

## 终止电压对 MB8 镁合金微弧氧化膜耐蚀性的影响

赵晴, 章志友, 陈宁

(南昌航空工业学院, 江西 南昌 330063)

**[摘要]** 采用 SEM、XRD、动电位极化曲线及电化学阻抗等测试方法, 研究了 MB8 镁合金微弧氧化过程中不同终止电压下获得的陶瓷膜层的耐蚀性能。结果表明: 终止电压越高, 膜层越厚; 微火花阶段, 膜层表面均匀、结晶细致, 腐蚀电流密度较小, 阻抗较大; 弧放电阶段, 膜层孔径变大, 陶瓷层内显微缺陷增多, 腐蚀电流密度增大, 阻抗减小。由此得出结论: 膜层耐蚀性能由膜层厚度与终止电压共同决定, 微火花放电末期膜层的耐蚀性能优于弧放电阶段的耐蚀性能。

**[关键词]** 微弧氧化; 镁合金; 耐蚀性; 终止电压

**[中图分类号]** TG174.45

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)04-0004-03

### Effect of Final Voltage on Corrosion Resistance of MB8 Mg Alloys by Micro-arc Oxidation

ZHAO Qing, ZHANG Zhi-you, CHEN Ning

(Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330063, China)

**[Abstract]** With scanning electron microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD), potentiodynamism polarization curves, electron microscopy impedance spectroscopy (EIS), corrosion resistance of membrane produced at different final voltage on MB8 magnesium alloy substrates by micro-arc oxidation (MAO) technique had been investigated. The results show: the higher the final voltage, the thicker the membrane; micro sparking oxide coating exhibits better performance of compact, homogeneous and high resistance comparing with arc-oxide coatings in which pore diameter augment and micro-defect multiply of ceramic coatings. Thereby comes to the conclusion that the membrane level erosion co-determines with membrane thickness and final voltage, the erosion of membrane at micro spark discharge last stage excels than arc discharge membrane.

**[Key words]** Micro-arc oxidation; Magnesium alloy; Corrosion resistance; Final voltage

## 0 引言

镁合金以其比强度高、比刚度高、减震性好、电磁屏蔽和抗辐射能力强、易切削加工、易回收等一系列优点, 在同其它轻质材料的竞争中已取得明显优势<sup>[1-2]</sup>。由于镁合金多为密排六方结构, 传统上被视为一种难于塑性变形、压力加工性能差的金属材料。而大多数镁合金又具有较好的铸造性能, 因此目前的镁合金产品用于铸件, 特别是压铸件居多。与铸造镁合金相比, 变形镁合金具有更高的强度、更好的塑性和更多样化的规格, 在汽车、电子、电器、航空、航天等领域有着十分广阔的前景<sup>[3]</sup>。因为镁合金的化学性质活泼, 在使用中极易被腐蚀, 所以对其表面的防护相当重要, 长期以来人们从化学及电化学等方面对镁合金表面进行防护研究<sup>[4]</sup>。

微弧氧化技术是近年来公认的最有前途的镁合金表面处理

方法。这种方法采用电化学氧化处理结合溶液中高电压下的火花放电处理, 通过高压下的火花放电处理, 利用微弧区瞬间高温烧结作用直接在金属表面原位生长陶瓷膜。该陶瓷膜结构致密, 并与基体完全冶金结合, 使金属的耐磨性、耐蚀性、机械强度以及电绝缘性都得到了很大的提高<sup>[5-7]</sup>。本文以碱性硅酸盐溶液为氧化液对 MB8 镁合金进行微弧氧化处理, 利用扫描电镜、X射线衍射、动电位极化曲线及电化学阻抗方法, 研究在不同氧化终止电压下获得的膜层的表面形貌结构、相组成、腐蚀电流密度及阻抗的变化规律, 以分析终止电压对膜层耐蚀性的影响。

## 1 试验方法

### 1.1 试样制备

试验材料为 MB8 镁合金, 线切割成 10mm × 10mm × 2mm 和 30mm × 50mm × 2mm 两种尺寸。其中 10mm × 10mm × 2mm 试样作为电极, 采用环氧树脂填封, 暴露工作面积为 10mm × 10mm, 然后用水砂纸逐级打磨至 1200#, 除油、蒸馏水清洗后冷风吹干, 置于干燥器中备用。电解液为碱性硅酸盐体系, 采用自制的微弧氧化电源, 溶液温度控制在 40 ~ 45℃, 电流密度恒定为

