

# 不同加压方式下镁合金微弧氧化膜结构及耐蚀性的变化规律

董海荣, 马颖, 郭惠霞, 王劲松, 郝远

(兰州理工大学 有色金属先进加工与再利用省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 在硅酸盐体系电解液中采用恒压、变压两种加压方式对 AZ91D 镁合金进行不同时间的微弧氧化处理, 研究膜层的厚度、表面形貌、物相组成及耐蚀性随时间的变化规律, 对膜层中微孔的大小、数量及表面孔隙率进行定量统计, 比较两加压方式下膜层的差异。结果表明: 两加压方式下, 膜层结构随时间的变化规律基本相同, 其变化幅度在变压方式下相对较大; 随着处理时间的增加, 膜层的厚度不断增大, 微孔数量不断减少, 较大微孔不断增多, 表面孔隙率不断增大, 而物相组成却不变; 恒压方式下膜层的耐蚀性不断增强, 变压方式下则先增大后减小; 与变压方式相比, 恒压方式下膜层生长前期的生长速率较大, 更有利于工业化生产。

**关键词:** 镁合金; 微弧氧化; 加压方式; 微观结构; 耐蚀性

**中图分类号:** TG174.451

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)06-1656-06

镁合金具有密度小、比刚度和比强度高优点, 广泛应用于航空、汽车、3C 产品等领域。但由于其表面易发生腐蚀, 严重制约了其应用, 因此必须对其进行表面防腐处理后才能使用。镁合金表面处理的方法很多, 其中微弧氧化技术能大幅度地提高镁合金的耐腐蚀性能, 同时该工艺比较环保, 因而促进了镁合金的广泛应用<sup>[1-4]</sup>。微弧氧化膜层中存在微孔的特点, 使得镁合金微弧氧化膜层的结构及其对膜层耐蚀性的影响受到较多学者的关注<sup>[5-8]</sup>。然而, 已有对膜层结构的研究多为对膜层微观形貌的定性分析, 而对膜层中微孔的大小、数量及孔隙率进行定量研究的较少<sup>[9-12]</sup>, 若能将微孔的大小、数量和孔隙率进行量化表征, 必将有助于深入地分析膜层耐蚀性变化的原因。

目前, 国内外学者主要采用恒压、变压、恒流等几种工艺对镁合金进行微弧氧化处理, 并对所得膜层的结构及耐蚀性能进行研究。然而, 将不同加压方式下膜层结构及耐蚀性的变化规律进行对比研究的则很少<sup>[13-16]</sup>。此外, 工业化生产中, 膜层的生长速率、耐

蚀性能等是需要重点考虑的问题, 因此, 应予以综合考虑。基于此, 本实验以工业中广泛应用的 AZ91D 镁合金为基体, 采用恒压、变压两种不同的加压方式对基体进行不同时间的微弧氧化处理, 研究膜层结构的变化规律, 特别是膜层中微孔的大小、数量和孔隙率的定量变化, 分析膜层耐蚀性的变化规律及原因, 比较 2 种加压方式下膜层的差异。

## 1 实验

实验所用 AZ91D 镁合金的成分(质量分数)如表 1 所示。镁合金锭通过机械加工制成圆片试样, 试样的尺寸为  $\phi 28 \text{ mm} \times 11 \text{ mm}$ 。微弧氧化处理前, 对试样表面进行一定的预处理: 首先用 400# 的砂纸对试样表面进行打磨, 去除机械加工时形成的氧化皮, 随后用水冲洗, 最后用热风吹干。试样与铝丝的一端相连, 连接处用高分子液体密封胶覆盖, 铝丝的另一端固定在电源支架上, 试样作为阳极, 不锈钢片作为阴极。

表 1 AZ91D 镁合金名义化学成分

Table 1 Nominal chemical compositions of AZ91D magnesium alloy ( $\omega/\%$ )

Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
8.3~9.7	0.35~1.0	0.17%~0.27	$\leq 0.05$	$\leq 0.025$	$\leq 0.001$	$\leq 0.004$	Bal.

