

锂含量对镁锂合金表面碳酸锂膜层耐蚀性的影响

周 凡¹, 李禹辰^{1,2}, 康珍玮¹, 沈 俊¹, 任 颖¹, 周根树¹

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

(2. 西部金属材料股份有限公司, 陕西 西安 710201)

摘 要:利用低温等离子体在 LAZ141 镁锂合金表面制备绿色环保且高耐蚀的碳酸锂膜层是一种全新的镁锂合金表面处理技术, 为进一步探索合金中 Li 含量对所形成的碳酸锂膜层结构及耐蚀性能的影响, 采用 SEM、EDS、EIS 和析氢测试等方法对不同 Li 含量镁锂合金的碳酸锂膜层进行了表征和分析。结果表明: 合金基体中 Li 含量决定了膜层中 Li_2CO_3 成分的含量, 当合金中 Li 质量分数达到 10% 以上时, 膜层外层能够形成主要由 Li_2CO_3 成分构成的保护层; 电化学测试及析氢结果表明, 该保护层能够在 0.6 mol/L 氯化钠溶液中将膜层阻值提高 2 个数量级以上并将析氢速率降低 70%。

关键词: 镁锂合金; 低温等离子体; 耐蚀性; 碳酸锂膜层

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)08-2978-07

镁锂合金因为超轻、节能、环保等优点, 被认为在交通运输、3C 产品、航空航天等领域有巨大的应用潜力^[1-2]。虽然, 采用锂合金化能够进一步降低镁合金的质量并大幅度提高镁合金的塑性^[3-4], 但锂元素的加入也会大幅加剧镁合金的腐蚀^[5-6], 这严重限制了镁锂合金的实际应用。

在镁合金表面制备如化学转化膜^[7-8]、微弧氧化膜^[9-11]、有机膜层^[12-13]等耐蚀膜层是提高镁合金耐蚀性的最常用的手段之一, 但这些传统方法都需要在溶液环境中处理, 不仅工艺相对复杂, 还会产生大量化学废液, 这严重违背了将镁锂合金作为环保材料的初衷。同时, 镁锂合金在溶液中过量的析氢现象往往导致膜层出现大量裂纹或孔隙。因此, 开发一种适用于镁锂合金的非溶液体系且绿色环保的表面防护方法是镁锂合金应用领域中亟待解决的问题。

近年来, 制备碳酸盐膜层是镁合金表面处理领域研究热点之一。在水中难溶的碳酸镁或碳酸锂被认为是一种理想的绿色保护层, 并且已经有一些研究者在非溶液体系下的镁合金表面制备出了有效的碳酸盐保护层: Xu 等人^[14]在 2016 年报道了一种通过一系列热处理组合工艺在镁锂合金表面得到具有保护性的碳酸锂膜层的方法; Wang 等人^[15]在 2018 年报道了一种利用高能电子束激发活化二氧化碳使之与纯镁基体反应从而在纯镁表面获得保护性碳酸镁膜层的方法。这些工艺方法虽然有效, 但存在诸如成本高昂、技术要求高、工艺流程复杂等缺点。因此, 开发一种简单高效

的碳酸盐保护膜制备方法是解决这一问题的关键。

非溶液体系制备碳酸镁或碳酸锂膜层的思路一般是利用 $\text{MgO}+\text{CO}_2\rightarrow\text{MgCO}_3$ 和 $\text{Li}_2\text{O}+\text{CO}_2\rightarrow\text{Li}_2\text{CO}_3$ 反应, 直接将氧化物在特殊环境或气氛下转化为碳酸盐产物。由于氧化镁转化碳酸镁和氧化锂转化碳酸锂这 2 种反应的反应吉布斯自由能均为负值(分别是 -21.4 和 $-42.206\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 因此, 这 2 种反应从热力学上看都是可以自发进行的。但是, 开放环境中这 2 种反应的动力学是非常缓慢的, 如空气中转化碳酸镁需要加热至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上^[16], 而这样的温度足以影响镁合金的力学性能。此外, 无论镁或是锂, 与水的反应活性很强, 均优先与大气中的水(即便是痕量)结合形成氢氧化物。因此, 在室温常压大气环境中制备镁合金表面碳酸盐保护层是相当困难的。

本课题组首次报道了一种通过低温等离子体在 LAZ141 镁锂合金(Li 质量分数 14%)表面制备高耐蚀碳酸锂膜层的方法^[17]。虽然高锂含量镁锂合金能够充分利用镁锂合金超轻和塑性好的优点, 但同样受制于合金强度低和制造成本高的缺点。目前商用镁锂合金中锂含量未超过 10.5% 的中 Li(如 LA103)或者低 Li(如 LA43)含量镁锂合金占据最大份额。虽然这些合金耐蚀性能相比高锂合金更优异, 但仍达不到日常服役环境的要求。因此, 制备中 Li 和低 Li 镁合金表面防护膜层也同样具有重要意义。此外, 本课题组介绍的方法是一种低温原位生长方法, Li_2CO_3 膜层的成分和结构是否受合金基体晶体结构(随锂含量增加由

