

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20210422002

纯镁表面等离子体电解渗硼改性层的制备及性能^{*}

孙乐 马颖 李奇辉 王晟 王占营

(兰州理工大学有色金属先进加工与再利用国家重点实验室 兰州 730050)

摘要: 在硼砂体系电解液中对纯镁进行等离子体电解渗硼(PEB), 以提高其硬度、耐磨性和耐蚀性。用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)和X射线衍射仪(XRD)分别对PEB表面改性层的微观结构、元素分布和物相组成进行研究, 并用显微硬度计与摩擦磨损试验机对PEB表面改性层的硬度和耐磨性进行表征, 同时用动电位极化曲线及电化学阻抗谱(EIS)来评估PEB表面改性层的耐蚀性。另外, 还分析PEB表面改性层的生成机理, 并建立物理模型。结果表明, PEB表面改性层由氧化层和扩散层组成, 且在PEB表面改性层中检测到 MgB_2 新物相。PEB表面改性层的最大硬度约为480 HV, 是基体硬度的近16倍; 摩擦因数仅为0.11, 比基体减小了70.27%, 磨损率为 $1.62 \times 10^{-9} \text{ m}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$, 比基体减小1个数量级; 腐蚀电流密度比基体减小1个数量级, 容抗弧半径和阻抗模值均比基体大, 即纯镁经等离子体电解渗硼处理后, 硬度、耐磨性和耐蚀性均得到提高。

关键词: 镁; 等离子体电解渗硼; 表面改性; 微硬度; 耐磨性; 耐蚀性

中图分类号: TG174

Fabrication and Performances of Surface Modified Layers Obtained by Plasma Electrolytic Boronizing on Pure Magnesium

SUN Le MA Ying LI Qihui WANG Sheng WANG Zhanying

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Pure magnesium is treated by plasma electrolytic boronizing (PEB) in borax aqueous solution to prepare a novel surface modified layer to improve its micro-hardness, wear resistance and corrosion resistance. The microstructure, element distribution and phase composition of the PEB surface modified layer are investigated by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffraction (XRD), respectively. Vickers micro-hardness tester, friction and wear tester are employed to characterize the micro-hardness, wear resistance of the PEB surface modified layer, respectively. Meanwhile, the corrosion resistance of the PEB surface modified layer is evaluated by potentiodynamic polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In addition, the mechanism of formation of PEB surface modified layer is also analyzed, and the corresponding physical model is built. The results indicate that the obtained PEB surface modified layer consists of the oxide layer and the diffusion layer. A new phase MgB_2 is detected in the PEB surface modified layer. The maximum micro-hardness of the PEB surface modified layer is about 480 HV, which is almost 16 times than that of the substrate. The friction factor of the PEB surface modified layer is merely 0.11, which decreases by 70.27% in comparison with the substrate. The wear rate of the PEB surface modified layer is about $1.62 \times 10^{-9} \text{ m}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$, which is one order of magnitude lower than that of the substrate. Compared with the substrate, the corrosion current density of the PEB surface modified layer decreases by one order of magnitude, meanwhile both the capacitive loop radius and the impedance modulus increase. Namely, the micro-hardness, wear resistance and corrosion resistance of pure magnesium can be all improved by PEB treatment.

Keywords: magnesium; plasma electrolytic boronizing; surface modification; micro-hardness; wear resistance; corrosion resistance

^{*} 甘肃省创新研究群体计划资助项目(1111RJDA011)。

Fund: Supported by the Creative Research Group Fund Grant of Gansu Province (1111RJDA011).

20210422 收到初稿, 20220803 收到修改稿

0 前言

镁与镁合金被誉为“21 世纪绿色工程材料”, 且因具有密度小、比强度和比刚度高等优点而广泛应用在航空航天、交通运输、电子产品及医疗卫生等领域^[1-4]。但金属镁的化学性质活泼, 电极电位偏低 (-2.37 V), 使得镁与镁合金的抗腐蚀能力较差^[5-8], 这就进一步导致镁与镁合金的广泛应用备受限制, 因此应该先采用适当的表面改性技术对其进行处理, 然后再投入使用。

等离子体电解渗 (Plasma electrolytic saturation, PES) 是一种相对较新的表面防护技术, 这种技术在室温、室压下就可以进行, 且将电化学、热化学、等离子体化学、高温相变和热处理等过程紧密结合在一起^[9-10]。PES 技术因具有处理效率高、成本低廉、环境友好、能处理复杂工件、元素扩散渗入的同时可直接淬火等优点而备受青睐^[9-10], 其中处理效率高是该技术最显著的优点。YEROKHIN 等^[9]研究发现, 与气体渗或者固体包埋等传统化学热处理技术相比, 等离子体电解渗过程中, 非金属元素 (B、C、N) 的扩散系数可以提高 $200\%\sim 250\%$, 处理效率比较高。根据欲渗元素的种类, PES 技术主要分为等离子体电解渗硼 (Plasma electrolytic boronizing, PEB)、等离子体电解渗碳 (Plasma electrolytic carburizing, PEC)、等离子体电解渗氮 (Plasma electrolytic nitriding, PEN) 等^[9-11]。PEB 作为 PES 技术中的一种, 目前主要应用在黑色金属表面改性领域, 获得的表面改性层能显著提高黑色金属的硬度、耐磨性和耐蚀性^[12-17]。

对有色金属而言, 只有少数学者关注了纯钛及钛合金表面的 PEB 研究^[18-20]。ALIEV 等^[18]运用 PEB 技术在纯钛表面制备纳米渗硼层, 并在研究了频率、