收稿日期: 2016-05-29

基金项目: 甘肃省创新研究群体计划(1111RJDA011)

作者简介: 董海荣, 男, 1984 年生, 博士生, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2976688, E-mail: donghairong@163.com

实验采用自制的双极性脉冲电源,并在硅酸盐体系电解液中进行,电解液的组成为硅酸钠、氟化钾及氢氧化钠,电解液温度保持在 $20\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。分别在恒压、变压两种电压加载方式下对试样进行微弧氧化处理,处理时间分别为10、30、50、70 min。2种加压方式分别命名为恒压 $P_1$ 和变压 $P_2$ 模式,不同处理时间对应的工作电压如图1所示。

膜层的厚度用TT260型涡流测厚仪进行测量,膜层的表面形貌采用JSM-5600LV型扫描电子显微镜(SEM)进行表征。在所得的SEM照片上用Image J软件对膜层表面微孔的大小、数量及表面孔隙率进行统计分析。膜层物相采用日本理学D/MAX-2400型X射线衍射仪(XRD)进行检测,扫描角度为 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ ;扫描速度为 $8^{\circ}/\text{min}$ ,检测时采用铜靶。

膜层的耐蚀性采用三电极体系进行检测,试样作为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,铂电极作为辅助电极。将试样表面裸露出面积为 $1\text{ cm}^2$ 的区域并浸入质量分数为3.5%的氯化钠溶液中,浸泡30 min后,采用CHI660C型电化学工作站检测试样的动电位极化曲线。恒压、变压两方式下扫描电位的范围分别为 $-1.55\sim -1.3\text{ V}$ 、 $-1.5\sim -1.0\text{ V}$ ,扫描速率均为 $0.005\text{ V/s}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜层厚度及生长速率

图2为恒压、变压两方式下不同处理时间膜层的厚度及生长速率。从图2a中可以看出,随处理时间增加,两方式下膜层厚度均不断增大,且增大幅度不断减小。相同处理时间比较,恒压方式下膜层厚度较大,

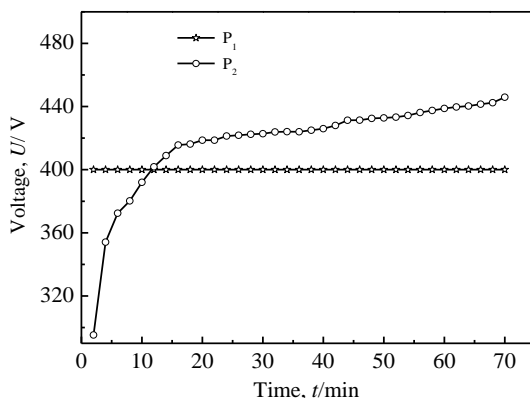


图1 2种加压方式下不同处理时间对应的工作电压

Fig.1 Applied voltages corresponding to different treatment time under two power loading processes

10 min时恒压方式下膜层厚度已达 $23\text{ }\mu\text{m}$ ,而变压方式下仅为 $10.7\text{ }\mu\text{m}$ ,直到处理时间为50 min时,其厚度才与恒压方式下接近( $24.2\text{ }\mu\text{m}$ )。从图2b中可以看出,随着处理时间的增加,两方式下膜层生长速率均不断降低。相同处理时间比较,也存在一定的差异,10 min时,差异较大,其中恒压方式下明显要大;30 min时差异明显减小,50 min后基本相同。