收稿日期: 2023-01-06

基金项目: 国家自然科学基金(51901176); 西安市科技创新计划(201805064ZD15CG48); 陕西省重点研发计划(2021GY-253)

作者简介: 周 凡, 男, 1988 年生, 博士生, 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049, E-mail: zhoufan22@163.com

单相 hcp 向双相 hcp+bcc 以及单相 bcc 转变) 的影响尚不清楚, 因此, 探究合金中 Li 含量(从 4.1% 到 14.2%) 对合金腐蚀行为的影响规律能够深入认识低温等离子体制备合金表面高耐蚀膜层这一新方法。本工作通过 SEM 和 EDS 详细对比分析了不同 Li 含量镁锂合金改性膜层的形貌、成分和结构特征, 同时利用析氢测试和电化学阻抗谱对比分析了不同 Li 含量的改性膜层在 0.6 mol/L NaCl 溶液中的腐蚀行为, 并进一步讨论了 Li 含量对碳酸锂膜层形成机制的影响规律。

1 实 验

所用的镁锂合金分别为 LA43、LA103 和 LAZ141 牌号合金, 其具体成分如表 1 所示。将待处理金属样品通过电火花线切割加工为 $\Phi 8 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 尺寸的试样。在进行表面改性处理前, 首先将试样用 1000# SiC 砂纸打磨, 去除试样表面线切割痕迹和微孔等缺陷, 然后依次用无水乙醇超声清洗 15 min。

图 1 为低温等离子反应器示意图。将准备好的样品, 放入低温等离子体反应发生器的上下极板之间, 调节合适的上极板高度后, 上下极板间距不得大于 8 mm。在低温等离子体处理过程中, 将电源输出电压控制在 30~0 V 范围内, 将电源输出电流控制在 1.0~3.0 A 范围内, 处理时间为 3 h。

所使用的扫描电镜(SEM)是 Hitachi 公司的 SU 6600 扫描电镜, 并配备有能量色散 X 射线光谱(EDS) 进行成分分析。为方便对低温等离子体改性膜层结构成分进行表征, 通过聚焦离子束(FIB)技术在样品表面原位加工出膜层截面, 然后在扫描电子显微镜下进行观察。

表 1 镁锂合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of Mg-Li alloys ($\omega/\%$)					
Alloy	Li	Al	Cu	Ni	Mg
LA43	4.1	1.8	0.05	-	Bal.
LA103	10.2	1.5	0.05	-	Bal.
LAZ141	14.2	1.2	0.02	0.003	Bal.

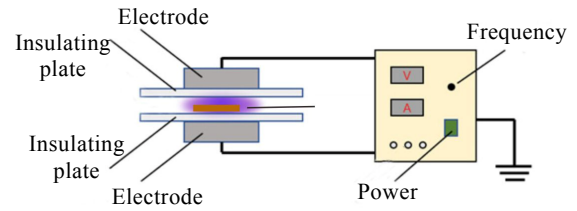


图 1 低温等离子反应器示意图

Fig.1 Schematic diagram of low temperature plasma reactor

电化学测试主要为阻抗谱测试, 阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 测试是电化学中用来表征样品耐蚀性的最常用手段之一^[18-19], 选用的溶液环境是中性 0.6 mol/L NaCl 溶液。电化学测试(VersaSTAT3F, Princeton) 为三电极测试体系, 测试时选用饱和甘汞电极作为参比电极, 铂片作为对电极(铂片面积大于工作电极面积)。阻抗谱测试时所施加的扰动信号为 10 mV。所有电化学测试至少重复 3 次。

为了准确评价镁锂合金及其改性膜层的长期耐蚀性, 采用析氢测试来进一步评价改性膜层的耐蚀性^[20-21]。采用丙烯酸树脂将试样仅暴露出 1 cm^2 待测面积, 其余面积完全密封。

2 结果与讨论

2.1 不同 Li 含量镁锂合金碳酸锂膜层的成分及形貌

图 2 所示为低温等离子体处理前后的 LAZ141 合金的宏观形貌, 在此前的文章报道中已经证明^[17]: 在低温等离子体处理中, 由于 Mg^{2+} 和 Li^+ 在膜层中具有不同的迁移速度, 从而形成了 MgO 位于内层, Li_2O 位于外层的双层结构氧化膜(如图 2b 所示)。处理后暴露于大气环境时, MgO 与空气中的 H_2O 反应形成了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Li_2O 则与空气中的 H_2O 和 CO_2 反应形成了 Li_2CO_3 , 最终在 LAZ141 合金表面形成了外层为纯 Li_2CO_3 的层状结构碳酸锂膜层(如图 2c 所示)。



图 2 LAZ141 合金在低温等离子体中处理前后的表面形貌

Fig.2 Appearances of LAZ141 alloy before (a) and after (b-c) low temperature plasma treatment: (b) after plasma treatment and (c) exposure to air for 24 h

