

电压对 AZ31 镁合金微弧氧化涂层微观结构及 腐蚀性能的影响^{*}

顾艳红¹, 蔡晓君¹, 宁成云², 熊文名³, 岳 文⁴, 郝保红¹

(1. 北京石油化工学院 机械工程学院, 北京 102617; 2. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640;
3. 新余钢铁集团公司技术中心, 江西 新余 338001; 4. 中国地质大学 工程技术学院, 北京 100083)

摘 要: 为研究过程参数对镁合金微弧氧化涂层的微观结构及耐腐蚀性能的影响, 在 AZ31 镁合金基体上, 采用不同电压, 在电解液磷酸三钠 (Na_3PO_4) 中制备微弧氧化涂层。采用扫描电子显微镜 (SEM) 及光学显微镜, 分析膜层腐蚀前后的微观组织结构; 通过 X 射线衍射仪 (XRD) 分析涂层样品腐蚀前后的相组成。采用动电位极化曲线和电化学阻抗谱 (EIS) 测试对涂层的耐腐蚀性能进行评价。结果表明: AZ31 镁合金微弧氧化涂层主要由 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, MgO , Mg 和少量 MgAl_2O_4 组成, 腐蚀产物由 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, quintinite 和 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 组成。在电压为 325 V, 频率 3 000 Hz, 氧化时间为 5 min 下制备的微弧氧化涂层具有最致密均匀的微观形貌和最小的腐蚀电流密度, 因此表现出最强的耐腐蚀性能。

关键词: 镁合金; 应用电压; 微弧氧化; 腐蚀; 仿生液

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2012)06-0021-08

Effects of Voltage on the Microstructure and Corrosion Performance of Microarc Oxidation Coated AZ31 Magnesium Alloys

GU Yan-hong¹, CAI Xiao-jun¹, NING Cheng-yun², XIONG Wen-ming³, YUE Wen⁴, HAO Bao-hong¹

(1. School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617; 2. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640; 3. The Technology Research Center of Xinyu Iron and Steel Group Co., Ltd., Xinyu 338001, Jiangxi; 4. School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083)

Abstract: To study the effect of process parameters on the microstructure and corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coatings, the MAO coatings were prepared on AZ31 Mg alloys in the electrolyte of sodium phosphate (Na_3PO_4) at various applied voltages. The microstructures of the samples before and after corrosion were observed by scanning electron microscope (SEM) and optical micrograph. The composition of the MAO coatings and corrosion products were determined by X-ray diffraction (XRD). The corrosion behaviors were analyzed by the potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the MAO coatings are primarily composed of $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, MgO , Mg and MgAl_2O_4 ; and the corrosion products are composed of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, quintinite and $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. The coatings produced at 325 V and 3 000 Hz for 5 min show the best corrosion resistance with the densest morphology and the least corrosion current density.

Key words: magnesium alloy; applied voltage; microarc oxidation; corrosion; simulated body fluid (SBF)

收稿日期: 2012-09-13; **修回日期:** 2012-11-12; **基金项目:** * 国家重点基础研究发展计划资助 (973 计划) (2012CB619100); 国家自然科学基金 (51072057)

作者简介: 顾艳红 (1977—), 女 (汉), 吉林榆树人, 讲师, 博士; **研究方向:** 摩擦学表面工程

网络出版日期: 2012-11-28 17:05; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20121128.1705.019.html>

引文格式: 顾艳红, 蔡晓君, 宁成云, 等. 电压对 AZ31 镁合金微弧氧化涂层微观结构及腐蚀性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2012, 25 (6): 21-28.

0 引言

具有良好的生物兼容性和生物降解性的镁及镁合金,正吸引着大批研究者在骨折修复上的应用^[1-4]。镁及镁合金的良好性能克服了常用的金属移植材料(比如不锈钢,钛合金以及钴-铬合金)的缺陷,省去了骨骼修复后做二次手术来取出移植材料。然而,镁及镁合金在人体里降解速度太快,这与骨折的修复速度不匹配。因此,很多研究者正在努力采取涂层技术来提高镁合金的抗腐蚀性能。

目前,用于镁合金的生物涂层有很多,比如凝胶涂层^[5],扩散涂层^[6],有机涂层^[7],Ca-P 涂层^[8],微弧氧化涂层^[9]以及在生物学上应用的所有涂层技术^[10]。其中,微弧氧化技术是提高镁及镁合金抗腐蚀能力的最常用方法。这种技术能在镁及镁合金基体上,制备出均匀、致密、坚硬、抗腐蚀和抗磨损的涂层。微弧氧化涂层的微观结构受很多重要的过程参数影响,比如电源^[11],电解液浓度和组成^[12],应用电压^[13],电流密度^[14]和氧化时间^[15-16]。