两加压方式比较,微弧氧化时,恒压方式下工作电压很快增加到400 V。而变压方式下工作电压逐渐增大,其值相对较低,故击穿时产生的能量较少,从而使得成膜反应以较小的速率进行,因此,10 min时其膜层生长速率明显较小。随着膜层厚度的增大,一方面,参与成膜反应的物质穿过已有膜层到达反应位置的难度增加。另一方面,再次击穿所需电压不断增大,而恒压方式下工作电压保持不变,变压方式下,尽管工作电压不断增大,但其增幅必须控制在一定的范围内,若增幅过大,击穿过程将十分剧烈,出现所谓的“烧蚀”现象,对膜层有较大的破坏作用,故其增幅较小。由此可知,两方式下工作电压的增幅均小于再次击穿所需电压的增幅,从而使得试样表面某些区域不再发生击穿,故击穿的数量均不断减小,而击穿数量的减少表明反应物质借以传输的通道数量减少。因此,两方式下成膜反应的速率均不断降低,膜层的生长速率均不断减小,但减小幅度变压方式下相对较小。

### 2.2 膜层表面形貌及微孔变化

图3为两加压方式下不同处理时间膜层的表面微观形貌。从图3可以看出,随着处理时间的增加,两方式下膜层表面微孔均呈不断变大的趋势,但变化幅度明显不同。相同处理时间比较,两方式下膜层表面微孔也明显不同。微孔具体的变化及差异如图4所示。

图4为两加压方式下不同处理时间膜层表面微孔数量的统计结果。从图4a可以看出,随着处理时间的增加,两方式下微孔的数量均不断减少,其减少幅度变压方式下较大。相同处理时间比较,10、30 min时变压方式下微孔数量较多,50 min后,则恒压方式下较多。从图4b可以看出,随着处理时间增加,两方式下较大微孔( $>5\text{ }\mu\text{m}$ )的数量均不断增大,其增大幅度同样为变压方式下较大。相同处理时间比较,10、30 min时,恒压方式下较大微孔数量较多,50 min后,则变压方式下较多。

图5为两加压方式下不同处理时间膜层的表面孔隙率。从中可以看出,随着处理时间的增加,两方式下膜层的表面孔隙率均不断增大,变压方式下表面孔隙率从9.64%不断增大到12.91%,而恒压方式下仅在

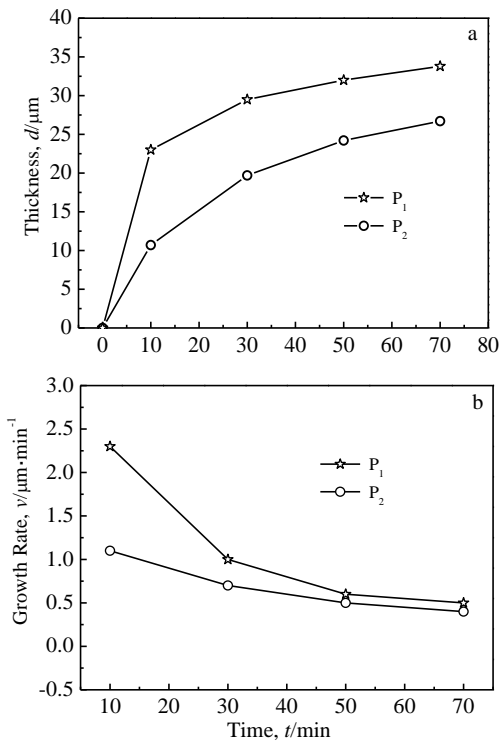


图 2 2 种加压方式下不同处理时间膜层的厚度及生长速率  
Fig.2 Thickness (a) and growth rate (b) of coatings at different treatment time under two power loading processes

11.15%~12.51%范围内变化, 变化幅度较小。相同处理时间比较, 10、30 min 时, 恒压方式下表面孔隙率较大, 50 min 后, 则变压方式下较大。

2.3 膜层物相组成

图 6 为两加压方式下不同微弧氧化处理时间膜层的 XRD 图谱。从图 6 可以看出, AZ91D 镁合金在硅酸盐体系电解液中进行微弧氧化处理, 两方式下不同处理时间所得膜层均主要由 MgO、MgF<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 和 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 4 种物相构成。结合电解液组成分析, MgF<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 中的 F、Si 元素分别来自电解液中的氟化钾及硅酸钠。同时, 膜层的物相组成均不随处理时间的变化而改变。此外, Mg 及 Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 来自 AZ91D 合金基体。