占空比对 PEB 过程的影响后, 指出当频率增大、占空比减小时, 纳米渗硼层的尺寸和孔隙率减小, 耐蚀性显著提高。ALIOFKHAZRAEI 等^[19]研究发现, 高电压、低占空比条件下制备的渗硼层厚度增大, 耐蚀性也随之增强。文献^[20]研究表明, 频率、时间和占空比等工艺参数会对 $\gamma\text{-TiAl}$ 钛合金的 PEB 过程产生显著影响。

迄今为止, 国内外有关镁及镁合金表面等离子体电解渗硼的研究鲜有报道。基于此, 本文将黑色金属表面改性领域的 PEB 技术“嫁接”到有色金属表面改性领域, 先在硼砂体系水溶液中采用 PEB 技术处理纯镁基体制备等离子体电解渗硼表面改性层, 接下来分析等离子体电解渗硼表面改性层的微观结构、元素分布、物相组成、硬度、耐磨性与耐蚀性, 并研究等离子体电解渗硼机理, 以期研发出一种将来有望应用在镁合金领域的新型表面防护技术, 进一步改善镁合金的综合性能。

1 试验

1.1 材料与 PEB 表面改性层的制备

选择纯度为 99.89% 的镁锭作为基体材料, 镁锭先经线切割加工成长方体小试样 ($30\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 12\text{ mm}$), 然后在试样的一侧用 $\phi 2.5\text{ mm}$ 的钻头钻孔, 接下来用 $\phi 3\text{ mm}$ 的丝锥攻内螺纹。试验之前, 先用 SiC 砂纸 (300#、500#、1200#、1800# 和 3000#) 打磨试样, 紧接着用无水乙醇超声处理, 然后用冷风吹干, 最后用试样袋装好并放在干燥皿中备用。

使用兰州理工大学自主研发的专用电源, 选择直流模式来制备 PEB 表面改性层, 工作电压为 180 V (加压结束后保持恒定), PEB 处理时间为 30 min , 渗源为硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 导电剂为氢氧化钠, PEB 过程中纯镁试样用铝丝悬挂在阴极上, 不锈钢片则固定在阳极上 (如图 1 所示)。

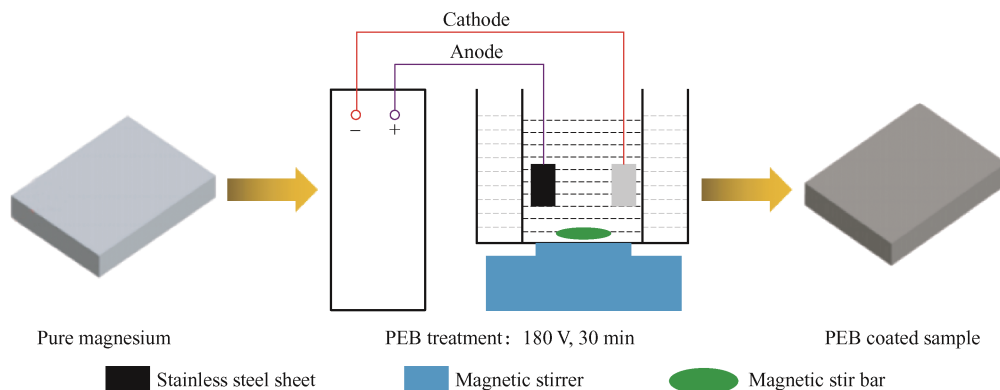


图1 PEB 表面改性层的制备过程

Fig. 1 Preparation process of the PEB surface modified layer

1.2 PEB 表面改性层的表征

PEB 改性层的表面形貌和截面形貌通过 QUANTA-450FEG 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察。PEB 表面改性层的厚度通过 Image J 通用图像分析软件进行测试。PEB 表面改性层的元素分布通过能谱仪 (EDS) 来分析。PEB 表面改性层的物相组成通过 D9-ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 来表征, 阳极选用铜靶, 电子加速电压: 45 kV, 电流 65 mA, 入射角 3° , 扫描范围及步长分别为 $20^\circ \sim 80^\circ$ 和 0.02° 。

PEB 表面改性层的硬度使用 HX-1000TM 型维氏显微硬度计来表征, 载荷为 25 g, 保压时间为 10 s。通过 UMT-2MT 型球-块往复摩擦磨损试验机对 PEB 表面改性层的摩擦因数和磨损率进行表征, 其中对偶为 GCr15 轴承钢钢球 ($\phi=3.0$ mm), 干摩擦状态, 载荷为 2 N, 频率为 1 Hz, 测试时间为 10 min, 磨痕长度为 5.0 mm。测试过程中设备可以自动记录摩擦因数数值, 试样的体积损失使用 MicroXAM-800 型三维表面轮廓仪进行测量, 磨损率用公式 $K = V/FL$ 来计算, 其中 K 为磨损率 ($\text{m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$), V 为体积损失 (m^3), F 为载荷 (N), L 为总的滑动距离 (m)。

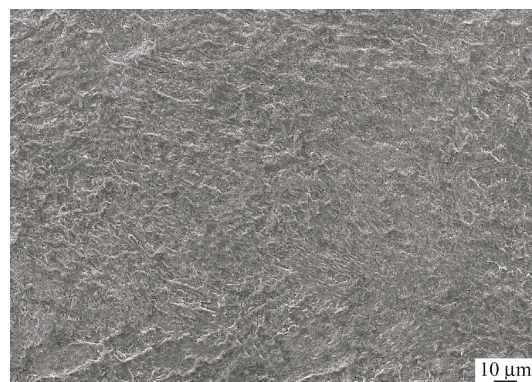
采用动电位极化曲线和电化学阻抗谱 (EIS) 来研究 PEB 表面改性层的耐蚀性, 测试设备均为 CHI760C 型电化学工作站, 测试过程中使用标准三电极体系, 其中工作电极为渗硼试样, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂电极。先将渗硼试样裸露 1 cm^2 的面积, 接着将其放入氯化钠溶液 (质量分数为 3.5%) 中浸泡 30 min, 然后测动电位极化曲线, 测试过程中扫描范围及扫描速率分别为 $-1\ 900$ 到 $-1\ 400 \text{ mV}$ 和 10 mV/s 。对电化学阻抗谱 (EIS) 而言, 各个测试的时间点分别为 0.5、2、4、8、20、36 及 60 h, 测各个时间点的 EIS 曲线时, 初始电位为开路电位, 频率的测试范围为 $10 \text{ mHz} \sim 100 \text{ kHz}$, 振幅是 10 mV, 然后均使用 ZSimpWin3.2 软件来拟合 EIS 测试结果。再者, 为确保数据的可靠性, 动电位极化曲线和 EIS 测试过程中每个试样至少测 4 个位置。