然而,对于应用电压对 AZ31 镁合金微弧氧化涂层性能的影响还未见报道。文中在 AZ31 镁合金基体表面上,采用不同电压制备了微弧氧化涂层,对其涂层的微观结构,成分以及电化学腐蚀行为进行了研究,探讨了应用电压对其性能的影响。通过扫描电镜(SEM)及 X 射线衍射(XRD)等方法分析了涂层的显微结构,成分以及腐蚀产物的组成。同时,对涂层在仿生液里的抗腐蚀性能进行了探索和评价。

1 试验材料及方法

1.1 样品制备

试样采用铸态 AZ31 镁合金,其化学成分为(质量分数/%):2.50~3.50 Al, 0.70~1.30 Zn, 0.20~1.00 Mn, 0.05 Si, 0.01 Cu,其余为镁。将试样切割成 20 mm×10 mm×1 mm 的长方体,用不同粒度的水磨砂纸(180, 280, 360, 600 和 1 000 号)打磨,然后分别放在丙酮,无水乙醇和去离子水中超声清洗 10 min,置于室温下干燥后待用。

涂层制备采用成都普斯特电气公司研制的 MAO20 型微弧氧化装置。该装置由电解槽,冷却系统和搅拌系统等组成。AZ31 镁合金样品为

阳极,盛有微弧氧化电解液的不锈钢电解槽壁做阴极;搅拌器用来对电解液进行搅拌使其均匀一致,同时起到散热作用。电解液被冷却并保持在 30~50 ℃。微弧氧化涂层是在脉冲电源频率为 3 000 Hz,应用电压分别为 250, 300, 325 和 350 V,在电解液磷酸三钠(Na_3PO_4)中制备 5 min 得到的。

1.2 电化学试验

电化学测试采用三电极测量体系,以饱和甘汞电极作参比电极,石墨电极作辅助电极,试样作工作电极(表面积 4.18 cm²)。测试时,将试样、参比电极和辅助电极均放入 1 000 mL 的仿生液中。仿生液由以下离子组成(摩尔浓度/(mmol·L⁻¹)) Na^+ 142.0, K^+ 5.0, Ca^{2+} 2.5, Mg^{2+} 1.5, Cl^- 147.8, $(\text{HPO}_4)^{2-}$ 1.0, $(\text{HCO}_3)^-$ 4.2 和 $(\text{SO}_4)^{2-}$ 0.5^[17]。仿生液是通过在去离子水中溶解化学试剂 NaCl, NaHCO_3 , KCl, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 和 Na_2SO_4 后,然后在三氨基甲烷盐酸缓冲液 tris (hydroxymethyl), aminomethane ((CH_2OH)₃CNH₂) 和 1 mol/L 的 HCl 中调制而成,其 pH 值为 7.25。在试验过程中,仿生液保持恒温(36.5±0.5) ℃,并每 24 h 更新一次。

为保证获得稳定的腐蚀电位,动电位极化试验前应将被测试样进行 10 min 开路电压测试。动电位极化试验和电化学阻抗谱试验分别在浸泡时间为 1, 5 和 7 天下记录。极化曲线测试的扫描速度为 0.5 mV/s,交流阻抗测量使用的交流信号振幅为 10 mV,频率范围为 0.01 Hz 到 100 kHz。

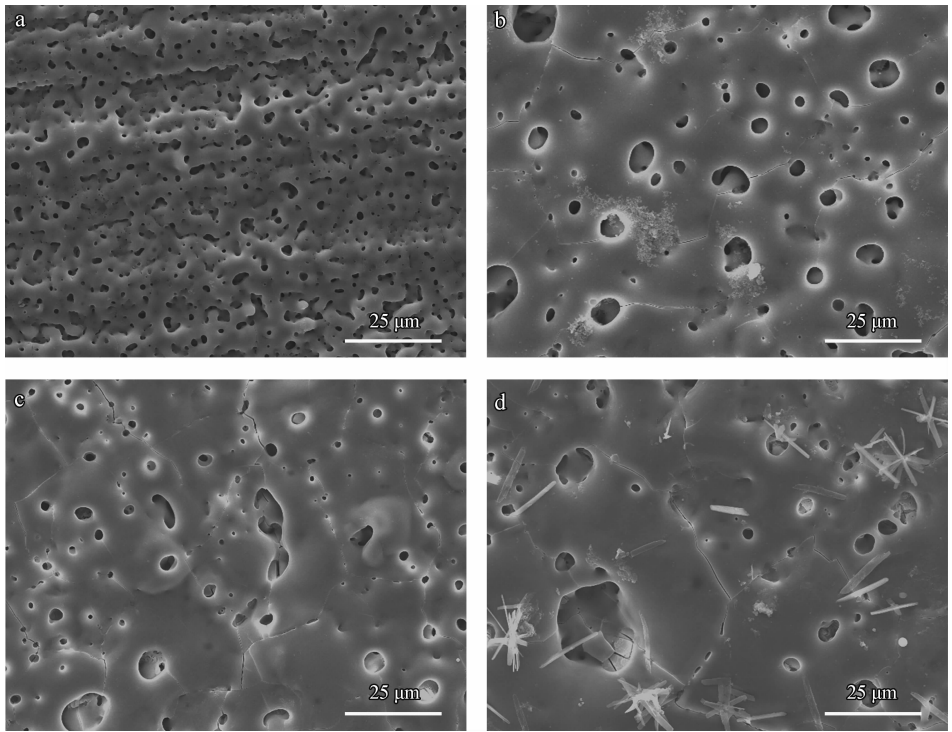
1.3 表面分析

采用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO Diffractometer)对试样进行涂层相组成及腐蚀产物分析;采用扫描电子显微镜(SEM, Netherlands Quanta200)对微弧氧化涂层进行微观组织的分析。通过光学显微镜(Olympus BX60)观察不同时间间隔腐蚀样品的表面形貌的变化,在 7 天腐蚀结束后,通过数码相机来记录宏观形貌的变化。