2.4 膜层耐蚀性

表 2 为两加压方式下不同处理时间由膜层 Tafel 曲线得到的腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ )、腐蚀电流密度 ( $I_{\text{corr}}$ ) 及极化电阻 ( $R_p$ )。可以看出, 随着处理时间的增加, 膜层的  $E_{\text{corr}}$ 、 $I_{\text{corr}}$  和  $R_p$  不断变化, 表明膜层的耐蚀性不断变化。从图 7 中  $I_{\text{corr}}$  的变化规律可知, 恒压方式下,  $I_{\text{corr}}$  不断减小, 表明膜层的耐蚀性不断增大, 而变压方式下,  $I_{\text{corr}}$  先减小后增大, 表明膜层的耐蚀性先增大后减小。

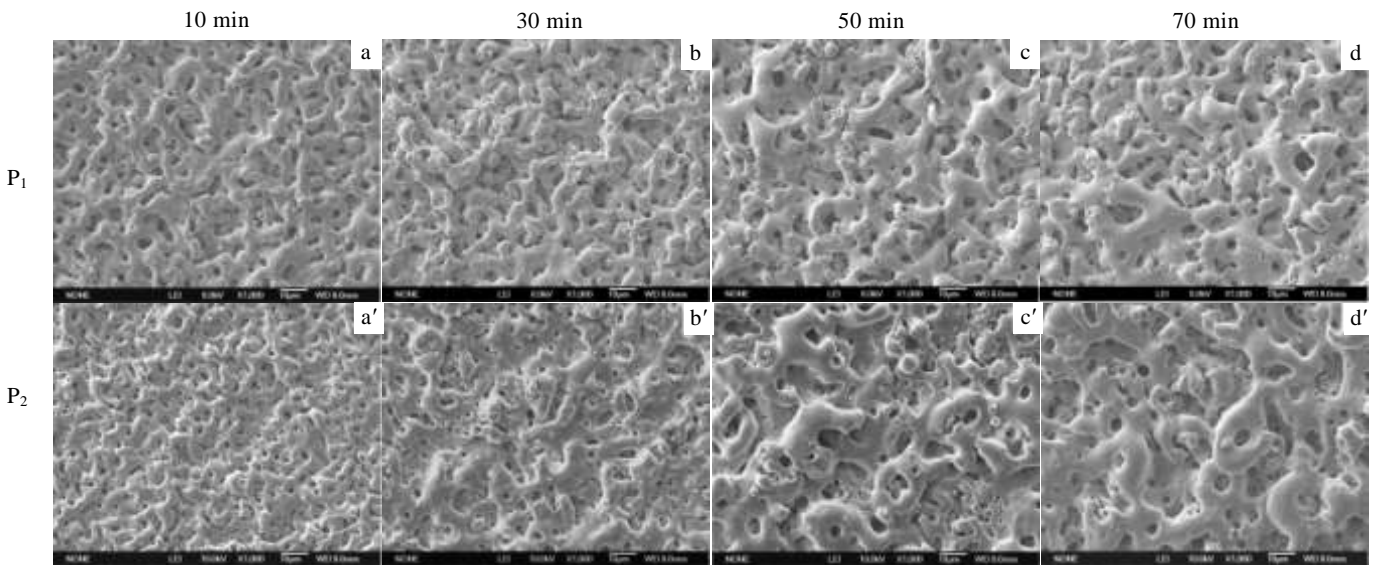


图 3 2 种加压方式下不同处理时间膜层的表面形貌  
Fig.3 Surface morphologies of coatings at different treatment time under tow power loading processes

镁合金微弧氧化膜层的耐蚀性主要受膜层的厚度、微观结构及表面缺陷等因素的影响, 其中微观结构主要体现为微孔数量及表面孔隙率, 而表面缺陷主要指较大的微孔及微裂纹。对本研究中的膜层而言, 膜层的物相组成不随处理时间的变化而改变 (图 6),

