Vol. 24 October No. 5 2011

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2011.05.008

### 电解液组分对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层耐蚀性的影响 \*

王淑艳,夏永平,陆正萍,彭赞瑜,胡 芮 (江苏科技大学 材料科学与工程学院,江苏镇江 212003)

**摘** 要:在含有  $Na_2SiO_3$ 、 $NaAlO_2$ 、 $Na_2B_4O_7$ 、NaOH、 $C_3H_8O_3$  及  $C_6H_5$   $Na_3O_7$  的硅铝复合电解液中,采用恒电流方式对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化处理。利用扫描电镜、膜层测厚仪、全浸泡试验和极化曲线等方法研究了陶瓷膜层的形貌特征、厚度以及耐蚀性能。结果表明,随着  $Na_2SiO_3$ 、 $NaAlO_2$ 、 $Na_2B_4O_7$ 、NaOH、 $C_3H_8O_3$  及  $C_6H_5$   $Na_3O_7$  含量的增加,微弧氧化陶瓷膜层的耐蚀性基本均呈现出先提高后降低的变化趋势;经正交试验优化后,当电解液中  $Na_2SiO_3$ 、 $NaAlO_2$ 、 $Na_2B_4O_7$ 、NaOH、 $C_3H_8O_3$  和  $C_6H_5$   $Na_3O_7$  的含量分别为 15 g/L、9 g/L、2 g/L、3 g/L、5 mL/L 及 7 g/L 时,膜层耐蚀性最好。经过微弧氧化处理后试样的腐蚀电流密度较镁合金基体降低了近 2 个多数量级,自腐蚀电位提高了近 73 mV,镁合金的耐蚀性能得到了显著提高。

关键词: AZ91D 镁合金; 微弧氧化; 电解液; 耐蚀性

中图分类号: TG174.451; TG146.22 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2011)05-0038-07

### Effects of Constitutes of Electrolyte on the Corrosion Resistance of the Coating Fabricated on AZ91D Magnesium Alloy

WANG Shu-yan, XIA Yong-ping, LU Zheng-ping, PENG Zan-yu, HU Rui (School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang Jiangsu 212003)

**Abstract:** Microarc oxidation process was carried out on AZ91D magnesium alloy at a constant current in a dual electrolyte containing Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, NaAlO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, NaOH, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Characteristics of the coating such as morphologies, thickness and corrosion resistance were investigated by scanning electron microscopy, layer thickness meter, immersion test and potentiodynamic polarization test, respectively. The results showed that the corrosion resistance of the coating increased when the concentration of each composition of the electrolyte increased, however it decreased when the concentration increased further. After the test optimized through orthogonal experiment, coating exhibited a better corrosion resistance when the electrolyte consisted of 15g/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 9g/L NaAlO<sub>2</sub>, 2g/L Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 3g/L NaOH,5mL/L C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> and 7g/L C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Compared with the magnesium alloy substrate, the corrosion current density of the coated sample decreased more than two orders of magnitude and its corrosion potential approximately increased by 73 mV, indicating an effective protection for the magnesium substrate.

Key words: AZ91D magnesium alloy; microarc oxidation; electrolyte; corrosion resistance

#### 0 引 言

镁合金是工业上使用的密度最小的金属结构材料,它具有较高的比强度、优良的电磁屏蔽性能和尺寸稳定性、且镁合金产品又易于回收利用,因而受到了航空航天、汽车和电子通讯等行业的广泛关注[1-2]。但是镁合金化学性质活泼,耐蚀性差,必须经过一定的表面处理才能使用[3]。微弧氧化是近年来发展起来的一种新型

表面处理技术,通过在镁合金的表面原位生长出陶瓷膜层而大大地改善其耐蚀与耐磨性能[4-5]。在镁合金微弧氧化过程中,选用的电解液对膜层的生成及性能有着极其重要的影响。常见的电解液<sup>[6-8]</sup>有碱性的硅酸盐体系、铝酸盐体系和磷酸盐体系。磷酸盐体系的处理废液对水体有污染,回收处理成本高;硅酸盐体系成准废率慢,膜层相对较薄,但膜层较均匀光滑。有研究认为复合体系制备的膜层性能要高于单一体系制备出来的膜层<sup>[9]</sup>,而目前关于镁合金微弧氧化复合电解液体系的相关研究报道还不多,故文中在由硅酸