2 试验结果与讨论

2.1 微观组织

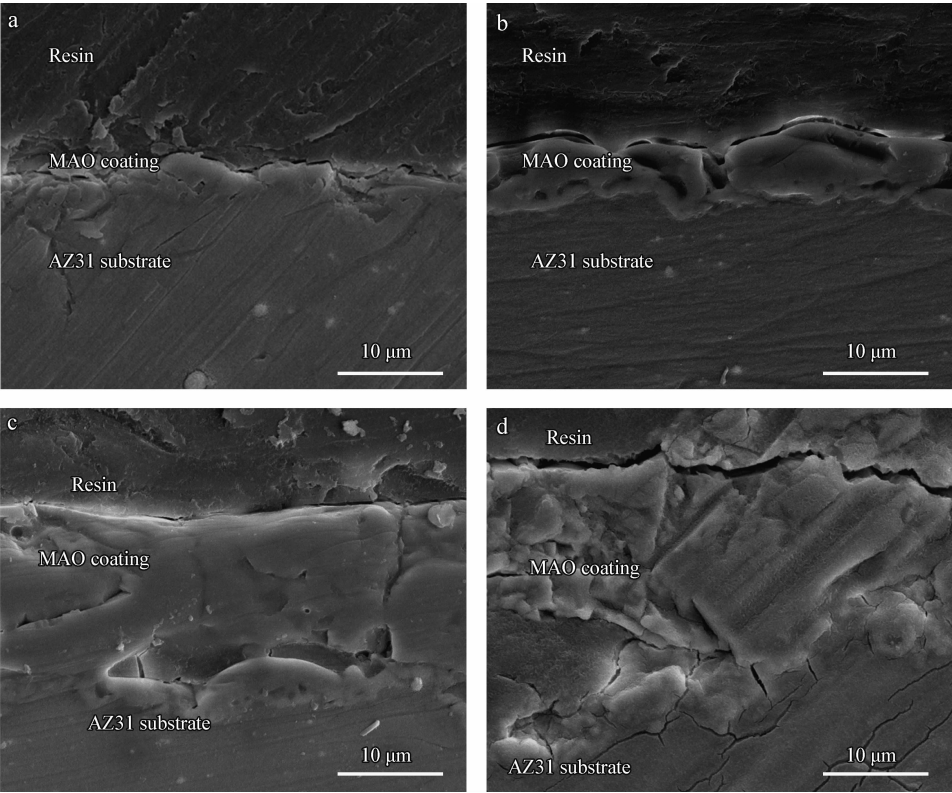
图 1 和图 2 分别为不同电压下制备的镁合金微弧氧化涂层的表面及截面形貌。从图中可见



(a) 250 V (b) 300 V (c) 325 V (d) 350 V

图 1 镁合金微弧氧化涂层的表面形貌图

Fig. 1 Surface morphologies of the MAO coatings



(a) 250 V (b) 300 V (c) 325 V (d) 350 V

图 2 镁合金微弧氧化涂层的截面形貌图

Fig. 2 Cross-sectional morphologies of the MAO coatings

典型的微孔和裂纹结构。由图 1(a)可知电压为 250 V 时所形成的微弧氧化膜层熔融物之间彼此结合不完整,膜层薄、三维孔洞层次不多,膜层大多处于第一层放电通道形成的微孔,许多地方薄厚不均。这是因为击穿总是在薄弱部分发生,所以最初形成的相对薄的氧化绝缘膜被击穿,在该部位生成新的氧化膜,而最初厚的区域相比之下变成薄弱部分,这些区域如被继续击穿则需要更高电压,但此时电压不能满足要求,所以膜层没有得到进一步的生长,如图 2(a)所示截面形貌膜层厚度只有几微米^[18]。

当电压升至 300 V 左右,膜层表面孔洞的直径明显增加,孔洞的三维贯通结构清晰显现,膜层相互之间由于熔融冷却凝固后连在一起,形成比较完整的膜结构。电压升至 325 V 时,膜层表面结构与 300 V 时变化不大,但比较两种状态下的截面形貌(图 2(b)和图 2(c))发现,膜层厚度从 300 V 时几微米急剧增加到 325 V 时的二十几微米;当电压升至 350 V 时,膜层局部轻微烧蚀出现的孔洞不均匀,孔洞最大直径可达二十几微米,膜层表面出现少量微裂纹,这是因为电压的增加造成了剧烈火花放电所导致的。此时,膜层厚度不但没有增厚,疏松层部分反而有脱落现象(图 2(d)),这说明电压继续增加反而会使外膜层变得疏松^[18]。从图 2(c)截面图可见 325 V 电压下制备的膜层相对致密均匀,膜层最厚。