微裂纹也很少 (图 3), 因此, 膜层的耐蚀性主要受膜层的厚度、微孔数量、表面孔隙及较大微孔等因素的影响。变压方式下, 10 min 时, 膜层厚度很小 (图 2a), 腐蚀介质很容易穿透膜层而腐蚀基体, 故与其他处理时间相比,  $I_{\text{corr}}$  最大, 膜层的耐蚀性较差。30 min 时,

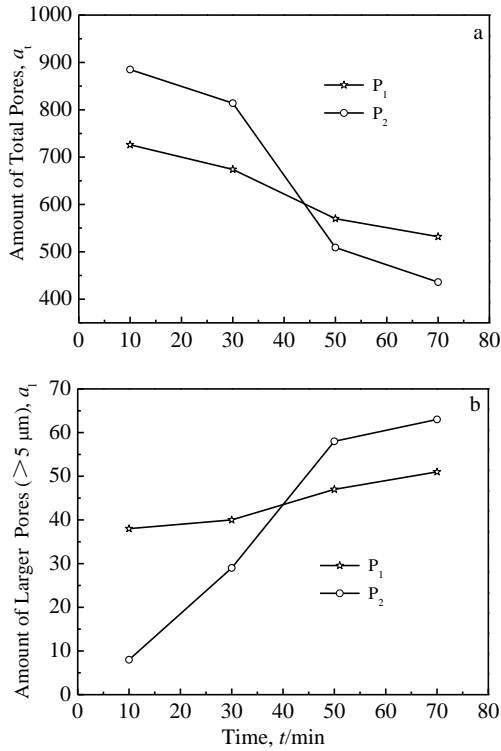


图 4 2 种加压方式下不同处理时间膜层表面所有微孔及较大微孔的数量

Fig.4 Amount of total (a) and lager (b) pores on surface of coatings at different treatment time under two powder loading processes

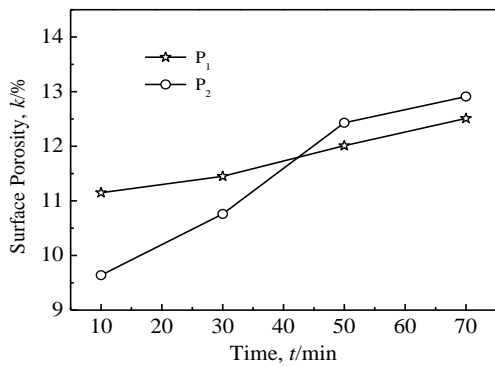


图 5 2 种加压方式下不同处理时间膜层的表面孔隙率

Fig.5 Surface porosity of coatings at different treatment time under two power loading processes

膜层表面孔隙率及较大微孔的数量均有所增大, 但微孔数量减少, 膜层厚度明显增加, 腐蚀介质穿透膜层的难度增大, 故  $I_{corr}$  急剧降低, 膜层的耐蚀性显著提

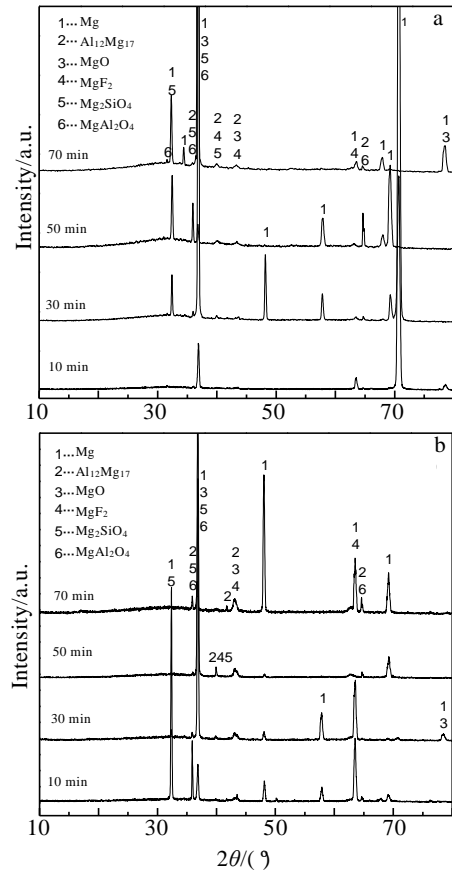


图 6 2 种加压方式下不同处理时间膜层的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of coatings in  $P_1$  process (a) and  $P_2$  process (b) at different treatment time