2 结果与讨论

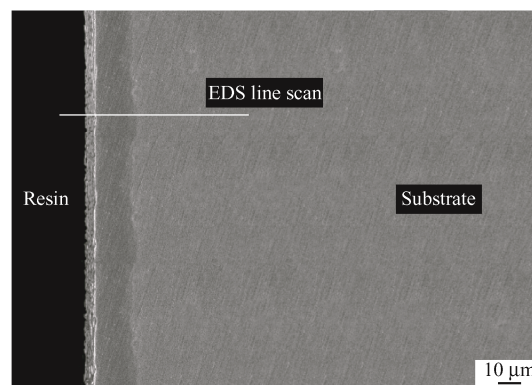
2.1 PEB 表面改性层的微观结构及元素分布

图 2 为 PEB 表面改性层的微观结构及元素分布。从图 2a 中可以看出, PEB 改性层表面凹凸不平,

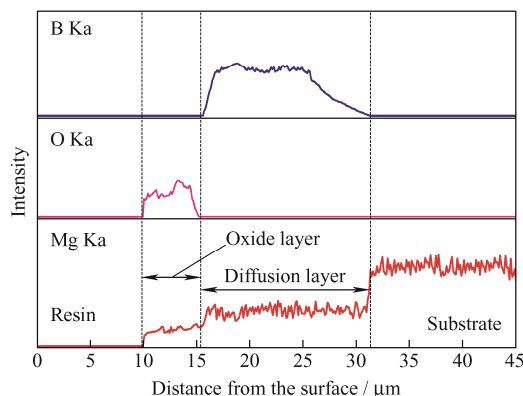
且比较粗糙, 这与 PEB 过程中强烈的等离子体“刻蚀”作用有关^[9]; 同时还发现 PEB 改性层表面出现“干水泥”状特征, 这是因为 PEB 过程中的等离子体化学反应很剧烈, 剧烈的重复烧结反应和局部高温效应使得基体表面被熔融^[9], 而整个 PEB 过程一直处于液态环境, 这就使得熔融态的成膜物质可以在电解液的冷却作用下快速凝固形成“干水泥”状特征。



(a) Surface morphology



(b) Cross-section morphology



(c) Distribution characteristic of elements

图 2 PEB 表面改性层的微观结构及元素分布

Fig. 2 Micro-structure and the distribution characteristic of elements of the PEB surface modified layer

由图 2b 可见, PEB 表面改性层的厚度约为 $21 \mu\text{m}$, 且分层现象较明显, 外层颜色较浅, 内层 (扩

散区) 颜色较深, 且衬度较明显。图 2c 显示, PEB 表面改性层中出现了 Mg、O、B 三种元素, 由于纯镁基体中不存在 B 元素, 故可以确定 PEB 表面改性层中的 B 元素一定来自电解液中的硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 这说明纯镁在硼砂电解液中成功实现了等离子体电解渗硼。同时, 根据 O 元素和 B 元素的分布特点, 可以确定 PEB 表面改性层的外层为氧化层, 内层为扩散层, 厚度分别约为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 和 $16\text{ }\mu\text{m}$ 。另外, 从图 2c 中还可以发现, 氧化层中除 Mg 元素之外, 主要为 O 元素, 而绝大多数 B 元素都集中在扩散层, 并且从扩散层外部到内部 B 元素含量在慢慢减少, 尤其是向里靠近基体位置, B 元素含量的减幅更大。这是由于纯镁在进行等离子体电解渗硼处理时, 活性硼原子是从外到里扩散, 然而越靠基体内部, 温度逐渐降低, 扩散速度逐渐减慢; 同时, 活性硼原子越往基体内部扩散, 需要的扩散激活能就越大, 扩散系数就越小^[21]; 另外, 活性硼原子从外到里迁移时, 需要克服的能垒越来越大^[21]; 所以根据上述分析可知, 越靠基体内部, 活性硼原子的扩散阻力就越大, 扩散速度就越慢, 最终导致硼元素含量就越低。

2.2 PEB 表面改性层的物相

图 3 为 PEB 表面改性层的 XRD 谱图。由图 3 可知, PEB 表面改性层中检测到 MgB_2 , 新物相 MgB_2 的出现再次证明活性硼原子确实渗透进入纯镁基体中。研究表明^[22], MgB_2 属六方晶系 ($a = 0.3086\text{ nm}$, $c = 0.3524\text{ nm}$), 由其晶体结构 (图 4) 可知, MgB_2 是一种插层型化合物, 镁层和硼层交替排列, 沿 c 轴方向交错堆垛, 镁原子层具有三角形结构, 硼原子层具有六角蜂房结构, 且比较规则^[22], 这样的结构有利于提高纯镁的综合性能。