2.2 相组成

图 3 为镁合金微弧氧化涂层的 XRD 谱图。由图 3 可知:电压对涂层相组成的影响不大,主要相是 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, MgO , Mg 和少量 MgAl_2O_4 。 Mg 主要来自于 AZ31 镁基体; $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 的生成证实了电解液中 PO_4^{3-} 充分参与了微弧氧化反应;尖晶石 MgAl_2O_4 的峰很低,是由于基体 AZ31 镁合金中 Al 的含量较低的缘故。

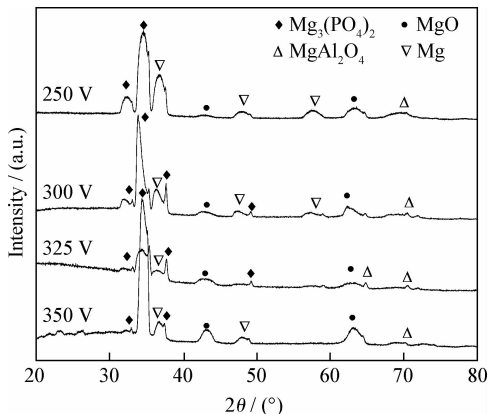


图 3 不同电压下制备的镁合金微弧氧化涂层的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD spectra of the MAO coatings produced at various voltages

2.3 电化学行为

2.3.1 动电位极化曲线

图 4 为不同电压下制备的镁合金微弧氧化涂

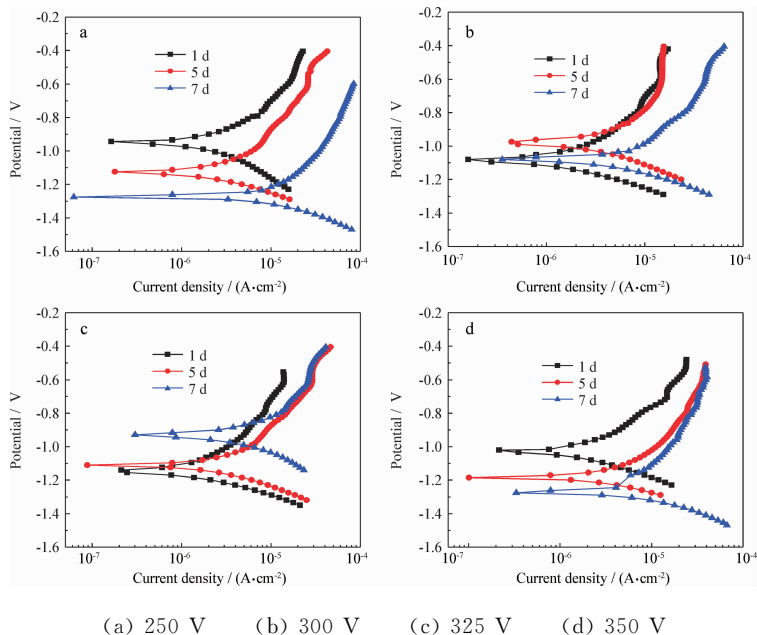


图 4 镁合金微弧氧化涂层的极化曲线

Fig. 4 Tafel plots of the MAO coatings

层在仿生液中浸泡不同时间的极化曲线。腐蚀电位及腐蚀电流密度由软件 Echem Analyst 获得, 分别如表 1 和图 5 所示。由表 1 可知, 在电压为 250 V 和 350 V 下制备的微弧氧化涂层显示了最低的腐蚀电位(-1.27 V), 而在电压为 325 V 下, 涂层在浸泡 7 d 后显示了最高腐蚀电位(-0.93 V)。这表明在 325 V 下制备的涂层比其他涂层更稳定(钝化)。

表 1 镁合金微弧氧化涂层的腐蚀电位
Table 1 Corrosion potential of the MAO coatings

Immersion time / d	Corrosion potential/V			
	250	300	325	350
1	-0.95	-1.09	-1.15	-1.03
5	-1.13	-0.98	-1.11	-1.08
7	-1.27	-1.08	-0.93	-1.27

由图 5 可知, 在 4 种电压下制备的涂层, 其腐蚀电流密度 I_{corr} 都随着浸泡时间的延长而增大。当样品浸泡 5 天后, 腐蚀电流密度急剧增加直到浸泡时间达到 7 天结束为止。在电压为 250 V 下, 制备的样品浸泡 7 天后, 其腐蚀电流最大, 为 $7.57 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 而在电压为 325 V 下制备的样品其腐蚀电流密度最低, 仅为 $3.88 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 这将为样品提供了相当大的腐蚀保护。