基金项目: \* 江苏高校优势学科建设工程资助项目(35061101)

作者简介: 王淑艳(1970一),女(汉),山东海阳人,副教授,硕士。

盐、铝酸盐及一些添加剂组成的复合电解液体系中制备出微弧氧化膜层,着重研究了电解液中各成分含量的变化对膜层耐蚀性的影响。

#### 1 试验材料与方法

试验材料为 AZ91D 标准商用镁合金,线切割加工后尺寸为 15 mm×15 mm×5 mm,用水砂纸逐级打磨至 2000 号,再用超声波碱洗 10 min后蒸馏水清洗,冷风吹干后进行微弧氧化处理。

试验设备使用 WHD-20 型脉冲微弧氧化装置,不锈钢槽为阴极,AZ91D 镁合金试样为阳极,通过循环水冷保持电解液温度在 40 °C以下。固定电流密度  $j_c=1.2j_a=12$  A/dm²,频率 700 Hz,占空比为 $\pm 30\%$ ,时间为 15 min。电解液是由Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、NaAlO<sub>2</sub> 及一些辅助添加剂组成。

采用 Oxford 公司生产的膜层测厚仪测量微弧氧化膜层的厚度,以 30 个点的平均值作为膜层最终厚度;利用 JSM-6480 扫描电镜观察膜层微观形貌;利用美国 EG&G 公司的 M283 恒电位仪和 M1025 锁相放大器测试试样在 3.5% NaCl(pH=7)溶液中的交流阻抗曲线和动电位极化曲线,试验采用三电极系统,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极,试样为工作电极,交流激励信号幅值位 10 mV,扫描频率范围为 100 kHz~100 mHz,极化曲线测试在自腐蚀电位上下 250 mV 左右进行扫描,扫描速率为 1 mV/s,所有试样暴露面积为 1 cm²,温度为室温,测量前所有成膜试样在溶液中静置 5 min。

用全浸泡试验评价试样的耐蚀性能。将试样全浸到 3.5% NaCl 介质中,室温浸泡 168 h 后取出;采用清洁的软刷和超声波清洗去除表面腐蚀产物后蒸馏水洗净,试样干燥后用精度为±0.1mg的电子分析天平称量,以腐蚀速率 R(式1)评价膜层的耐蚀性能。

$$R = \frac{W_0 - W_1}{S \cdot t} \tag{1}$$

式中,S一试样表面积 $(m^2)$ ; t一浸泡时间(h); $W_0$ 一试样原始重量(g); $W_1$ 一腐蚀产物清洗后的试样重量(g)。

#### 2 结果与讨论

## 2.1 $Na_2SiO_3$ 含量对微弧氧化膜层厚度及耐蚀性的影响

电解液的组成为  $12~g/L~NaAlO_2$ ,  $3~g/L~Na_2B_4O_7$ , 2~g/L~NaOH,  $5~mL/L~C_3H_8O_3$ ,  $5~g/L~C_6H_5Na_3O_7$ , 选取  $Na_2SiO_3$  的含量分别为 5~g/L, 10~g/L, 10~g/L,

不同 Na<sub>2</sub> SiO<sub>3</sub> 含量下膜层的截面微观形貌如 图 2 所示。膜层主要由内、外两层组成,外层中存 在一些微孔和裂纹,内层结构较为致密目与基体 结合良好,呈锯齿咬合。当 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 含量较低 (图 2(a))时,膜层较薄,约为 19.99 μm,膜层中 微孔和裂纹数量较多,这大大地降低了腐蚀介质 Cl<sup>-1</sup>的扩散阻力,因而膜层耐蚀性较差;随着 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>含量的逐渐增加,膜层中细小微孔和裂 纹数量减小,仅存在个别尺寸较大的孔洞,孔洞 及裂纹之间没有相连目未贯穿整个膜层,膜层 (图 2(b))相对较致密,有研究[10]认为 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 含量的增加使得溶液电导率增加,发生微弧氧化 现象的起弧电压降低,试样表面的火花变得更加 均匀,生成的氧化膜更致密,因而耐蚀性相对较 好;但是当 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 含量进一步增大时,试样表 面放电现象更加剧烈,火花尺寸比较大,这导致 膜层(图 2(c))中缺陷数量增加,故一定程度上降 低了膜层的耐蚀性,因此,随着 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 含量的 增加,膜层的耐蚀性呈现先增后降的变化趋势。