高。50 min 后, 膜层的厚度继续增大, 但表面孔隙率、较大微孔的数量均显著地增加, 使得腐蚀介质穿透膜层的难度降低, 故  $I_{corr}$  开始增大, 膜层的耐蚀性开始降低。而恒压方式下, 微孔数量、表面孔隙率及较大微孔数量等随处理时间的变化较小, 使得膜层的厚度成为决定耐蚀性的主要因素。随着膜层厚度的增加, 腐蚀介质穿透膜层的难度不断增大, 故  $I_{corr}$  不断降低, 膜层的耐蚀性不断增大。

在实际生产应用中, 往往需要将生产效率和性能要求统筹来考量。借此研究结果, 不妨选取恒压下的 10 min 试样和变压下的 50 min 试样做一比较。两试样膜层的厚度基本相同, 分别为 23 和 24.2  $\mu\text{m}$ , 但从表 2 可知, 两膜层的腐蚀电流密度  $I_{corr}$  却处在同一数量级且差别很小, 说明两膜层耐蚀性的差异很小。然而, 对比两膜层的平均生长速率, 前者的 (2.3  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) 约为后者的 (0.5  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) 5 倍 (图 2b), 即两膜

表 2 两加压方式下不同处理时间微弧氧化膜层的腐蚀电位、腐蚀电流密度及极化电阻

**Table 2 Corrosion potential ( $E_{corr}$ ), current density ( $I_{corr}$ ) and linear polarization resistance ( $R_p$ ) of MAO coatings at different treatment time under two power loading processes**

Process	t/min	$E_{corr}/V$	$I_{corr}/A \cdot cm^{-2}$	$R_p/\Omega \cdot cm^2$
P <sub>1</sub>	10	-1.45	$9.04 \times 10^{-8}$	$1.97 \times 10^5$
	30	-1.43	$3.16 \times 10^{-8}$	$1.82 \times 10^6$
	50	-1.40	$1.26 \times 10^{-8}$	$3.10 \times 10^6$
	70	-1.39	$1.08 \times 10^{-8}$	$3.26 \times 10^6$
P <sub>2</sub>	10	-1.26	$7.33 \times 10^{-7}$	$7.50 \times 10^4$
	30	-1.29	$2.23 \times 10^{-8}$	$3.06 \times 10^6$
	50	-1.24	$6.76 \times 10^{-8}$	$7.12 \times 10^5$
	70	-1.21	$1.40 \times 10^{-7}$	$2.01 \times 10^5$

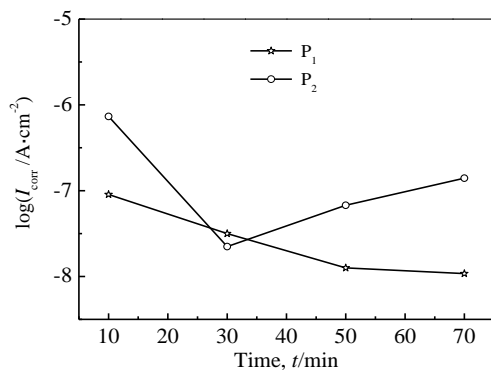


图 7 2 种加压方式下不同处理时间微弧氧化膜层的腐蚀电流密度

Fig.7 Corrosion current density of MAO coatings at different treatment time under two power loading processes

层生长速率的差异相当明显。换言之，在二者的耐蚀性相差无几的情形下，前者的生长时间缩短了 5 倍。因此，从工业生产角度考虑，恒压方式下膜层生长前期的生长速率较快，可显著提高生产效率，更有利于工业化生产。