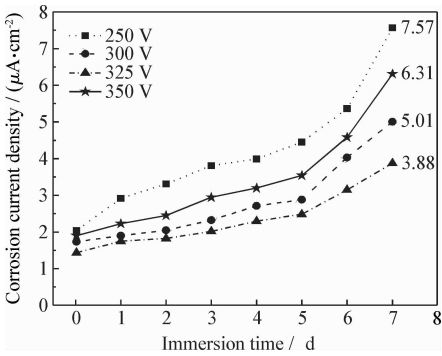


图 5 镁合金微弧氧化涂层的腐蚀电流密度随浸泡时间的变化曲线
Fig. 5 Variation curves of corrosion current density(I_{corr}) of the MAO coatings with immersion time

2. 3. 2 电化学阻抗谱

图 6 为不同电压下制备的镁合金微弧氧化涂层在仿生液里浸泡不同时间的 Bode 图。模拟电化学数据的等效电路见图 7, 表 2 为根据等效电路模拟出的电化学数据。

由图 6 可知, 在电压为 325 V 下制备的微弧氧化涂层具有最大的总阻抗, 其次是 300 V 下的。从表 2 可以看出, 每个涂层样品其电荷转移电阻 R_{ct} , 随着浸泡时间的增长都呈减小的趋势。在浸泡 7 天后, 在电压 325 V 下制备的微弧氧化涂层表现出了最大的电荷转移电阻, 这表明此涂层降解速度最慢。

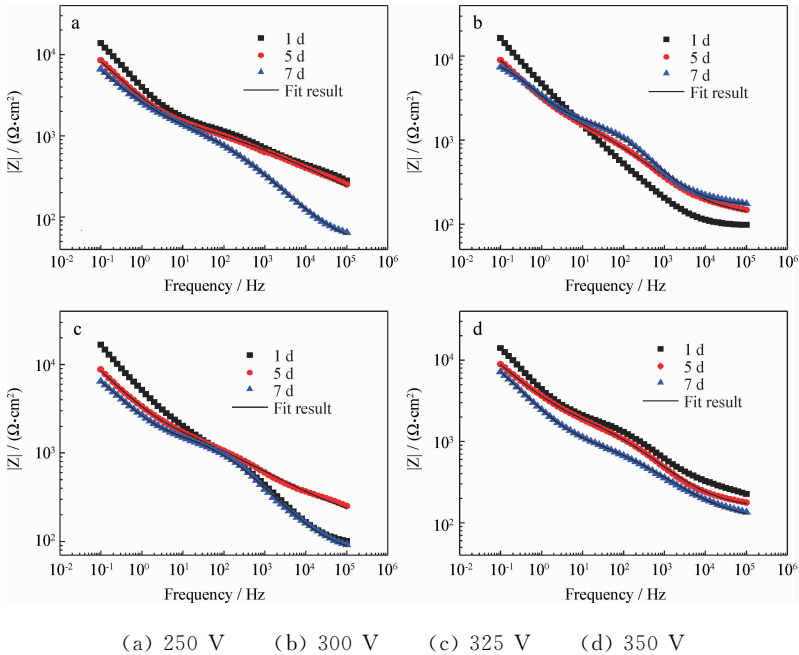


图 6 镁合金微弧氧化涂层在仿生液中浸泡不同时间的电化学阻抗曲线
Fig. 6 Bode plots of the MAO coatings after immersion in SBF for various times

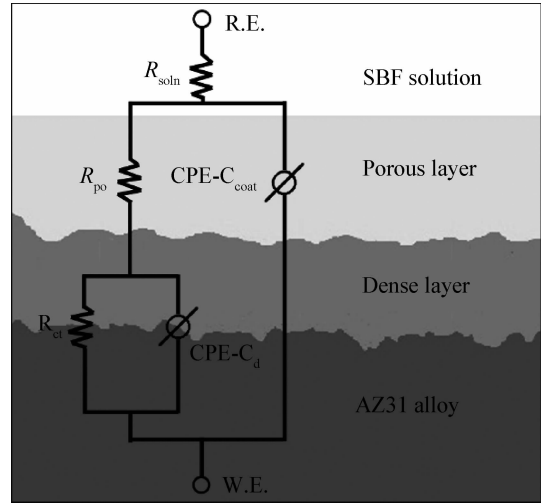


图 7 用于拟合镁合金微弧氧化涂层电化学阻抗的等效电路图
Fig. 7 Equivalent electrical circuits used for fitting the impedance data of the MAO coatings

表 2 镁合金微弧氧化涂层的电化学阻抗数据
Table 2 EIS data of the MAO coatings

Samples	Immersion time/d	$R_{soln}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{po}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
250 V	1	83	1092	11658
	5	81	1274	7215
	7	78	153	4136
300 V	1	87	1277	12507
	5	86	632	8326
	7	80	1066	6124
325 V	1	82	4097	12623
	5	79	1276	7463
	7	78	459	6425
350 V	1	89	1023	12302
	5	87	1249	7641
	7	87	697	5063