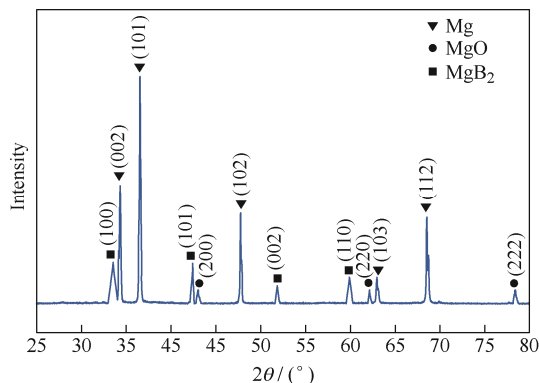


图3 PEB 表面改性层的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the PEB surface modified layer

由图 3 还可以看出, PEB 表面改性层中也检测到了氧化镁 (MgO) 物相。在使用阴极 PEB 技术处

理纯镁时, 金属镁会在等离子体放电区的局部高温环境中与阴极附近的水蒸气发生化学反应得到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (式 (1)), 接下来 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 又会在局部高温条件下发生脱水反应生成 MgO (式 (2)), 随着渗透反应持续不断进行, 上述合成、分解过程也在不断循环, 最终就在等离子体电解渗硼表面改性层的外部慢慢形成了氧化层。

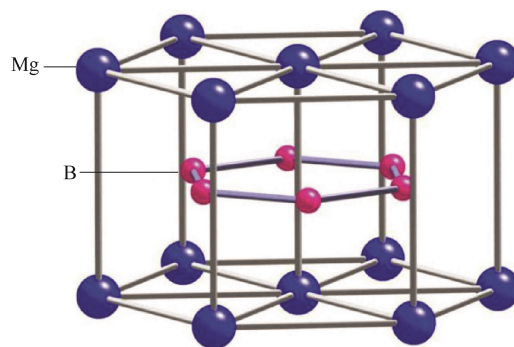
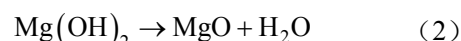
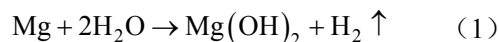
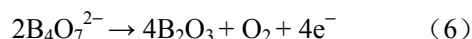
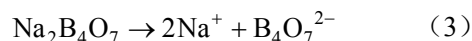


图4 MgB_2 的晶体结构^[22]

Fig. 4 Crystal structure of the MgB_2 ^[22]

2.3 PEB 表面改性层的形成机理

PEB 表面改性层的形成过程如图 5 所示。由图 5 可知, 纯镁的阴极 PEB 处理过程可划分为 4 个阶段, 即电离、置换、吸附和扩散。在纯镁的等离子体电解渗硼过程中, 随着工作电压不断增大, 电解液的温度也在不断升高, 这时电解液中的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 会快速电离得到 Na^+ 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 及 OH^- (式 (3)、(4)), 接下来阴极周围的 Na^+ 得电子形成钠单质 (式 (5)), 而阴极周围的 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 则在焦耳热的作用下分解生成 B_2O_3 (式 (6))^[23-24], 紧接着, 金属钠与 B_2O_3 在阴极表面发生置换反应生成 NaBO_2 (偏硼酸钠) 和 $[\text{B}]$ (活性硼原子) (式 (7))^[23-24]。然后, 这些活性硼原子 $[\text{B}]$ 在物理吸附的作用下, 聚集在纯镁 (阴极) 周围, 并在局部高温条件下通过间隙扩散的方式扩散进入镁晶格, 最后 $[\text{B}]$ (活性硼原子) 和镁原子在化学吸附的作用下结合生成 MgB_2 (式 (8)), 随着渗透反应的持续进行, 就慢慢在纯镁基体内部形成了扩散层。



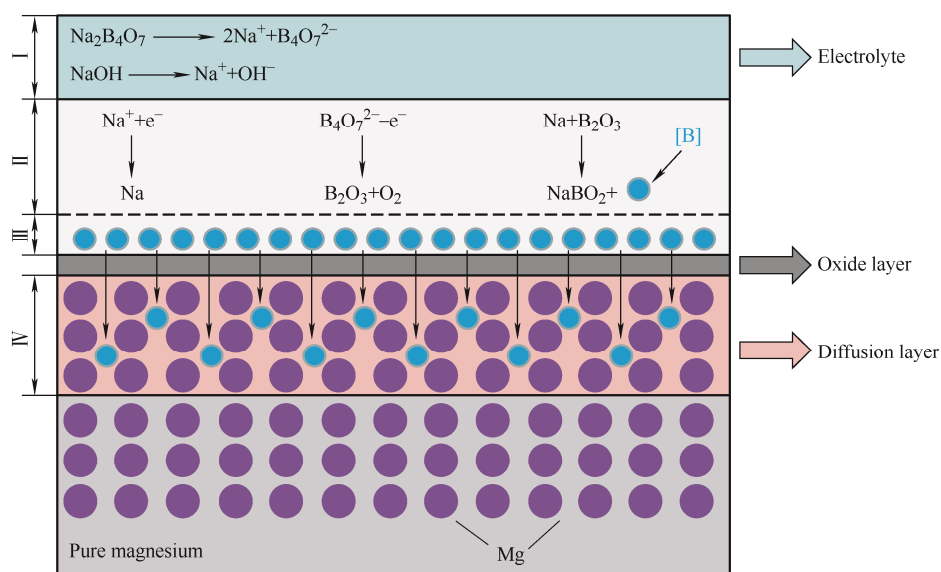


图5 PEB 表面改性层的生成机理示意图: I. 电离; II. 置换; III. 吸附; IV. 扩散

Fig.5 Schematic illustration of the formation mechanism of the PEB surface modified layer:

I. Ionization, II. Replacement, III. Adsorption, IV. Diffusion

2.4 PEB 表面改性层的硬度

图6为PEB表面改性层的截面显微硬度。从图6中可以看出,氧化层的硬度相对较小,氧化层和扩散层分界面处的硬度值比氧化层的大;扩散层的硬度从外到里逐渐减小,最大硬度出现在扩散层外部,约为480HV,是纯镁基体硬度30.5HV的近16倍。