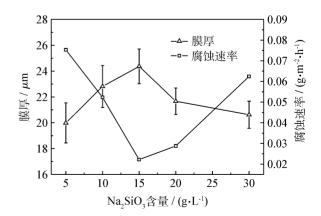


图 1 Na<sub>2</sub> SiO<sub>3</sub> 含量对膜层厚度及其耐蚀性的影响 Fig. 1 Effects of Na<sub>2</sub> SiO<sub>3</sub> concentration on thickness and corrosion resistance of MAO coatings

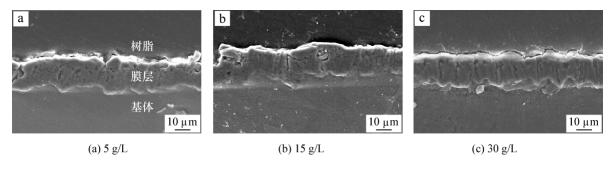


图 2 不同 Na<sub>2</sub> SiO<sub>3</sub> 含量下膜层的截面微观形貌

 $Fig.~2~Cross-sectional~morphologies~of~MAO~coatings~formed~in~the~electrolyte~containing~various~Na_2SiO_3~concentrations$ 

## 2.2 NaAlO<sub>2</sub> 含量对微弧氧化膜层厚度及耐蚀性的影响

电解液的组成为 15 g/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、3 g/L Na<sub>2</sub>B<sub>1</sub>O<sub>7</sub>、2 g/L NaOH、5 mL/L C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>、5 g/L C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>,选取 NaAlO<sub>2</sub> 的含量分别为 5 g/L, 12 g/L,19 g/L,26 g/L,33 g/L。由图 3 可以看出,随着 NaAlO<sub>2</sub> 含量的增加,膜层的耐蚀性提高,进一步增大 NaAlO<sub>2</sub> 含量时,膜层耐蚀性反而下降,当 NaAlO<sub>2</sub> 含量为 12 g/L 时,膜层耐蚀性能最好。膜层厚度随着 NaAlO<sub>2</sub> 含量的提高而增加,这是因为 NaAlO<sub>2</sub> 含量的增加导致相同的时间内,单位区域内参与反应的粒子增多,另外,溶液的电导率增大,分配在试样上的瞬间脉冲端电压峰值也越大,陶瓷层生长速度就越快,故而在一定时间内膜层厚度也越大。但是进一步提高 NaAlO<sub>2</sub> 含量时,膜层厚度却有所降低,当 NaAlO<sub>2</sub> 含量为 12 g/L 时,膜层最厚,此时膜层耐蚀性最好。

不同 NaAlO<sub>2</sub> 含量下膜层的截面微观形貌如图 4 所示。与 NaAlO<sub>2</sub> 含量为 5 g/L 的膜层(图 4(a))相比,NaAlO<sub>2</sub> 含量为 12 g/L 的膜层相对较均匀致密,因而其耐蚀性能较好。进一步增

大 NaAlO<sub>2</sub> 含量时,膜层(图 4(c))中微孔和裂纹数量增多且微孔尺寸变大,膜层变得不均匀,由于腐蚀介质很容易从膜层相对较薄或者显微缺陷较多的部位渗入到基体,故而膜层耐蚀性有所降低。总之,NaAlO<sub>2</sub> 含量对膜层耐蚀性的影响与 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 类似,即当成膜剂在一定的含量范围内才易于形成均匀较致密的膜层,从而具有较好的耐蚀性能。

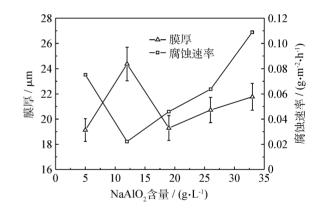


图 3 NaAlO<sub>2</sub> 含量对膜层厚度及其耐蚀性的影响 Fig. 3 Effects of NaAlO<sub>2</sub> concentration on thickness and corrosion resistance of MAO coatings