2.4 腐蚀产物

2.4.1 X 射线衍射分析

图 8 为不同电压下制备的微弧氧化涂层在仿生液中浸泡 7 天后的腐蚀表面的 XRD 谱图。由图 8 可知腐蚀表面主要由 Mg, MgO, Mg(OH)₂, Mg₃(PO₄)₂, Mg₄Al₂(CO₃)(OH)₁₂ · 3H₂O (quintinite) 和 Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (HA, 羟基磷灰石) 组成。Mg 来自 AZ31 镁合金基体, MgO 和 Mg₃(PO₄)₂ 是微弧氧化涂层的成分; Mg(OH)₂, quintinite 和 HA 是腐蚀产物。HA 具有良好的生物相容性和生物降解性, 其形成是由于仿生液里的

(HPO₄)²⁻ 和 Ca²⁺ 充分参加反应的缘故。MgO 相很弱, 只在 62.3° 检测到, 这是由于 MgO 转变成腐蚀产物 Mg(OH)₂。腐蚀产物 Mg(OH)₂, quintinite 和 HA 在仿生液里生成的化学反应如下:

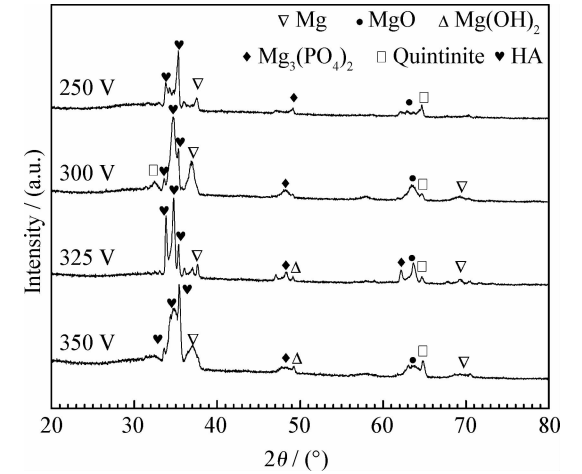
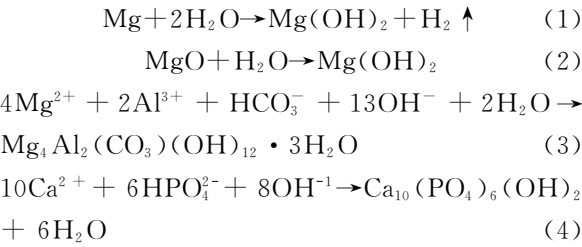


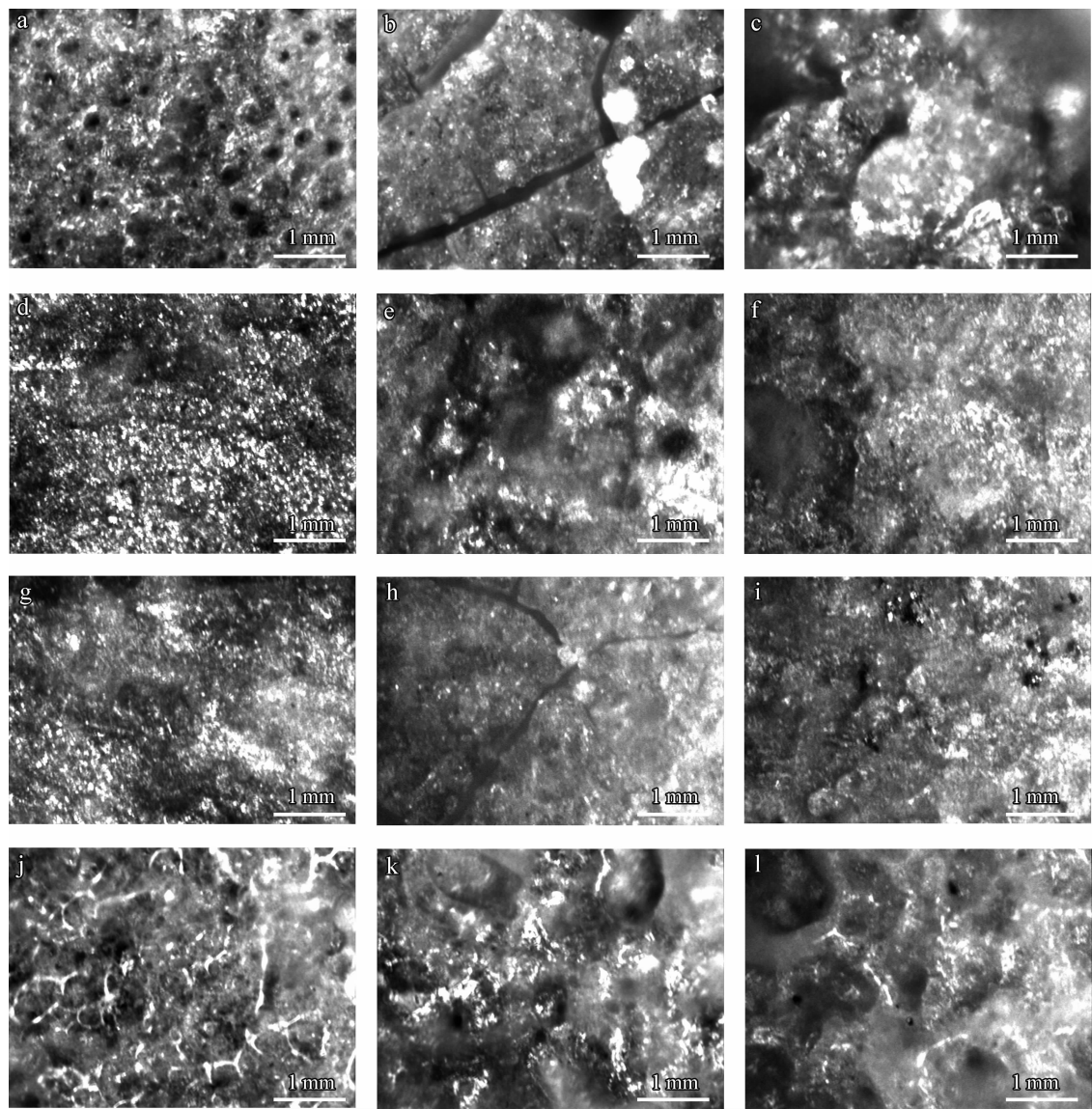
图 8 镁合金微弧氧化涂层在仿生液里浸泡 7 天后的 XRD 谱图
Fig. 8 XRD spectra of the MAO coatings after immersion in the SBF for 7 days