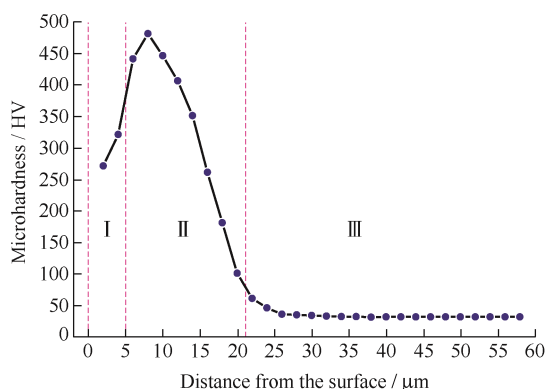


图6 PEB 表面改性层的截面显微硬度:

I. 氧化层; II. 扩散层; III. 基体

Fig.6 Cross-section micro-hardness profiles of the PEB surface modified layer:

I. Oxide layer, II. Diffusion layer, III. Substrate

由此可见,等离子体电解渗硼处理可以增大纯镁的硬度,这归因于渗硼之后PEB改性层中出现MgO和MgB₂新物相。

2.5 PEB 表面改性层的耐磨性

图7为基体和PEB表面改性层的摩擦因数,从图7中可以看出,在干摩擦条件下,基体的摩擦因数随时间的延长波动性较大,而PEB表面改性层的摩擦因数总体上变化平稳,波动性明显比基体的小。从图7中还可以发现,PEB表面改性层的摩擦因数仅为0.11,比基体稳定阶段的摩擦因数(0.37)减小了70.27%,而摩擦因数的降低说明该PEB表面改性层呈现出减摩效应,这有助于磨损率的降低。根据计算结果可知,PEB表面改性层的磨损率为 $1.62 \times 10^{-9} \text{ m}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$,比基体的 $1.18 \times 10^{-8} \text{ m}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 减小了1个数量级。由此可见,PEB表面改性层的耐磨性明显比基体好。

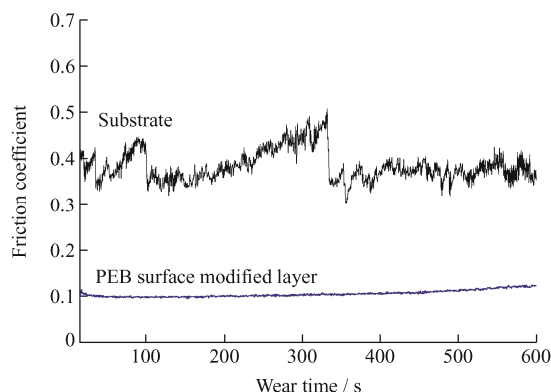


图7 基体和PEB表面改性层的摩擦因数

Fig.7 Friction coefficient of the substrate and the PEB surface modified layer

图8为基体和PEB表面改性层的磨痕形貌。由图8a可知,基体的磨痕凹凸不平且深度较大,而PEB表面改性层的磨痕(图8c)明显更光滑、深度更浅;另外,从图8c中可发现,PEB表面改性层的磨痕宽度约为210 μm ,比基体的700 μm (图8a)减小了490 μm 。图8b显示,基体的磨损表面上存在磨屑、显微犁沟和锐利的磨损边缘,表明纯镁基体在和钢球摩擦副接触时发生了磨粒磨损,这是由

于钢球摩擦副硬度大,而纯镁质地柔软,故在对磨过程中,钢球表面的微凸体压入了纯镁表面,导致纯镁表面已有的氧化层破坏,破碎的氧化物会形成硬质颗粒,在后续与钢球摩擦副相互作用致使磨粒磨损出现。而PEB改性层的磨损表面上(图8d)出现了微裂纹,局部位置还有脱皮现象,这表明PEB表面改性层在与钢球对磨的过程中发生局部压溃而产生了断裂^[21]。