将图 2c 所示黑色膜层的内层和外层分别剥离后进行 XRD 分析, 其结果如图 3 所示。通过与标准 PDF 卡片数据对比, 发现膜层内层部分主要为 $Mg(OH)_2$ 构成, 混有少量 Li_2CO_3 ; 而膜层外层部分由 Li_2CO_3 构成, 混有极少量的 $Mg(OH)_2$, 说明该膜层是一种层状结构膜层。由于 Li_2CO_3 具有良好的耐蚀性, 而 $Mg(OH)_2$ 被普遍认为不具有良好的保护性, 因此, 该膜层的高耐蚀性被认为来源于层状结构中的碳酸锂保护层^[17]。为了进一步地探究合金中 Li 含量对碳酸锂膜层耐蚀性的影响, 利用 SEM 和 EDS 对不同 Li 含量的镁锂合金碳酸锂膜层做了详细的成分和形貌表征, 结果如图 4 所示。

图 4a 所示为 LA43 合金碳酸锂膜层的形貌及标注点 EDS 能谱, 膜层在低倍 SEM 观察下的整体形貌较为平整, 但在高倍形貌照片中, 膜层的平整表面中出现大量的孔洞结构。这种孔洞结构是由大量纳米片层堆叠形成的, 并存在大量微米级的孔洞缺陷, 这种纳米片层堆叠结构和疏松孔洞形貌与文献中报道的 $Mg(OH)_2$ 的形貌结构特征非常吻合^[7]。图 4b 为 LA103 合金碳酸锂膜层的形貌及标注点 EDS 能谱, 低倍 SEM 照片显示膜层表面布满了大大小小的凸起颗粒; 在高倍形貌照片中, 该膜层较为致密, 没有明显的缺陷或孔洞。图 4c 为 LAZ141 合金膜层的形貌及标注点 EDS 能谱, 膜层表

面更加平整致密; 在高倍放大照片中, 膜层表面凸起物的高度差异降低, 因此衬度较低。

表 2 所示为图 4 中的 EDS 点扫数据结果, 结合图 5 所示的 3 种镁锂合金碳酸锂膜层的表面元素分布, 表明 LAZ141 合金碳酸锂膜层表面含有 O 元素和 C 元素, 但不含合金主体的 Mg 元素, 这与作者此前报道中的 XRD 结果一致, 说明该膜层外层由纯 Li_2CO_3 构成; 相比而言, LA103 合金碳酸锂膜层表面同时存在 Mg、C 和 O 元素, 说明该膜层外层为 $Mg(OH)_2$ 和 Li_2CO_3 构成的混合层(XRD 结果中未见 $MgCO_3$ 形成);

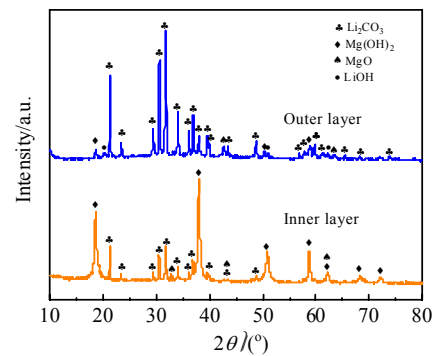


图 3 图 2c 中黑色膜层的内层和外层部分 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of the inner layer and outer layer of the coating in Fig.2c^[17]