**[收稿日期]** 2007-03-15

**[基金项目]** 江西省自然科学基金(0450099)

**[作者简介]** 赵晴(1957-), 女, 重庆人, 教授, 硕士, 主要从事金属材料表面腐蚀与防护研究工作。

30mA/cm<sup>2</sup>。

### 1.2 测试方法

采用扫描电镜对膜层表面形貌进行分析,涡流测厚仪测膜层厚度。利用荷兰生产的 Autolab(型号 PGSTAT100)电化学工作站完成电化学试验,测试过程采用三电极体系,以镁合金试样为研究电极,饱和甘汞电极为参比电极,辅助电极为铂片(面积1cm<sup>2</sup>)。腐蚀介质为  $w(\text{NaCl}) = 3.5\%$  的水溶液,测试前在开路电压下稳定一段时间,使其电压在 0 ~ 5mV 范围波动,以保证测试体系处于稳定状态。极化曲线扫描参数:初始电位 -2.0 V,终止电位 -1.0V,扫描速度 10mV/s。EIS 测试正弦激励信号为 10mV,频率范围为 100kHz ~ 10mHz,数据拟合采用 Autolab 分析软件。

## 2 结果与讨论

### 2.1 终止电压与膜层厚度的关系

图1为微弧氧化膜层厚度随电压变化的曲线,从图中可以看出膜层厚度随电压的升高呈现出不同的变化趋势。整个膜层生长过程可分为3个阶段:1)钝化膜生长阶段;2)微火花放电阶段;3)弧放电阶段。各阶段之间并没有绝对界限,主要根据试验现象及测试结果进行判断。电压在 0 ~ 40V 范围内属于钝化膜生长阶段,此阶段持续时间非常短,大约 1s,生成的钝化膜厚度大致为 1 $\mu\text{m}$ ;微火花放电阶段电压范围为 40 ~ 66V,其最终膜层厚度在 13 ~ 15 $\mu\text{m}$  之间;弧放电阶段可通过火花大小、火花停留时间及膜层表面形貌来判断,其放电电压在 67 ~ 74V 之间,膜层厚度呈直线增加,最终可达 60 $\mu\text{m}$ ,但膜层表面比较粗糙。由于第一阶段生成的钝化膜非常薄,对基体镁合金几乎无保护作用,对此阶段不做讨论。本文主要讨论微火花放电阶段末期与弧放电阶段中期膜层耐蚀性的对比。

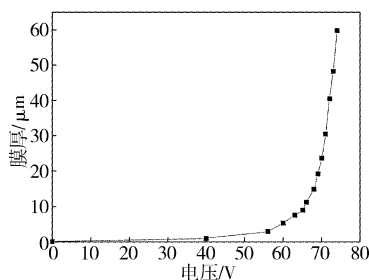


图1 微弧氧化膜厚度随氧化电压的变化  
Figure 1 Changes of the thickness of micro-arc oxidation coatings with the voltage

### 2.2 终止电压对膜层表面形貌的影响

不同终止电压下获得的膜层不仅厚度不同,其膜层结构也各不相同。图2示出了典型的微火花放电阶段末期终止电压为 65V 和弧放电阶段中期终止电压为 69V 的氧化膜的表面形貌。图2a为微火花放电阶段的表面形貌,其膜层表面分布着大量相对均匀的放电微孔,数量多,尺寸小,孔径在 2 ~ 4 $\mu\text{m}$  之间,这些微孔为溶液与基体的反应通道。其成因可能是由于电压较低时,产生的火花较小,持续的时间较短,放电强度较低,因而微观上形成的陶瓷膜结合紧密,没有明显的裂纹。图2b为弧放电阶

段的典型氧化膜形貌,膜层表面分布着大小不一且分布不均的放电孔,最大孔可达 10 $\mu\text{m}$ ,周围有明显的熔融物留下来的痕迹,表面还产生明显的微裂纹。这可能是因为当氧化电压上升到 69V 时,火花放电加快,单个微放电的截面积变大,停留的时间延长,增加了放电强度,从而导致生成的熔融物大量堆积,由于熔融物外表面与电解液直接接触,冷却速度过大,而内部冷却速度相对较小,造成局部温度不均匀,使得陶瓷层产生内应力,从而造成裂纹。膜层孔径变大可能是由于电压上升时,火花放电强度逐渐增加,并在放电处停留的时间延长且产生持续击穿,因此,在该点处生成的熔融物增多,而未出现火花放电的区域变大,吸附的气泡也随之增多。由于放电时阳极表面温度非常高,膜层在瞬间呈熔融状态,致使不同部位的氧化膜逐渐粘结在一起时,将电极表面吸附的气泡包覆于膜内。当气泡溢出时,膜层的孔径自然变大。经上述分析,可认为随氧化电压的上升,膜层厚度迅速增加,但膜层显微缺陷明显增多,因此膜层耐蚀性应先上升后下降,从而可得出微火花放电末期获得的膜层的耐蚀性能要优于弧放电阶段获得的膜层的耐蚀性能。