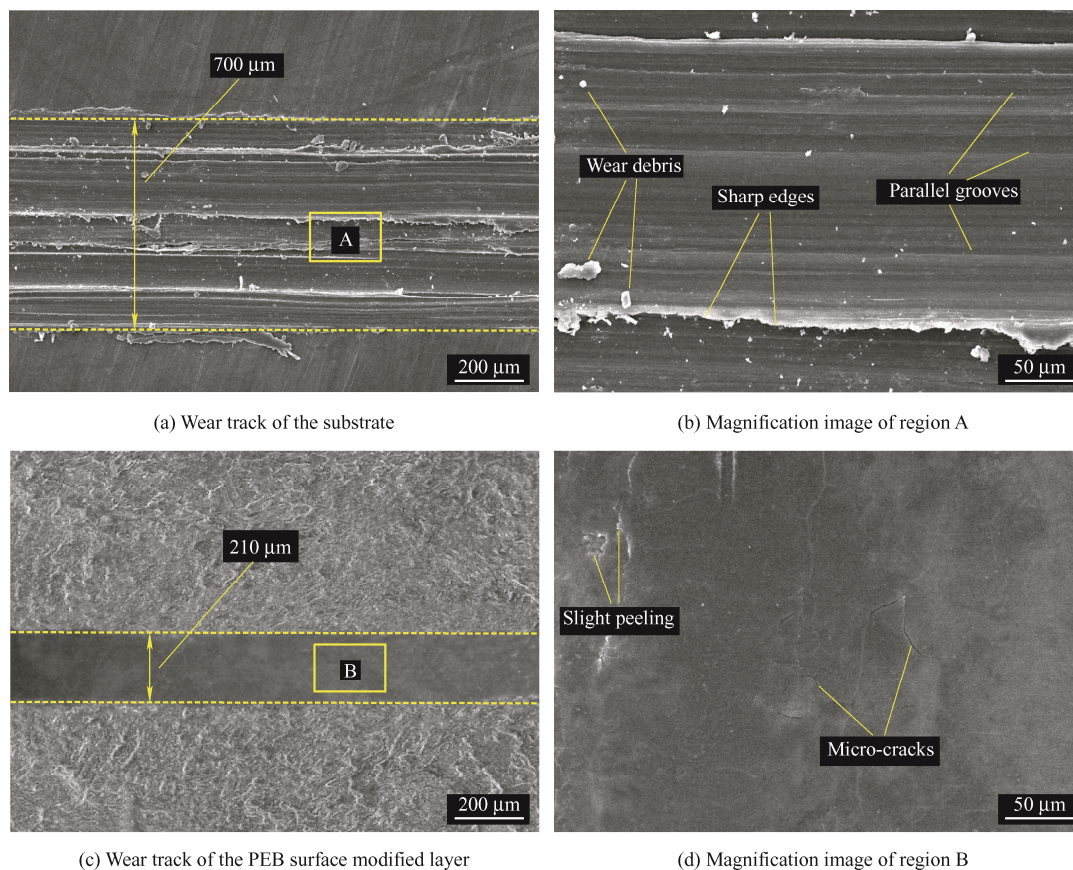


图8 基体和PEB表面改性层的磨痕形貌

Fig. 8 Morphologies of wear tracks of the substrate and the PEB surface modified layer

2.6 PEB表面改性层的耐蚀性

对动电位极化曲线来说,常用腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流密度 J_{corr} 与线性极化电阻 R_p 来评估耐蚀性,且腐蚀电位越大、腐蚀电流密度越小、线性极化电阻越大,防护层的抗腐蚀能力就越强。

纯镁基体和PEB表面改性层的动电位极化曲线如图9所示,对应的拟合数据见表1。由图9和表1可知,PEB表面改性层的腐蚀电位 E_{corr} 为-1.68 V,比基体正移了10 mV;腐蚀电流密度 J_{corr} 为 $71.9 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,比基体减小了1个数量级;线性极化电阻 R_p 为 $5.38 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,比基体增大了1个数量级。这些结果表明纯镁经等离子体电解渗硼处理后,抗腐蚀能力得到了增强。

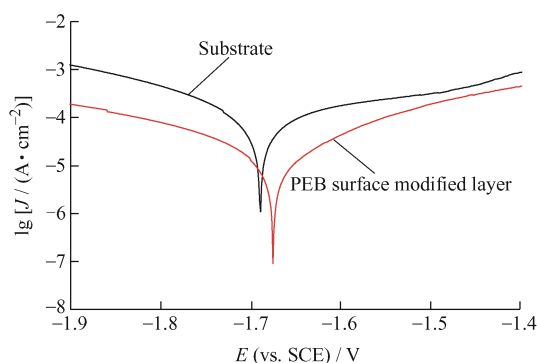


图9 基体和PEB表面改性层的动电位极化曲线

Fig. 9 Potentiodynamic polarization curves of the substrate and the PEB surface modified layer

表 1 基体与 PEB 表面改性层动电位极化曲线的拟合数据

Table 1 Fitted results of potentiodynamic polarization curves of the substrate and the PEB surface modified layer

Sample	Corrosion potential E_{corr} (vs.SCE) / V	Corrosion current density J_{corr} / ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Linear polarization resistance R_p / ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Substrate	-1.69	1.14×10^{-4}	3.35×10^2
PEB surface modified layer	-1.68	7.19×10^{-5}	5.38×10^3

图 10 为基体浸泡 0.5 h 和 PEB 表面改性层浸泡

不同时间的 EIS 曲线, 图 11 为 PEB 表面改性层浸泡不同时间的等效电路, 基体浸泡 0.5 h 及 PEB 表面改性层浸泡不同时间的 EIS 曲线的拟合数据分别如表 2、3 所示。在图 11 所示的等效电路及表 2、3 中: 电解液电阻为 R_s ; 氧化层电阻为 R_o , 与常相位元件 Q_o 并联; 扩散层电阻为 R_d , 与常相位元件 Q_d 并联; 电感电阻为 R_L , 与电感 L 串联; R_f 为基体暴露在腐蚀液中之后表面上形成的钝化膜电阻, 与常相位元件 Q_f 并联; 电荷转移电阻为 R_t , 双电层电容为 C_{dl} 。