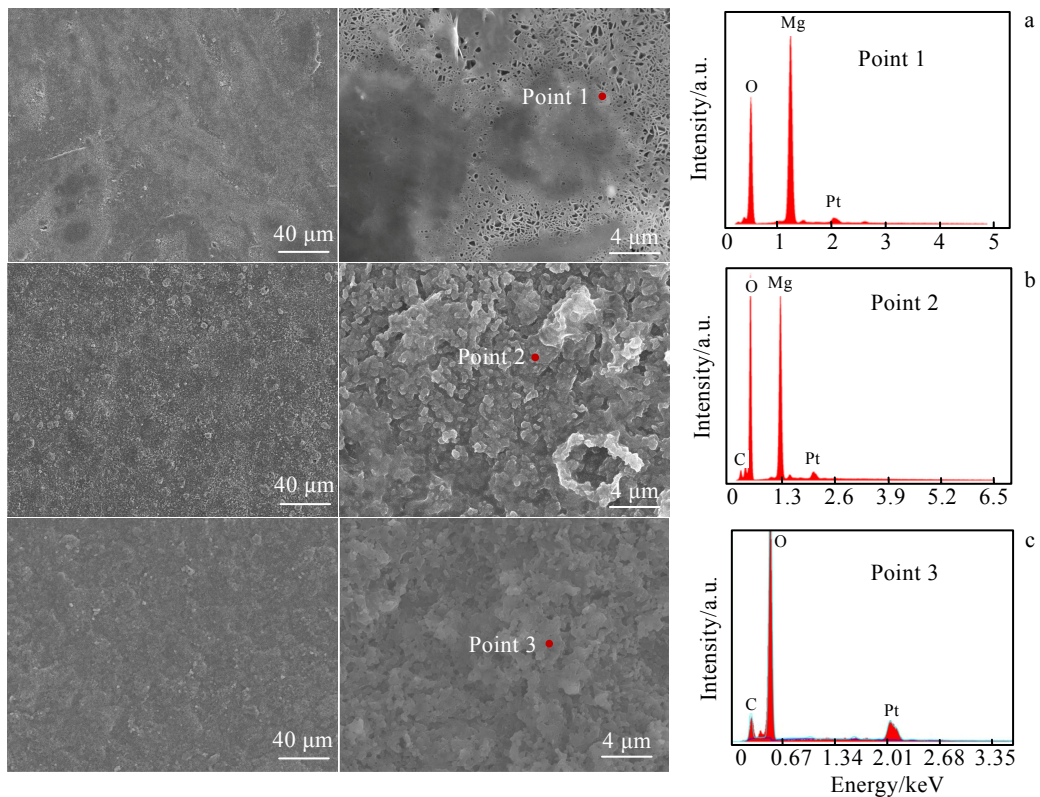


图 4 不同 Li 含量镁锂合金改性膜层的形貌及标注点 EDS 能谱

Fig.4 Morphologies and EDS spectra of marked point of the carbonate coatings on Mg-Li alloys with different Li contents: (a) LA43, (b) LA103, and (c) LAZ141

表 2 图 4 中 EDS 点扫结果

Table 2 EDS analysis results of points marked in Fig.4 (at%)

Point	C	O	Mg	Pt
1	0	51.7	46.2	2.1
2	8.4	55.1	33.7	2.8
3	21.6	76.1	0	2.3

LA43 合金膜层表面主要含有 Mg 和 O 元素, 且其 Mg 元素含量比 LA103 合金膜层的 Mg 含量更高, 说明该膜层表面形成了大量 $Mg(OH)_2$ 。

2.2 不同 Li 含量镁锂合金碳酸锂膜层的结构

图 6 所示为利用 FIB 技术在处理后的 LA43、LA103 和 LAZ141 合金表面获得的碳酸锂膜层的横截面照片, 其中白色虚线为 EDS 线扫位置。所有膜层中 Mg 元素的含量从基体至膜层都呈现阶梯状下降趋势, 并且在从基体到膜层和从膜层内部到膜层外部分别存在 2 个明显的下降台阶, 这些台阶在厚度方向上把改性膜层分成了明显的两部分, 即内层和外层。从 C 元素和 O 元素分布来看, 基体部分 O 元素和 C 元素基本为 0; 膜层的内层部分的 O 和 Mg 含量较高, C 含量接近 0, 说明内层主要为 $Mg(OH)_2$ 成分; 而在外层部分, Mg 含量迅速降低至接近于 0, C 含量迅速升高且 O 含量略有提高, 说明外层存在 Li_2CO_3 成分。因此, 表面形成含有 Li_2CO_3 成分的层状结构膜层, 是低温等

离子体处理这几种镁锂合金表面的共性特征。

由图中可知, LA43 合金膜层厚度约 $2.7 \mu m$, 含 Li_2CO_3 成分的外层厚度仅约 $500 nm$ 且为 $Li_2CO_3/Mg(OH)_2$ 混合层。LA103 合金膜层厚度约 $3.1 \mu m$, 其中, 含 Li_2CO_3 成分的外层厚度约 $1.3 \mu m$ 。其外层同样为 $Li_2CO_3/Mg(OH)_2$ 混合层, 但外层中 $Mg(OH)_2$ 含量比 LA43 膜层外层的 $Mg(OH)_2$ 含量明显降低。LAZ141 合金膜层厚度约 $7 \mu m$, 其中含 Li_2CO_3 成分的外层厚度约 $2.1 \mu m$, 且外层为纯 Li_2CO_3 成分。

3 种镁锂合金膜层的成分结构特征说明, 随着合金基体中 Li 含量的提高, 含 Li_2CO_3 的外层部分明显增厚, 并且外层部分中的 $Mg(OH)_2$ 成分也随之降低。当 Li 含量达 10% 以上时, Li_2CO_3 成为膜层外层的主要成分; 当 Li 含量达 14% 以上时, Li_2CO_3 在膜层外层形成化学连续的保护层。因此, 在低温等离子体这种全新表面处理技术中, 合金基体中含 Li 量越高 (即基体耐蚀性越差), 所形成的 Li_2CO_3 保护层越厚越致密。

2.3 不同 Li 含量镁锂合金碳酸锂膜层的阻抗谱分析

为研究分析膜层的腐蚀行为, 将不同 Li 含量镁锂合金基体和膜层在 $0.6 mol/L NaCl$ 溶液中浸泡 10 min, 待开路电位稳定后进行 EIS 测试, 所得结果用 Zsimpwin 软件进行拟合和分析。图 7a 是 3 种镁锂合金基体以及 LA43 和 LA103 合金膜层的 Nyquist 曲线,