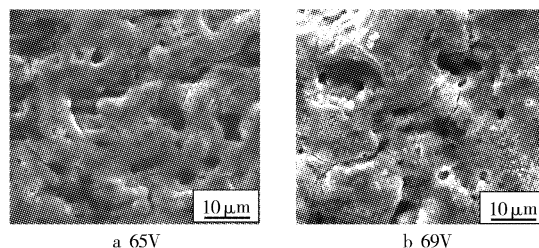


图2 不同电压下微弧氧化膜的表面形貌

Figure 2 Surface morphologies of MAO coatings formed at different voltage

### 2.3 膜层的相组成分析

不同氧化阶段获得的膜层相组成也有较大的差别。将对应图2中的2种氧化膜进行X射线衍射分析,如图3所示,结果表明:随着氧化电压的升高,晶态 MgO 的衍射峰强度逐渐增强,含量逐渐升高。据文献报道<sup>[8]</sup>,陶瓷氧化膜中的晶态 MgO 含量越少,膜层的耐蚀性越好。微弧氧化膜属于陶瓷膜性质,依据此观点,微火花放电氧化膜应该具有更好的耐蚀性,这一结论与表面形貌得出的结论一致。

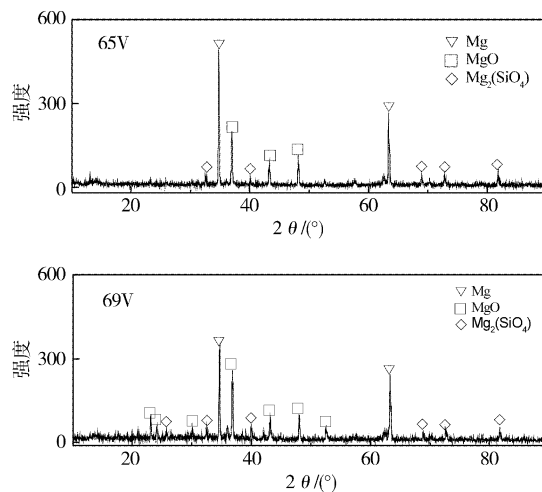


图3 不同电压下微弧氧化膜的X射线衍射图

Figure 3 XRD results of MAO coatings at different voltage

## 2.4 动电位极化曲线分析

图4为MB8镁合金试样经过微弧氧化处理后,在室温下于 $w(\text{NaCl})=3.5\%$ 的氯化钠溶液中测得的动电位极化曲线,其中曲线a为镁合金空白试样的极化曲线,曲线b为氧化终止电压为65V时试样的极化曲线,曲线c为氧化终止电压为69V时试样的极化曲线。表1为镁合金试样及微弧氧化处理试样的极化曲线的拟合数据,其中 $E_{\text{corr}}$ 为自腐蚀电位, $i_{\text{corr}}$ 为腐蚀电流密度, $b_a$ 、 $b_c$ 为阳、阴极塔菲尔斜率, $R_p$ 为极化电阻。

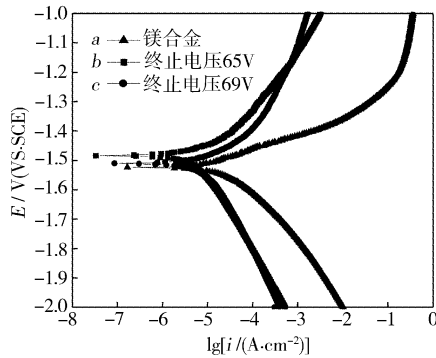


图4 不同电压下镁合金及微弧氧化试样在3.5%NaCl溶液中的动电位极化曲线

Figure 4 Polarization curves for MAO treated and untreated magnesium alloys in 3.5% NaCl solution at different voltage

表1 镁合金及微弧氧化试样的极化曲线拟合数据

Table 1 Results of polarization curves for MAO treated and untreated magnesium alloys

	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$b_c/\text{mV}$	$b_a/\text{mV}$	$R_p/\Omega$
镁合金	-1.524	15.40	46	71	190.8
终止电压65V	-1.483	1.485	49	139	1203
终止电压69V	-1.510	2.928	44	108	670.1