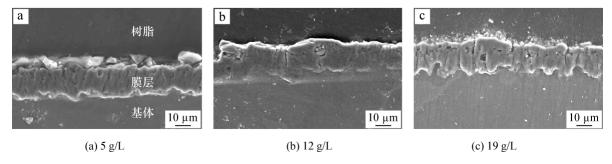


图 4 不同 NaAlO<sub>2</sub> 含量下膜层的截面微观形貌

Fig. 4 Cross-sectional morphologies of MAO coatings formed in the electrolyte containing various NaAlO<sub>2</sub> concentrations

### 2.3 $Na_2B_4O_7$ 含量对微弧氧化膜层厚度及耐蚀性的影响

电解液的组成为  $15 \text{ g/L } \text{Na}_2 \text{SiO}_3$ 、 $12 \text{ g/L } \text{Na} \text{AlO}_2$ 、2 g/L Na OH、 $5 \text{ mL/L } \text{C}_3 \text{H}_8 \text{O}_3$ , $5 \text{ g/L } \text{C}_6 \text{H}_5 \text{Na}_3 \text{O}_7$ ,选取  $\text{Na}_2 \text{B}_4 \text{O}_7$  的含量分别为 1 g/L、3 g/L、5 g/L、7 g/L、9 g/L。从图 5 中可以看出,随着  $\text{Na}_2 \text{B}_4 \text{O}_7$  含量的提高膜层耐蚀性先增后降,膜层厚度随着  $\text{Na}_2 \text{B}_4 \text{O}_7$  含量的增加也呈先提高后降低并趋于稳定的变化趋势,当含量为 3 g/L时,膜层最厚,同时腐蚀速率也最低。有研究[11] 认为添加适量的  $\text{Na}_2 \text{B}_4 \text{O}_7$  有助于改善微弧氧化膜层的结构,从而提高耐蚀性。不同  $\text{Na}_2 \text{B}_4 \text{O}_7$  含量下膜层的截面微观形貌如图 6 所示。  $\text{Na}_2 \text{B}_4 \text{O}_7$  含量过高或过低时,膜层相对都不均匀且显微缺陷数量较多,这应该是导致膜层耐蚀性较差的主要原因,而当  $\text{Na}_2 \text{B}_4 \text{O}_7$  含量 3 g/L 时,膜层较致密均匀,因而耐蚀性较好。

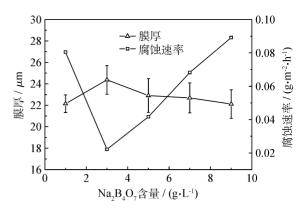


图 5 Na<sub>2</sub> B<sub>4</sub> O<sub>7</sub> 含量对膜层厚度及其耐蚀性的影响 Fig. 5 Effects of Na<sub>2</sub> B<sub>4</sub> O<sub>7</sub> concentration on thickness and corrosion resistance of MAO coatings

### 2.4 NaOH 含量对微弧氧化膜层厚度及耐蚀性 的影响

电解液的组成为 15 g/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、12 g/L NaAlO<sub>2</sub>、3 g/L Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、5 mL/L C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>,5 g/L

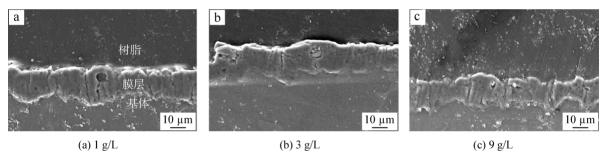


图 6 不同 Na<sub>2</sub> B<sub>4</sub> O<sub>7</sub> 含量下膜层的截面微观形貌

Fig. 6 Cross-sectional morphologies of MAO coatings formed in the electrolyte containing various  $Na_2\,B_4\,O_7$  concentrations

 $C_6H_5Na_3O_7$ ,选取 NaOH 的含量分别为0.5 g/L、1 g/L、2 g/L、4 g/L。由图 7 可以看出,NaOH 含量对膜层厚度的影响不大,但对膜层耐蚀性的影响却比较显著。NaOH 含量较低时,膜层耐蚀性较差;进一步增大 NaOH 含量时,膜层耐蚀性显著提高,当 NaOH 含量在 2 g/L 时,膜层耐蚀性较好。不同 NaOH 含量下膜层的截面微观形貌如图 8 所示。

NaOH 含量较低时,膜层(图 8(a))中存在孔洞和少量的微裂纹,孔洞尺寸较大,几乎贯穿整个膜层,这使得腐蚀介质很容易通过这些缺陷进入到镁合金基体,因而耐蚀性较差;当 NaOH 含量为 2 g/L 时,膜层相对较均匀,仅在外部疏松层存在一些微小孔洞,孔洞之间没有相连且不贯