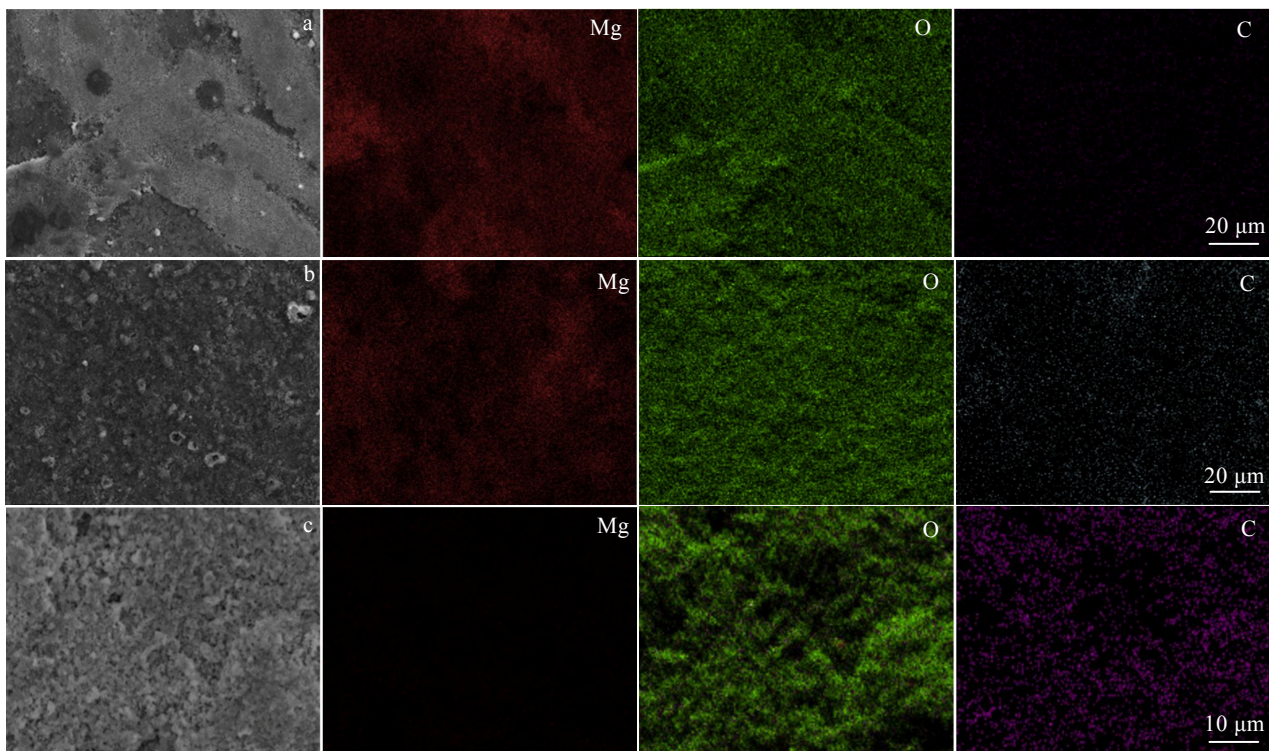


图 5 不同 Li 含量镁锂合金改性膜层的 EDS 元素面扫结果

Fig.5 EDS element mappings of the carbonate coating on Mg-Li alloys with different Li contents: (a) LA43, (b) LA103, and (c) LAZ141

图 7b 是 LAZ141 合金碳酸锂膜层的 Nyquist 曲线, 图中的分散点为不同样品的测试数据, 实线为采用图 8 所示的等效电路图拟合后的曲线。在 Nyquist 曲线中, LA43、LA103 和 LAZ141 合金基体都在低频区显示了明显的电感现象。这种镁合金的低频电感特征通常被认为是由表面所吸附的 Mg^{+}_{ads} (腐蚀产物) 所引起的^[22], 该现象说明合金表面发生了严重的点蚀^[23-25]。LA43 合金膜层的 Nyquist 曲线阻抗弧虽然略大于 LA43 基体的 Nyquist 曲线阻抗弧, 但低频区出现了与基体基本一样的电感信号, 这意味着该膜层并没有为基体提供良好的保护。相比而言, LA103 合金膜层的 Nyquist 曲线电感信号相比 LA103 基体明显减弱; LAZ141 合金膜层 Nyquist 曲线的电感信号相比于 LAZ141 基体完全消失。同时, 两者膜层的阻抗都出现大幅度提高, 说明该 LA103 和 LAZ141 合金膜层能够有效保护基体。

图 8a 的等效电路用于拟合镁锂合金基体及 LA43 和 LA103 合金膜层的阻抗谱数据; 而图 8b 则用于拟合 LAZ141 合金膜层的阻抗谱数据。在等效电路中, R_s 代表溶液电阻, CPE1 代表膜层电容, R_f 代表膜层电阻 (对于合金基体而言, R_f 代表合金在溶液中产生的氢氧化物膜), CPE2 是代表双电层电容的常相角元