### 3 结 论

1) 恒压、变压不同加压方式下，镁合金微弧氧化膜层结构随时间的变化规律基本相同，但变化幅度差异较大，而膜层耐蚀性的变化规律则明显不同。

2) 随着处理时间的增加，两加压方式下膜层的厚度不断增大，生长速率不断减少，微孔数量不断减少，较大微孔不断增多，表面孔隙率不断增大，其变化幅度在变压方式下明显较大，然而，膜层的物相组成却不变。

3) 随着处理时间的增加，恒压方式下膜层的耐蚀性不断增大，而变压方式下则先增大后减小。两加压方式比较，恒压方式下膜层生长前期的生长速率明显较大，更有利于工业化生产。

### 参考文献 References

[1] Du Yunhui(杜云慧), Zhang Peng(张 鹏), Wang Yujie(王玉洁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2410

[2] Srinivasan P B, Blawert C, Dietzel W. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 494(1-2): 401

[3] Yang Y, Wu H. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20 (S2): 688

[4] Cai J, Cao F, Chang L *et al. Applied Surface Science*[J], 2011, 257(8): 3804

[5] Chen Dongchu(陈东初), Li Wenfang(李文芳), Jie Jun(揭 军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 731

[6] Guo Xinghua(郭兴华), An Maozhong(安茂忠), Yang Peixia(杨培霞) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2009, 29(5): 44

[7] Dey A, Rani R U, Thota H K *et al. Ceramics International*[J], 2013, 39(3): 3313

[8] Veys-Renaux D, Barchiche C E, Rocca E. *Surface & Coatings Technology*[J], 2014, 251: 232

[9] 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

[10] Guo Quanzhong(郭泉忠), Zhang Wei(张 伟), Du Keqin(杜克勤) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2012, 32(6): 467

[11] Sreekanth D, Rameshbabu N, Venkateswarlu K. *Ceramics International*[J], 2012, 38(6): 4607

[12] Ma Ying(马 颖), Zhan Hua(詹 华), Ma Yuezhou(马跃洲) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(8): 1467

[13] Zhang X, Zhang Y, Chang L. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2012, 132 (2-3): 909

[14] Hussein R O, Northwood D O, Nie X. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 541: 41

[15] Durdu S, Usta M. *Applied Surface Science*[J], 2012, 261: 774

[16] Zhang Fan(张 帆), Zhang Xuhu(张绪虎), Shan Dayong(单大勇) *et al. Materials Science & Technology*(材料科学与工艺)[J], 2013, 21(4): 105

## Characteristics of Microstructure and Corrosion Resistance of Micro Arc Coatings on Magnesium Alloy Fabricated with Different Power Loading Processes

Dong Hairong, Ma Ying, Guo Huixia, Wang Jinsong, Hao Yuan

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

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** AZ91D magnesium alloys were treated for different time by micro arc oxidation (MAO) in silicate-containing electrolyte. Two types of power loading processes, P<sub>1</sub> mode (constant voltage) and P<sub>2</sub> mode (variable voltage), were used to prepare the coatings. Variations of the thickness, surface morphology, phase composition and corrosion resistance of the coatings with treatment time were investigated and the size and amount of the micro pores on coating surface and the surface porosity were studied quantitatively. The results show that the coatings obtained under these two power loading processes have similar evolution patterns in characteristics of microstructure, the extent of which is larger in P<sub>2</sub> mode. With prolonging treatment time, the thickness of the coatings is enlarged, with the total micro pores decreasing and the bigger ones increasing in amount, and the surface porosity of the coatings increases. However, the phase composition of the coatings has no change. The corrosion resistance of the coatings increases continually under P<sub>1</sub> mode but it firstly increases and then decreases under P<sub>2</sub> mode with treatment time. Comparing these two processes, the P<sub>1</sub> mode has an advantage in industrial applications because the MAO coating can grow in a larger rate at the early stage.

**Key word:** magnesium alloy; micro arc oxidation; power loading process; 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.cn