穿整个膜层,其耐蚀性较好。

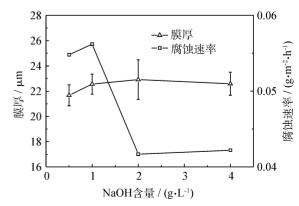
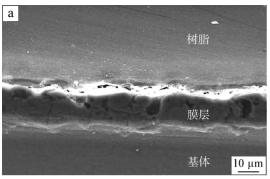


图 7 NaOH 含量对膜层厚度及其耐蚀性的影响 Fig. 7 Effects of NaOH concentration on thickness and corrosion resistance of MAO coatings



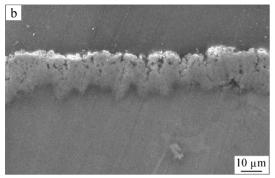


图 8 不同 NaOH 含量下膜层的截面微观形貌 (a) 0.5 g/L (b) 2 g/L

Fig. 8 Cross – sectional morphologies of MAO coatings formed in the electrolyte containing various NaOH concentrations (a)  $0.5 \, \text{g/L}$  (b)  $2 \, \text{g/L}$ 

## 2.5 $C_3H_8O_3$ 含量对微弧氧化膜层厚度及耐蚀性的影响

电解液的组成为  $15 \text{ g/L Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $12 \text{ g/L Na}_4\text{No}_2$ 、 $3 \text{ g/L Na}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ 、 $2 \text{ g/L Na}_3\text{OH}$ ,  $5 \text{ g/L Ca}_4\text{Ha}_5\text{Na}_3\text{OA}_7$ ,选取  $C_3\text{Ha}_8\text{OA}_3$  的含量分别为 2 mL/L、5 mL/L、8 mL/L、11 mL/L。从图 9 中可以看出,

随着 C<sub>3</sub> H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加,膜层耐蚀性呈先增后降的变化趋势,C<sub>3</sub> H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 含量大于 5 mL/L 时,膜层耐蚀性急剧下降,当 C<sub>3</sub> H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 含量为 5 mL/L 时,膜层表现出最好的耐蚀性能。随着 C<sub>3</sub> H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 含量的提高,膜层厚度变化不明显。图 10 给出了不同 C<sub>3</sub> H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 含量下膜层的截面微观形貌。当 C<sub>3</sub> H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 含量为 2 mL/L 时,膜层不均匀,耐蚀性差,这是因为 C<sub>3</sub> H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 较低时,微弧氧化过程中尖端放电现象严重,电压上升不稳定,从而造成膜层不均匀;随着电解液中 C<sub>3</sub> H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 含量的进一步增加,溶液导电率下降,尖端放电现象有所减缓,火花比较均匀,因而生成的膜层较致密(图 10(b)),但是当 C<sub>3</sub> H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 含量为 11 mL/L 时,膜层中孔洞尺寸明显变大,这可能一定程度上降低了膜层的耐蚀性能。

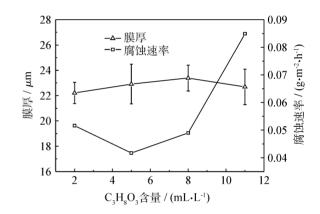
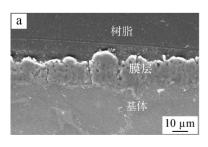
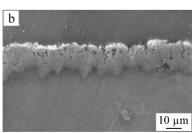


图 9  $C_3H_8O_3$  含量对膜层厚度及其耐蚀性的影响 Fig. 9 Effects of  $C_3H_8O_3$  concentration on thickness and corrosion resistance of MAO coatings





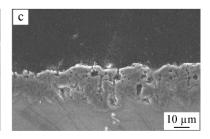


图 10 不同 C<sub>3</sub> H<sub>8</sub> O<sub>3</sub> 含量下膜层的截面微观形貌 (a) 2 mL/L (b) 5 mL/L (c) 11 mL/L

Fig. 10 Cross-sectional morphologies of MAO coatings formed in the electrolyte containing various  $C_3 H_8 O_3$  concentrations (a) 2 mL/L (b) 5 mL/L (c) 11 mL/L