件, R_{ct} 代表电荷转移电阻, L 和 R_L 分别代表电感及感抗。表 3 所示为图 8 中各元件的拟合数值统计结果。对于 LA43 合金而言, 碳酸锂膜层阻值 R_f 并没有明显提高, 说明该膜层对基体基本没有保护性。对于 LA103 合金而言, 膜层的阻值比基体有了明显提高, 同时也出现了电感 L 的明显降低, 且 R_f 值提高了至少 2 个数量级。而对于 LAZ141 合金, 膜层的 R_f 值比基体的 R_f 值提高了至少 4 个数量级, 并且电感 L 也完全消失。以上结果说明致密且耐蚀的碳酸锂膜层能够有效隔绝合金基体与溶液接触, 从而有效降低 Mg^{2+} 的反应和吸附, 进而导致电感的削弱乃至消失^[26-27]。

2.4 不同 Li 含量镁锂合金碳酸锂膜层的长期耐蚀性

为了表征不同 Li 含量镁锂合金碳酸锂膜层的长期耐蚀性, 对 3 种镁锂合金基体及其碳酸锂膜层进行了 110 h 的析氢测试 (0.6 mol/L NaCl, 25 °C), 结果如图 9 所示。3 种镁锂合金基体析氢量分别为 16.8、63.4 和 128 mL, 说明随着 Li 含量的提高, 镁锂合金耐蚀性急速降低^[28-29], 这与图 7 中 LA43、LA103 和 LAZ141 合金的电感 L 依次增加现象相吻合。相比而言, LA43 合金膜层、LA103 合金膜层和 LAZ141 合金膜层析氢量分别为 14.3、18.9 和 2.3 mL。

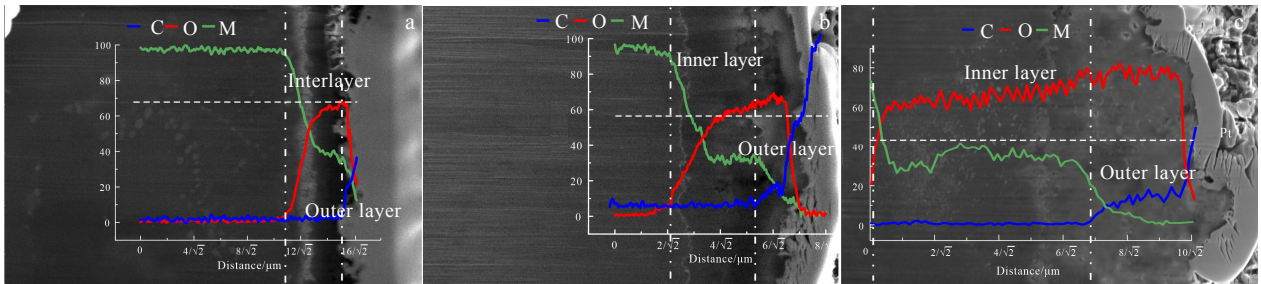


图 6 不同 Li 含量镁锂合金膜层截面及沿虚线的 EDS 线扫描

Fig.6 Cross-sectional coatings on Mg-Li alloys with different Li contents and EDS element line scanning along the dotted line: (a) LA43, (b) LA103, and (c) LAZ141

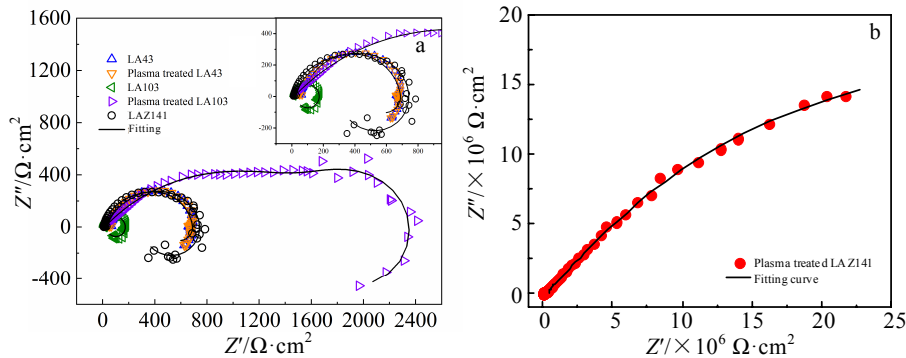


图 7 不同 Li 含量镁锂合金基体及膜层的 EIS 测试结果

Fig.7 Nyquist plots for Mg-Li alloys and the carbonate coating on LA43 and LA103 alloys, the inset is the local magnification (a); Nyquist plot for the carbonate coating on LAZ141 alloy (b)