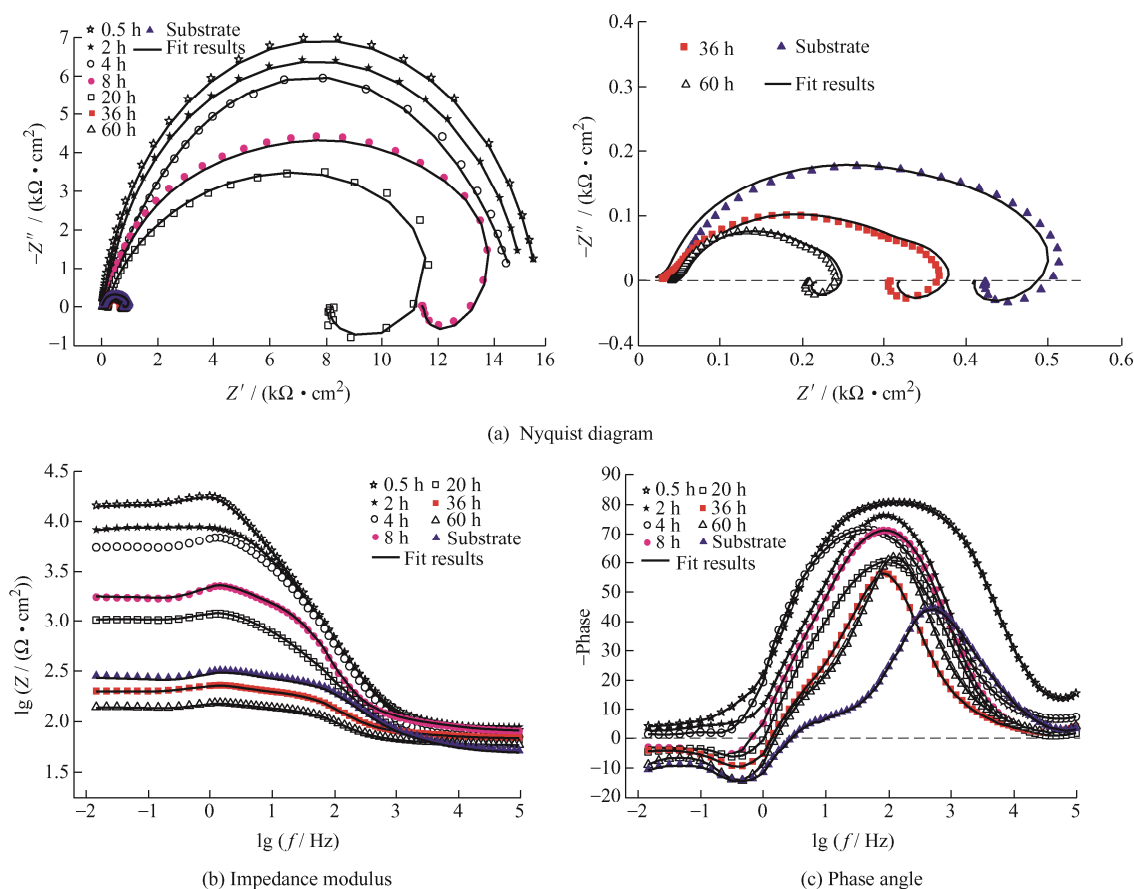


图 10 基体浸泡 0.5 h 和 PEB 表面改性层浸泡不同时间的 EIS 曲线

Fig. 10 EIS diagrams of the substrate immersed for 0.5 h and the PEB surface modified layer at different immersion time

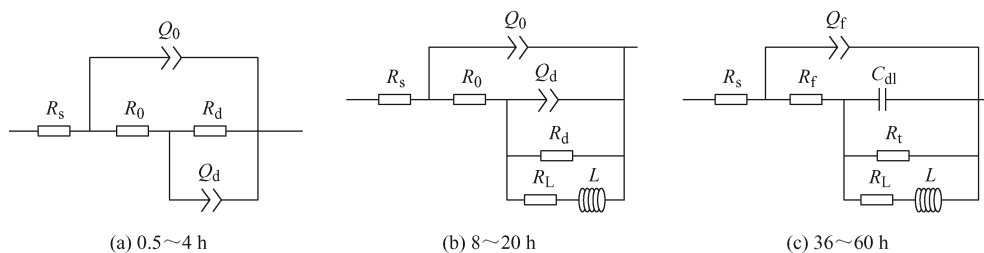


图 11 PEB 表面改性层浸泡不同时间的等效电路

Fig. 11 Equivalent circuits of the PEB surface modified layer at different immersion time

表 2 基体浸泡 0.5 h 的 EIS 曲线拟合结果

Table 2 Fitting results of EIS diagrams of the substrate after 0.5 h of immersion

Time / h	$Q_f / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_f	$R_f / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl} / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_t / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_L / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$L / (\text{kH} \cdot \text{cm}^2)$
0.5	77.2	0.780	0.035	4.56	0.271	0.108	0.113

Q_f : Constant phase element; n_f : Dispersion index; R_f : Passive film resistance; C_{dl} : Double layer capacitance; R_t : Charge transfer resistance; R_L : Inductance resistance; L : Inductance.

表 3 PEB 表面改性层浸泡不同时间的 EIS 曲线拟合结果

Table 3 Fitting results of EIS diagrams of the PEB surface modified layer at different immersion time

Time / h	0.5	2	4	8	20	36	60
Constant phase element $Q_o / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.275	3.450	7.120	46.800	89.200	—	—
Dispersion index n_o	0.780	0.830	0.790	0.870	0.940	—	—
Oxide film resistance $R_o / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.897	0.786	0.645	0.469	0.205	—	—
Constant phase element $Q_d / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.607	0.698	0.765	8.250	8.940	—	—
Dispersion index n_d	0.860	0.810	0.930	0.950	0.960	—	—
Diffusion layer resistance $R_d / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	21.50	8.97	7.84	3.76	1.12	—	—
Inductance resistance $R_L / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	—	—	—	7.76	1.48	0.106	0.095
Inductance $L / (\text{kH} \cdot \text{cm}^2)$	—	—	—	2.67	1.52	0.112	0.079
Constant phase element $Q_f / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	—	—	—	—	—	78.9	578.0
Dispersion index n_f	—	—	—	—	—	0.940	0.970
Passive film resistance $R_f / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	—	—	—	—	—	0.033	0.027
Double layer capacitance $C_{dl} / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	—	—	—	—	—	7.14	84.70
Charge transfer resistance $R_t / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	—	—	—	—	—	0.257	0.223