# 2.6 $C_6 H_5 Na_3 O_7$ 含量对微弧氧化膜层厚度及耐蚀性的影响

电解液的组成为 15 g/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、12 g/L

 $NaAlO_2$ 、3 g/L  $Na_2B_4O_7$ 、2 g/L NaOH、5 mL/L  $C_3H_8O_3$ ,选取  $C_6H_5Na_3O_7$  的含量分别为 2 g/L、5 g/L、8 g/L、11 g/L。从图 11 中可以看出,随着  $C_6H_5Na_3O_7$  含量的增加,膜层腐蚀速率降低,进

一步提高  $C_6H_5Na_3O_7$  含量时,膜层腐蚀速率反而急剧增大,只有当  $C_6H_5Na_3O_7$  含量为 5 g/L 时,膜层 耐 蚀 性 能 最 好。膜层 厚 度 随 着  $C_6H_5Na_3O_7$  含量的增加而呈先增加后减小的变化趋势,特别当  $C_6H_5Na_3O_7$  含量大于 8 g/L 时,膜层厚度急剧下降。

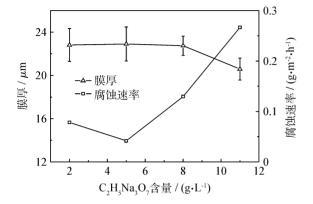
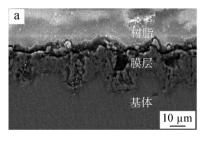


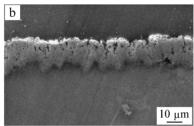
图  $11 C_6 H_5 Na_3 O_7$  含量对膜层厚度及其耐蚀性的影响 Fig. 11 Effects of  $C_6 H_5 Na_3 O_7$  concentration on thickness and corrosion resistance of MAO coatings

图 12 为不同 C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> Na<sub>3</sub> O<sub>7</sub> 含量下膜层的截面微观形貌。C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> Na<sub>3</sub> O<sub>7</sub> 含量较低时,膜层不均匀,膜层中存在尺寸较大的孔洞,几乎贯穿整个膜层,因而耐蚀性较差,进一步增大 C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> Na<sub>3</sub> O<sub>7</sub> 的含量,膜层变得相对较均匀,孔洞尺寸和缺陷数量明显减少,膜层致密度有所提高,但是电解液中 C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> Na<sub>3</sub> O<sub>7</sub> 含量过高时,膜层变得粗糙不平,膜层中存在尺寸较大的孔洞和较宽的裂纹,部分地方膜层很薄,这些缺陷的存在为腐蚀介质的渗入提供了通道,导致耐蚀性下降。

#### 2.7 正交试验优化

采用正交试验表  $L_{18}(3^7)$ 对电解液组分进行正交试验设计,评价指标为膜层耐腐蚀性能。根据前期单变量试验的结果,确定电解液中各组分的最佳浓度范围分别为:硅酸钠  $13\sim17$  g/L,铝酸钠  $9\sim15$  g/L,四硼酸钠  $2\sim4$  g/L,柠檬酸钠  $3\sim7$  g/L,甘油  $3\sim7$  mL/L,氢氧化钠  $1\sim3$  g/L,正交试验方案及结果如表 1 所示。低频(如 0.1 Hz)





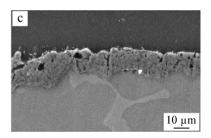


图 12 不同 C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> Na<sub>3</sub> O<sub>7</sub> 含量下膜层的截面微观形貌 (a) 2 g/L (b) 5 g/L (c) 11 g/L

Fig. 12 Cross-sectional morphologies of MAO coatings formed in the electrolyte containing various  $C_6 H_5 Na_3 O_7$  concentrations (a) 2 g/L (b) 5 g/L (c) 11 g/L

