 但膜层的致密性较好, 膜层上的缺陷较少, 使得腐蚀介质不易穿透膜层达到基体, 故膜层具有较好的耐蚀性; 最终氟硅比增大到 2 (M_{21} 方案)时, 该方案下膜厚较大, 但是膜层结构疏松, 膜层缺陷较多, 且表面孔隙率最大, 表面大孔数目最多, 这是因为此电解液中 KF 对成膜起主导作用, 过高浓度的 KF 使成膜反应速度过快, 在膜厚增大的同时牺牲了膜层的致密性, 增加了表面孔隙率与大孔数目以及膜层的缺陷含量, 降低了腐蚀介质穿透膜层的难度, 导致膜层的耐蚀性大幅下降。

3 结 论

1) 在 Na_2SiO_3 、NaOH 和 KF 组成的基础碱性电解液中, 主盐 Na_2SiO_3 在微弧氧化成膜中必不可少的, 添加剂 KF 的存在能够改变膜层的结构与性能。

2) 当电解液中氟硅比大于 0 时, 随着氟硅比的增大, 成膜反应加剧, 膜层表面孔隙率和大孔 (>3 μm) 数目均有所增加, 缺陷含量也有所增加。但电解液中

KF 的存在能够在膜层中形成新的物相 MgF_2 , 促进形成 Mg_2SiO_4 相, 这些物相有利于提高膜层的耐蚀性。

3) 不同氟硅比电解液中的 KF 与 Na_2SiO_3 电解质间的竞争与协同作用差异会影响膜层的微观结构与物相含量, 进而影响膜层的耐蚀性。当氟硅比为 0.5 时, KF 与 Na_2SiO_3 间存在良好的协同作用, 形成厚度较大、致密性良好且缺陷较少的膜层结构, 从而提高了膜层的耐蚀性。

4) 综合考虑膜层厚度和耐蚀性两方面, 当氟硅比为 0.5 时, 膜层兼备膜厚大与耐蚀性优的特性, 是本实验最佳的氟硅配比。

参考文献 References

- [1] Han Jiaping, Blawert Carsten, Yang Junjie *et al.* *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2019, 29(1): 94
- [2] Liu Cancan, Xu Tong, Shao Qingying *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 784: 414
- [3] Jiang Bailing(蒋百灵), Liu Dongjie(刘东杰). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(10): 2402
- [4] Tu Wenbin, Cheng Yulin, Wang Xinyao *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 725: 199
- [5] Li Xijin(李夕金), Xue Wenbin(薛文斌). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2019, 48(7): 97
- [6] Dong Kaihui(董凯辉), Sun Shuo(孙 硕), Song Yingwei(宋影伟) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(9): 2220
- [7] Hussein R O, Nie X, Northwood D O. *Electrochimica Acta*[J], 2013, 112: 111
- [8] Mori Yoichi, Koshi Akihiko, Liao Jinsun *et al.* *Corrosion Science*[J], 2014, 88: 254
- [9] Chen Yan, Yang Yange, Zhang Tao *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 307: 825
- [10] Zhang Long(张 龙), Liang Ge(梁 戈), Jiang Bailing(蒋百灵) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2014, 42(6): 785
- [11] Ur Rehman Zeeshan, Koo Bon Heun. *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 317: 117
- [12] Chen Xianming(陈显明), Fan Yingying(范莹莹). *Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2018, 42(2): 35
- [13] Mohedano M, Blawert C, Zheludkevich M L. *Materials & Design*[J], 2015, 86: 735
- [14] Mashtalyar D V, Gnedenkov S V, Sinebryukhov S L *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(5): 461

- [15] An Lingyun, Ma Ying, Liu Yunpo *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 354: 226
- [16] Wang Li, Chen Li, Yan Zongcheng *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 480(2): 469
- [17] Li Honglong(李红龙), Ning Chengyun(宁成云), Lao Yonghua(劳永华) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(8): 1707
- [18] Ma Ying(马颖), Feng Junyan(冯君艳), Ma Yuezhou(马跃洲) *et al.* *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2010, 30(6): 442
- [19] Chen Weiwei, Wang Zexin, Sun Lei *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2015, 3(3): 253
- [20] Dong Hairong(董海荣), Ma Ying(马颖), Wang Sheng(王晟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 249
- [21] Wang Shuyan(王淑艳), Xia Yongping(夏永平), Lu Zhengping(陆正萍) *et al.* *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2011, 24(5): 38
- [22] Kazanski Barbara, Kossenko Alexey, Zinigrad Michael *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 287: 461
- [23] An Lingyun(安凌云), Ma Ying(马颖), Liu Yunpo(刘云坡) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报) [J], 2018, 28(8): 1542

Effect of Fluoride-Silicate Ratio on Microstructures and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Coatings on AM60B Magnesium Alloys

Wu Xiongfei, Ma Ying, Sun Le, An Lingyun, Wang Zhanying

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: AM60B magnesium alloys were processed in sodium silicate based electrolytes by micro-arc oxidation (MAO), and the influence of the concentration ratio of potassium fluoride to sodium silicate (in short as fluoride-silicate ratio) on the microstructure and corrosion resistance of the coatings was quantitatively analyzed with changing the concentrations of KF and Na₂SiO₃ in electrolytes. The results show that the main salt Na₂SiO₃ is essential in the film-forming reaction. When the coatings are treated in the electrolyte with potassium fluoride (fluoride-silicate ratio is greater than zero), the film-forming reaction is intensified with the increasing of fluoride-silicate ratio, which causes the coatings owning more surface porosity, more number of large pore (> 3 μm), and larger thickness. And newly formed MgF₂ and more Mg₂SiO₄ in the coatings because of the existence of KF in the electrolyte will contribute to the improvement of the coatings' anti-corrosion ability. In addition, the competitive and synergistic effect of KF and Na₂SiO₃ in the electrolyte will vary with the changing of fluoride-silicate ratio, thus affecting the microstructure, phase content, and even the corrosion resistance of the coatings. In the present paper, the best fluoride-silicate ratio is 0.5 (KF:Na₂SiO₃ = 7.5:15), since the resulting coating has shown a larger thickness, better density and fewer defects due to the good synergism between KF and Na₂SiO₃. That is to say, both large thickness and excellent corrosion resistance of the coating has been obtained at this point.

Key words: magnesium alloys; micro-arc oxidation; fluoride-silicate ratio; microstructure; corrosion resistance

Corresponding author: Ma Ying, Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2976688, E-mail: maying@lut.edu.cn