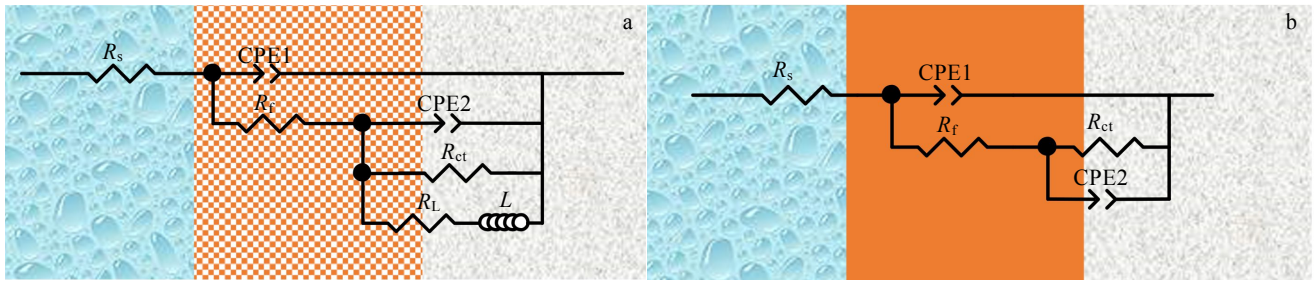


图 8 用于不同样品拟合的等效电路图

Fig.8 Equivalent circuit for Mg-Li alloys and the carbonate coating on LA43 and LA103 alloys (a); equivalent circuit for the carbonate coating on LAZ141 alloy (b)

表 3 不同 Mg-Li 合金样品的阻抗谱拟合结果

Table 3 EIS fitting results of Mg-Li alloy samples

Sample	$R_s / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$\text{CPE1} / \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{s}^{-n} \cdot \text{cm}^{-2}$	n_1	$R_f / \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$\text{CPE2} / \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{s}^{-n} \cdot \text{cm}^{-2}$	n_2	$R_{ct} / \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$L / \text{H} \cdot \text{cm}^2$	$R_L / \Omega \cdot \text{cm}^2$
LA43	16.9	6.4	0.91	0.011	8.8	0.9	0.042	462.5	403.2
Coated LA43	17.1	2.3	0.89	0.017	3.6	0.91	0.054	388.3	207.7
LA103	13.8	25.7	0.91	0.0072	84.4	0.89	0.013	1058.2	144.1
Coated LA103	14.7	39.4	0.88	1.76	36.8	0.91	0.71	511.5	1495
LAZ141	14.23	24.1	0.91	0.013	125.2	0.89	0.047	1425.2	449.8
Coated LAZ141	21.6	0.98	0.96	270	15	0.88	35	-	-

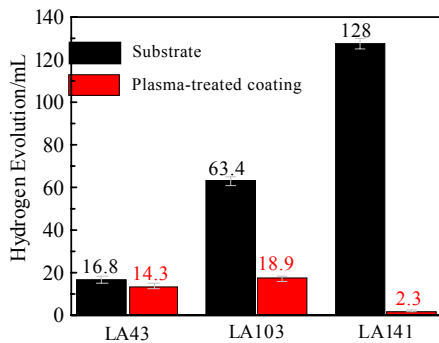


图 9 不同 Li 含量镁锂合金基体及膜层在 0.6 mol/L 氯化钠溶液中浸泡 110 h 后的析氢结果

Fig.9 Hydrogen evolution results of Mg-Li alloys with different Li contents before and after plasma treatment after immersion in 0.6 mol/L NaCl solution for 110 h

当 Li 含量 10% 时,与基体相比析氢速率降低了约 70%;当 Li 含量 14% 时,与基体相比析氢速率降低了约 98%;因此, LA43 合金膜层虽然具有微米级厚度,但膜层主要由疏松多孔的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 构成,因此该膜层对基体的保护效果几近于无。而 LA103 合金膜层中 Li_2CO_3 成分明显更多且厚度更厚,因此该膜层能够为基体提供较好的保护性。然而,其外层部分仍存在少量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,这些 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 薄弱区域容易造成 Cl^- 的吸附和反应,进而形成局部腐蚀。LAZ141 合金膜层的

外层是一层致密的纯 Li_2CO_3 保护层,这层稳定耐蚀的保护层能够有效保护基体免受腐蚀。因此, Li_2CO_3 成分是膜层提供保护性的关键,越厚越致密的 Li_2CO_3 保护层能够为基体提供更高的耐蚀性。

3 结 论

1) 通过对不同 Li 含量镁锂合金经低温等离子体处理后形成的碳酸锂膜层进行成分与结构分析发现,膜层的层状结构特征不依赖于 Li 含量。无论是低锂含量还是高锂含量合金,低温等离子体处理后都会形成内层为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、外层含 Li_2CO_3 的层状结构膜层。

2) 0.6 mol/L 氯化钠溶液中的电化学实验和浸泡析氢测试结果表明,膜层中 Li_2CO_3 成分的含量决定了合金碳酸锂膜层的耐蚀性。当含量达到 10% 时,低温等离子体处理能够在改性膜层中形成 Li_2CO_3 为主要成分的保护层,与基体相比,阻抗提高 2 个数量级以上同时析氢速率降低了约 70%;当含量达到 14% 时,低温等离子体处理能够在改性膜层中形成连续的纯 Li_2CO_3 保护层,与基体相比,阻抗提高 4 个数量级以上同时析氢速率降低了约 98%。