下的阻抗值大小一定程度上可以表征膜层耐蚀性的好坏<sup>[12]</sup>。根据极差分析可以确定较优工艺方案为 A2B1C1D3E2F3。

图 13 为镁合金空白样与经过微弧氧化处理  $(15 \text{ g/L Na}_2\text{SiO}_3 + 9 \text{ g/L NaAlO}_2 + 2 \text{ g/LNa}_2\text{ B}_4\text{ O}_7 + 3 \text{ g/L NaOH} + 5 \text{ mL/L C}_3\text{ H}_8\text{ O}_3 + 7 \text{ g/L C}_6\text{ H}_5\text{ Na}_3\text{ O}_7)$ 后的试样在 3.5% NaCl 中性溶液中测得的极化曲线,表 2 为相应的拟合结果, $E_{\text{corr}}$  为自腐蚀电位, $i_{\text{corr}}$  为腐蚀电流密度。由表 2 可以看出,镁合金基体的自腐蚀电位为一1.53 V,腐蚀电流密度为  $4.36\times10^{-6}$  A·cm<sup>-2</sup>,经过微弧氧化处理后试样的自腐蚀电位为一1.46 V,腐蚀电流密度为  $9.91\times10^{-9}$  A·cm<sup>-2</sup>。与镁合金基体相比,微弧氧化处理后试样的自腐蚀电位提高了近

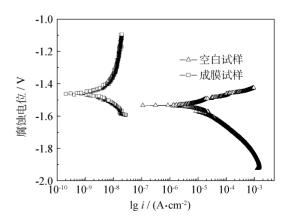


图 13 AZ91D 镁合金空白试样与微弧氧化处理试样的极 化曲线

Fig. 13 Polarization curves of AZ91D blank sample and coated sample

73 mV,腐蚀电流密度下降了近2个多数量级,这 从电化学角度说明了该微弧氧化工艺可以有效 地提高镁合金的耐蚀性能。

表1正交试验结果

Table 1 Results of orthogonal experiment

| 试验 编号 | 因素                               |                    |   |              |          | 评价指标   |  |
|-------|----------------------------------|--------------------|---|--------------|----------|--------|--|
|       | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | NaAlO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | C6 H5 Na3 O7 | C3 H8 O3 | NaOH   | $ Z _f = 0.1 \text{Hz}$<br>$(k\Omega \cdot \text{cm}^2)$ |
| 1     | 13(1)                            | 9(1)               | 2(1)  | 3(1)         | 3(1)     | 1(1)   | 1086.0   |
| 2     | 13(1)                            | 12(2)              | 3(2)  | 5(2)         | 5(2)     | 2(2)   | 188.3  |
| 3     | 13(1)                            | 15(3)              | 4(3)  | 7(3)         | 7(3)     | 3(3)   | 1890.0   |
| 4     | 15(2)                            | 9(1)               | 2(1)  | 5(2)         | 5(2)     | 3(3)   | 4356.0   |
| 5     | 15(2)                            | 12(2)              | 3(2)  | 7(3)         | 7(3)     | 1(1)   | 528.9  |
| 6     | 15(2)                            | 15(3)              | 4(3)  | 3(1)         | 3(1)     | 2(2)   | 488.8  |
| 7     | 17(3)                            | 9(1)               | 3(2)  | 3(1)         | 7(3)     | 2(2)   | 1264.0   |
| 8     | 17(3)                            | 12(2)              | 4(3)  | 5(2)         | 3(1)     | 3(3)   | 411.7  |
| 9     | 17(3)                            | 15(3)              | 2(1)  | 7(3)         | 5(2)     | 1(1)   | 2479.0   |
| 10    | 13(1)                            | 9(1)               | 4(3)  | 7(3)         | 5(2)     | 2(2)   | 1855.0   |
| 11    | 13(1)                            | 12(2)              | 2(1)  | 3(1)         | 7(3)     | 3(3)   | 454.4  |
| 12    | 13(1)                            | 15(3)              | 3(2)  | 5(2)         | 3(1)     | 1(1)   | 163.7  |
| 13    | 15(2)                            | 9(1)               | 3(2)  | 7(3)         | 3(1)     | 3(3)   | 893.0  |
| 14    | 15(2)                            | 12(2)              | 4(3)  | 3(1)         | 5(2)     | 1(1)   | 33.65  |
| 15    | 15(2)                            | 15(3)              | 2(1)  | 5(2)         | 7(3)     | 2(2)   | 868.1  |
| 16    | 17(3)                            | 9(1)               | 4(3)  | 5(2)         | 7(3)     | 1(1)   | 260.6  |
| 17    | 17(3)                            | 12(2)              | 2(1)  | 7(3)         | 3(1)     | 2(2)   | 767.6  |
| 18    | 17(3)                            | 15(3)              | 3(2)  | 3(1)         | 5(2)     | 3(3)   | 215.5  |
| 均值1   | 939.6                            | 1619.1             | 1668.5  | 590.4        | 635.1    | 758.6  |  |
| 均值2   | 1194.7                           | 397.4              | 542.2   | 1041.4       | 1521.2   | 905.3  |  |
| 均值3   | 899.7                            | 1017.5             | 823.3   | 1402.3       | 877.7    | 1370.1 |  |
| 极差R   | 295.0                            | 1221.7             | 1126.3  | 811.9        | 886.1    | 611.5  |  |