从表1可知,基体镁合金试样的自腐蚀电位为-1.524V;经过微弧氧化处理后,终止电压为65V时试样的自腐蚀电位为-1.483V,比终止电压为69V的试样的自腐蚀电位降低了27mV,比基体镁合金试样的自腐蚀电位降低了41mV。拟合结果表明:氧化终止电压为65V和69V试样的腐蚀电流密度分别为1.485、2.928 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,与MB8镁合金的腐蚀电流密度15.40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 相比,降低了大约1个数量级。尽管电压上升使膜层厚度增加,不利于侵蚀离子向膜层内部扩散,但是膜层孔径与氧化电压成正比关系,电压越大内部缺陷越多,膜层耐蚀性能下降。由于 $i_{\text{corr}}$ 与 $E_{\text{corr}}$ 的大小直接反应了材料在腐蚀介质中的耐蚀性能,因此,从腐蚀电流密度与自腐蚀电位方面来判断,微火花放电阶段氧化终止电压为65V时获得的膜层具有较好的耐蚀性能。

## 2.5 电化学阻抗分析

图5为不同终止电压下试样的典型电化学阻抗谱。从图中可以看出,不同终止电压下获得的氧化膜的电化学阻抗谱都是由高频区的容抗弧和低频区的感抗弧所组成;随着氧化电压的升高,高频区代表膜层性质的容抗弧直径变小,低频区的感抗弧半径也减小。表2为氧化膜阻抗拟合数据,从表中可以看出膜层在微火花放电阶段的膜层阻抗为7470 $\Omega$ ,较弧放电阶段的阻抗大2910 $\Omega$ 。阻抗的大小直接反映膜层耐蚀性能的好坏,因此,为得到性能良好的膜层,氧化电压应控制在微火花放电阶段,该

阶段获得的膜层具有较高的阻抗。

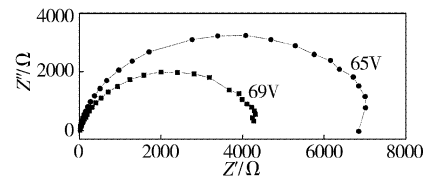


图5 不同电压下微弧氧化膜在3.5%NaCl溶液中的交流阻抗图

Figure 5 Impedance diagrams in 3.5% NaCl solution for ceramic coatings under different voltage

表2 不同电压下微弧氧化膜交流阻抗拟合数据

Table 2 Impedance data of MAO treated and untreated magnesium alloys at different voltage

	厚度/ $\mu\text{m}$	$R_s/\Omega$	$R_p/\Omega$	$C/\mu\text{F}$	$n$
终止电压65V	11.2	7.47	7470	0.7904	0.9123
终止电压69V	18.9	6.31	4560	0.8973	0.8839

由于微弧氧化膜由外部疏松层和内部致密层构成,外膜层疏松多孔,溶液可直接渗透到致密层表面。低频区呈现出感抗弧,表明金属表面出现腐蚀孔,出现感抗弧可能是由于活性粒子在金属表面的不稳定吸附以及与生成不稳定的中间产物有关。

## 3 结论

- 1) 整个微弧氧化过程中,在不同终止电压下可获得3种不同性能的膜层:钝化膜、微火花氧化膜、弧火花氧化膜。
- 2) 氧化终止电压越高,膜层越厚,但孔径增大,显微缺陷增多;膜层耐蚀性能由膜层厚度与终止电压共同决定。
- 3) 在不同氧化阶段下,微火花放电后期所得膜层的腐蚀电流密度小于弧放电阶段所得膜层的腐蚀电流密度,膜层阻抗大于弧放电膜层阻抗。由于 $i_{\text{corr}}$ 与阻抗的大小直接反应了材料在腐蚀介质中的耐蚀性能,因此可得出结论:微火花放电阶段所得膜层的性能优于弧放电阶段所得膜层的性能。

### [参考文献]

- [1] 陈振华. 镁合金[M]. 北京:化学工业出版社,2004. 1-6
- [2] 刘正,张奎,曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用[M]. 北京:机械工业出版社,2002. 8-10
- [3] 陈振华. 变形镁合金[M]. 北京:化学工业出版社,2005. 1
- [4] 贺子凯,唐培松. 电流密度对微弧氧化膜层厚度和硬度的影响[J]. 表面技术, 2003, 32(3): 21-24
- [5] 查康,魏晓伟. 添加剂对镁合金微弧氧化的影响[J]. 表面技术, 2006, 35(4): 56-58
- [6] 闫凤英,石玉龙,周璇. 微弧氧化电解液配方改良的初步研究[J]. 电镀与涂饰,2004,22(1):5-7
- [7] 郭洪飞,安茂忠,徐莘,等. 电流密度对镁合金微弧氧化过程及氧化陶瓷层膜性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2005,34(10): 1554-1557
- [8] 蒋百灵,张淑芬,吴建国,等. 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及耐蚀性[J]. 中国有色金属学报,2002,12(3):454-457