3) 随着 Li 含量的增加,镁锂合金的晶体结构存在 hcp 向 bcc 转变,但未见膜层结构与基体晶体结构之间的关系,表明该原位生长的表面防护工艺具有较广的适用性,能够用于目前商业 9Li、10Li 镁合金的表面处理。

参考文献 References

- [1] Wu R, Qu Z, Zhang M. *Reviews on Advanced Materials Science*[J], 2010, 24(1-2): 35
- [2] Wu R, Yan Y, Wang G *et al. International Materials Reviews*[J], 2015, 60 (2): 65
- [3] Joost W J, Krajewsk P E. *Scripta Materialia*[J], 2017, 128: 107
- [4] Estrin Y, Nene S S, Kashyap B P *et al. Materials Letters*[J], 2016, 173: 252
- [5] Xu D K, Han E H. *Scripta Materialia*[J], 2014, 71: 21
- [6] Li C Q, Xu D K, Chen X B *et al. Electrochimica Acta*[J], 2018, 260: 55
- [7] Li Y C, Ren Y, Zhou G S. *Corrosion*[J], 2019, 75 (4): 335
- [8] Jian S Y, Yang C Y, Chang J K. *Applied Surface Science*[J], 2020, 510: 145 385
- [9] Liang S Y, Ren W W, Lin W X *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(8): 2830
- [10] Asl V Z, Chini S F, Zhao J M *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2021, 426: 127 764
- [11] Zhang C L, Zhang F, Song L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 728: 815
- [12] Shen G Z, Zhang L Y, Gu Z W *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2022, 437: 128 354
- [13] Hu R G, Zhang S, Bu J F *et al. Progress in Organic Coatings*[J], 2012, 73(2-3): 129
- [14] Xu W, Birbili N, Sha G *et al. Nature Materials*[J], 2015, 14(12): 1229
- [15] Wang Y C, Liu B Y, Zhao X L *et al. Nature Communications*[J], 2018, 9: 4058
- [16] Feng B, An H, Tan E. *Energy & Fuels*[J], 2007, 21(2): 426
- [17] Li Y C, Kang Z W, Zhang X K *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2022, 439: 128 418
- [18] Lv Y Z, Bao L L, Meng F *et al. Ionics*[J], 2018, 24(6): 1715
- [19] Lin M C, Tsai C Y, Uan J Y. *Corrosion Science*[J], 2009, 51(10): 2463
- [20] Cui L Y, Gao S D, Li P P *et al. Corrosion Science*[J], 2017, 118: 84
- [21] Shi Z M, Atrens A. *Corrosion Science*[J], 2011, 53(1): 226
- [22] Shao Y W, Huang H, Zhang T *et al. Corrosion Science*[J], 2009, 51 (12): 2906
- [23] Song G, Atrens A, John D S *et al. Corrosion Science*[J], 1997, 39(10-11): 1981
- [24] Baril G, Galicia G, Deslouis C *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2007, 154(2): C108
- [25] Galicia G, Pebere N, Tribollet B *et al. Corrosion Science*[J], 2009, 51(8): 1789
- [26] Dou B J, Wang Y Q, Zhang T *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2016, 163(14): C917
- [27] Duan G Q, Yang L X, Liao S J *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 135: 197
- [28] Cui L Y, Sun L, Zeng R C *et al. Science China Materials*[J], 2018, 61(4): 607
- [29] He M F, Wang H, Zhou K G *et al. Journal of Materials Science*[J], 2018, 53(14): 9928

Effect of Li Content on Corrosion Resistance of Lithium Carbonate Coating on Mg-Li Alloys

Zhou Fan¹, Li Yuchen^{1,2}, Kang Zhenwei¹, Shen Jun¹, Ren Ying¹, Zhou Genshu¹

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. Western Metal Material Co., Ltd, Xi'an 710201, China)

Abstract: An eco-friendly and high corrosion-resistant lithium carbonate coating was fabricated on LAZ141 alloy by low temperature plasma. To investigate the effect of Li content of alloy on the structure, composition and anticorrosive properties of the as-prepared coating, SEM, EDS, EIS and hydrogen evolution tests were adopted for characterization and analysis. The results show that the content of lithium carbonate in coatings is determined by Li content in alloys. A protective layer with high ratio of Li_2CO_3 can be formed in the coating when the Li content in alloy is beyond 10wt%. Hydrogen evolution and EIS results in 0.6 mol/L NaCl solution indicate that the protective layer can improve the resistance of coating by over two orders of magnitude and reduce the hydrogen evolution rate of substrate by about 70%.

Key words: Mg-Li alloy; low temperature plasma; corrosion resistance; lithium carbonate coating

Corresponding author: Zhou Genshu, Ph. D., Professor, State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, E-mail: zhougs@xjtu.edu.cn