#### 表 2 极化曲线拟合结果

Table 2 Fitted electrochemical parameters from polarization curves

| 编号           | 拟合结果                 |   |  |  |
|--------------|----------------------|---|--|--|
| <i>5</i> m 5 | $E_{ m corr}/{ m V}$ | $i_{\rm corr}/~({ m A} \cdot { m cm}^{-2})$ |  |  |
| 空白试样         | -1.5328              | $4.36 \times 10^{-6}$                       |  |  |
| 成膜试样         | -1.4602              | $9.91 \times 10^{-9}$                       |  |  |

#### 3 结 论

- (1) 电解液中各组分的含量对耐蚀性能有着重要的影响。当其组分含量分别为 15 g/L  $Na_2SiO_3$ 、9 g/L  $NaAlO_2$ 、2 g/L  $Na_2B_4O_7$ 、3 g/L NaOH、5 mL/L  $C_3H_8O_3$ 、7 g/L  $C_6H_5Na_3O_7$  时,膜层耐腐蚀性最好,随着各组分含量的增加,微弧氧化陶瓷膜层的耐蚀性均呈现出先提高后降低的变化趋势,因此,合适的电解液各组分含量是获得致密均匀膜层的关键。
- (2) 极化曲线测试结果表明,经过微弧氧化处理后,试样的腐蚀电流密度较镁合金基体降低了近2个数量级,自腐蚀电位提高了近73 mV,AZ91D 镁合金的耐蚀性能得到了显著提高。

### 参考文献

- [1] 薛俊峰. 镁合金防腐蚀技术 [M]. 北京: 化学工业 出版社, 2010.
- [2] 陈振华,等. 镁合金 [M]. 北京: 化学工业出版 社,2004.
- [3] Gray J E, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336(1-2): 88-113.
- [4] Liang J, Bala Srinivasan P, Blawert C, et al. Comparison of electrochemical corrosion behaviour of MgO and ZrO<sub>2</sub> coatings on AM50 magnesium alloy formed by plasma electrolytic oxidation [J]. Corrosion Science, 2009, 51(10): 2483-2492.
- Bala Srinivasan P, Blawert C, Dietzel W. Dry sliding wear behaviour of plasma electrolytic oxidation coated AZ91 cast magnesium alloy [J]. Wear, 2009, 266 (11-12): 1241-1247.
- [6] Ghasemin A, Raja V S, Blawert C, et al. The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings [J]. Surface and Coating Technology, 2010, 204(9-10); 1469-1478.
- [7] 王吉会,房大然,杨静. 镁合金微弧氧化的电解液组分研究[J]. 天津大学学报,2005,38(11):1026-1030.
- [8] 李颂,刘耀辉,刘海峰,等. AZ91 压铸镁合金在六偏磷酸盐体系中的微弧氧化工艺 [J]. 吉林大学学报(工学版),2006,36(1):46-51.
- [9] 蒋兆华,李爽,姚忠平,等. 电解液对微弧氧化陶 瓷膜结构与耐蚀性的影响 [J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(5): 460-462.
- [10] 郭洪飞,安茂忠,徐莘,等. 镁合金微弧氧化工艺条件对陶瓷膜耐蚀性的影响[J]. 材料工程,2006 (3): 29-32.
- [11] 芦笙, 徐荣远, 陈静, 等. ZK60 镁合金微弧氧化硅酸盐电解液的优化及膜层特性 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(10); 1868-1875.
- [12] Liang J, Bala Srinivasan P, Blawert C, et al. Influence of pH on the deterioration of plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy in NaCl solutions [J]. Corrosion Science, 2010, 52(2): 540-547.

作者地址: 江苏省镇江市京口区梦溪路 2 号 212003 江苏科技大学 材料科学与工程学院

Tel: (0511) 8442 6291

E-mail: wsy101010@126.com