2.4.2 光学显微镜观察

在不同电压下制备的微弧氧化涂层在仿生液里浸泡不同时间的光学显微形貌如图 9 所示。由图 9 可知: 涂层的腐蚀程度不同。在低压 250 V 下制备的涂层浸泡 5 天和 7 天后, 表面腐蚀坑较深, 腐蚀裂纹较长。在电压 300 V 和 350 V 下制备的涂层均表现出无数的腐蚀坑, 且腐蚀坑相对较深。而 325 V 下制备的涂层不管浸泡多长时间, 其表面均具有相对少的腐蚀裂纹和点蚀坑, 这说明其镁合金的抗腐蚀性能得到了大大提高。此结果与其具有最小的腐蚀电流密度与最大的电化学阻抗一致。

2.4.3 宏观形貌分析

图 10 为不同电压下制备的微弧氧化涂层在仿生液里浸泡 7 天后的宏观形貌。可见在 250 V 下制备的涂层表面有无数的沉积物, 腐蚀坑和划



(a) 250 V 1 d (b) 250 V 5 d (c) 250 V 7 d (d) 300 V 1 d (e) 300 V 5 d (f) 300 V 7 d
(j) 325 V 1 d (h) 325 V 5 d (i) 325 V 7 d (g) 350 V 1 d (k) 350 V 5 d (l) 350 V 7 d

图 9 镁合金微弧氧化涂层在仿生液里浸泡不同时间的光学显微镜形貌图

Fig. 9 Optical microscopic topography maps of the MAO coating after immersion in SBF for various durations

痕,非常粗糙(图 10(a))。这是由于此样品膜层最薄(图 2(a))。在 350 V 下制备的涂层样品边缘局部剥落(图 10(d));在 325 V 下制备的样品表现出比较少的腐蚀坑及剥落(图 10(c))。因此,与在其他电压下制备出的涂层相比,其具有更好的抗腐蚀性。

3 结 论

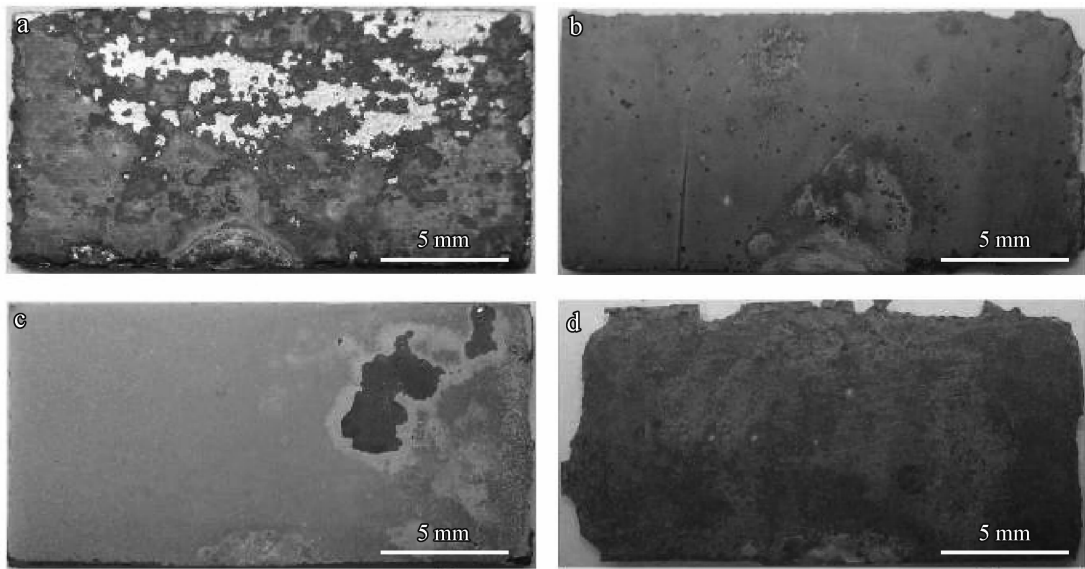
在 AZ31 镁合金基体上,在频率为 3 000 Hz 的情况下,分别采用 250, 300, 325 和 350 V 4 种电压,在电解液 Na₃PO₄ 中氧化 5 min 制备了微弧

氧化涂层,其主要结论如下:

(1) 涂层相组成主要为 Mg, MgO, Mg₃(PO₄)₂ 和少量 MgAl₂O₄。腐蚀产物主要包括 Mg(OH)₂, quintinite 和羟基磷灰石。

(2) 电压对镁合金微弧氧化涂层形貌有很大影响。随着电压的增加至 325 V,涂层微孔及裂纹的尺寸越来越小,且膜层越来越厚;然而当电压增加到 350 V 时,膜层变得疏松且不再增厚。

(3) 动电位极化曲线和电化学阻抗能谱结果表明,在电压为 325 V 下制备的微弧氧化涂层具有最小的腐蚀电流密度和最大的电化学阻抗。



(a) 250 V (b) 300 V (c) 325 V (d) 350 V

图 10 镁合金微弧氧化涂层在仿生液里浸泡 7 天后的宏观形貌

Fig. 10 Macroscopical morphologies of the MAO coatings after immersion in SBF for 7 days

(4) 腐蚀样品的光学显微镜形貌及宏观形貌也表明,325 V 下制备的微弧氧化涂层腐蚀程度最小。

因此,微弧氧化涂层的性能可以通过优化电压来实现,在电压为 325 V 下制备的涂层表现出最致密均匀的微观结构和最强的抗腐蚀性能。

参考文献

- [1] 姜海英, 艾红军. 生物可降解镁合金植入材料的医用特征 [J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2011, 15(34): 6411-5.
- [2] 姜海英, 闫征斌, 张照, 等. 氟处理 AZ31B 生物可降解镁合金材料的细胞相容性 [J]. 中国组织工程研究, 2012, 16(16): 2922-6.
- [3] 彭友霖, 周丽丽, 周艳红. 镁合金作为生物医用植入材料的临床应用 [J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2011, 15(42): 7923-6.
- [4] 余琨, 雷路, 陈良建, 等. 新型镁合金在生理体液环境下腐蚀行为评价 [J]. 金属功能材料, 2011, 18(02): 32-36.
- [5] 王敬丰, 覃彬, 吴夏, 等. 镁合金防腐蚀技术的研究现状及未来发展方向 [J]. 表面技术, 2008, 37(05): 71-74.
- [6] 王芬, 康志新, 李元元. 镁合金表面防腐蚀处理研究 [J]. 钛工业进展, 2007, (01): 20-24.
- [7] 陶军, 龙思远, 刘榆, 等. 镁合金有机涂层体系研究现状及发展趋势 [J]. 热加工工艺, 2011, 40(24): 156-159.
- [8] 张春艳, 曾荣昌, 陈君, 等. 镁合金 AZ31 表面液相沉积 Ca-P 生物陶瓷涂层的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(08): 1363-7.
- [9] 陈显明, 罗承萍, 刘江文. 镁合金微弧氧化膜层结构分析

- [J]. 中国表面工程, 2009, 22(05): 45-49.
- [10] 曾荣昌, 孔令鸿, 陈君, 等. 医用镁合金表面改性研究进展 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(01): 35-43.
- [11] Chang L R, Cao F H, Cai J S, et al. Influence of electric parameters on MAO of AZ91D magnesium alloy using alternative square-wave power source [J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(02): 307-316.
- [12] 王淑艳, 夏永平, 陆正萍, 等. 电解液组分对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层耐蚀性的影响 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(05): 38-44.
- [13] 马颖, 詹华, 马跃洲, 等. 电参数对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层微观结构及耐蚀性的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(08): 1467-3.
- [14] 梁军, 郝京诚. 电流密度对镁合金微弧氧化膜结构和性能的影响 [J]. 材料保护, 2007, 40(08): 24-26.
- [15] 梁永政, 师会超. 微弧氧化时间对 AZ61 镁合金陶瓷膜形貌及性能的影响 [J]. 材料保护, 2010, 43(10): 39-41.
- [16] 吕维玲, 马颖, 陈体军, 等. 氧化时间对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜微观组织和性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(08): 1385-1.
- [17] Kokubo T, Kushitani H, Sakka S, et al. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1990, 24(6): 721-734.
- [18] 熊文名. 镁合金表面微弧氧化膜层的制备及其耐腐蚀性能研究 [D]. 华南理工大学: 2011.