对电化学阻抗谱 (EIS) 而言, 通常采用容抗弧半径与阻抗模值来评估防护层的抗腐蚀能力, 并且容抗弧半径与阻抗模值越大, 防护层的抗腐蚀能力就越强^[25]。由图 10 与表 3 可知, 在浸泡初期(0.5 h), PEB 表面改性层的容抗弧半径与阻抗模值都比较大, 这说明在浸泡的初始阶段, PEB 表面改性层的抗腐蚀能力较强, 这和图 9 中动电位极化曲线的结果吻合。浸泡 4 h 后, PEB 表面改性层的容抗弧半径与阻抗模值均在逐渐减小, 表明随着腐蚀性离子 (Cl^-) 源源不断的入侵, PEB 表面改性层的抗腐蚀能力在逐渐减弱。当浸泡时间从 8 h 延长到 20 h 时, 图 10c 中 PEB 表面改性层的低频相位角为正值, 同时图 10a 的 Nyquist 图中出现了低频感抗弧, 这说明 PEB 表面改性层的抗腐蚀能力在进一步减弱, 腐蚀性 Cl^- 离子在慢慢地破坏基体。当浸泡时间超过 36 h 后, PEB 表面改性层的容抗弧半径与阻抗模值都快速减小, 而且比纯镁基体的还要小, 说明在这个浸泡阶段 PEB 表面改性层已经完全失效, 不能给纯镁基体提供耐蚀性保护。

从表 3 中还可以发现, 在整个浸泡过程中,

扩散层电阻 R_d 始终要比氧化层电阻 R_o 大, 说明扩散层的耐蚀性要比氧化层好, 即 PEB 表面改性层的耐蚀性主要取决于内部扩散层, 外部氧化层由于结构疏松而耐蚀性相对较差。另外, 从 EIS 结果还可以看出, PEB 表面改性层的腐蚀失效过程经历了 3 个阶段: 腐蚀介质逐渐渗入 PEB 表面改性层、腐蚀介质侵蚀基体和 PEB 表面改性层完全失效。

文献[26]表明, 纯镁表面防护层的耐蚀性主要受防护层的厚度、致密度、化学成分及物相、表面缺陷等因素的共同影响。对本研究而言, 从图 2b 中可以看出, 纯镁经等离子体电解渗硼处理后, 获得了厚度约 21 μm 的 PEB 表面改性层, 而较高的厚度可以作为良好的物理屏障, 抑制腐蚀介质的渗透, 为基体提供有效的耐蚀性保护; 同时, 在 PEB 表面改性层中检测到具有六方晶系结构的 MgB_2 新物相 (图 3), 这也有利于提高纯镁的耐蚀性; 另外, 由图 2a 可知, PEB 改性层表面上没有明显的缺陷。由此可见, 纯镁经等离子体电解渗硼处理后, 耐蚀性得到了提高。

3 结论

(1) 在硼砂体系电解液中, 采用等离子体电解渗硼技术成功在纯镁表面制备得到表面改性层, 探索出一种未来有望应用在镁合金上的新型表面改性层制备方法, 以进一步提高镁合金的综合性能。

(2) 纯镁的等离子体电解渗硼过程经历电离、置换、吸附和扩散 4 个阶段, 获得的 PEB 表面改性层由氧化层和扩散层组成, 且在 PEB 表面改性层中检测到 MgB_2 新物相。分析 PEB 表面改性层的生成机理, 并建立物理模型。

(3) PEB 表面改性层的最大硬度约为 480 HV, 是基体的近 16 倍; 摩擦因数仅为 0.11, 比基体减小了 70.27%, 磨损率为 $1.62 \times 10^{-9} \text{ m}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$, 比基体减小了 1 个数量级; 腐蚀电流密度比基体减小了 1 个数量级, 容抗弧半径和阻抗模值均比基体大。纯镁经等离子体电解渗硼处理后, 硬度、耐磨性和耐蚀性均得到提高。

参 考 文 献

- [1] 王亚明, 邹永纯, 王树棋, 等. 金属微弧氧化功能陶瓷涂层设计制备与使役性能研究进展[J]. 中国表面工程, 2019, 31(4): 20-45.
WANG Yaming, ZOU Yongchun, WANG Shuqi, et al. Design, fabrication and performance of multifunctional ceramic coatings formed by microarc oxidation on metals: A critical review[J]. China Surface Engineering, 2019, 31(4): 20-45. (in Chinese)
- [2] DONG H R, MA Y, WANG S, et al. Effect of growth rate on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(9): 2399-2404.
- [3] 陈宏, 王成成, 康亚斌, 等. 镁合金微弧氧化的研究现状[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 49-60.
CHEN Hong, WANG Chengcheng, KANG Yabin, et al. Research status of micro-arc oxidation of magnesium alloy[J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 49-60. (in Chinese)
- [4] SONG J F, SHE J, CHEN D L, et al. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8(1): 1-41.
- [5] AN L Y, MA Y, LIU Y P, et al. Effects of additives, voltage and their interactions on PEO coatings formed on magnesium alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 354(10): 226-235.
- [6] 李玉峰, 高文博, 史凌志, 等. 超疏水涂层的制备及其对 Mg-Li 合金的防腐性能[J]. 中国表面工程, 2020, 33(5): 1-9.
LI Yufeng, GAO Wenbo, SHI Lingzhi, et al. Preparation of superhydrophobic coating and its corrosion resistance to Mg-Li alloy[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(5): 1-9. (in Chinese)
- [7] ZHANG R F, ZHANG S F, SHEN Y L, et al. Influence of sodium borate concentration on properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on magnesium alloys[J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 6602-6610.
- [8] 董海荣, 马颖, 郭惠霞, 等. AZ91D 镁合金微弧氧化膜的致密性及其对耐蚀性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(4): 844-851.
DONG Hairong, MA Ying, GUO Huixia, et al. Compactness of micro-arc oxidation coatings on AZ91D magnesium alloys and its effect on coating corrosion resistance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(4): 844-851. (in Chinese)
- [9] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 122(7): 73-93.
- [10] BELKIN P N, PASINKOVSKIY E A. Heat treatment and case hardening of steels subjected to heat in electrolytic solutions[J]. Metals Science Heat Treatment, 1989, 31(6): 331-337.
- [11] BELKIN P N, YEROKHIN A, KUSMANOV S A, et al. Plasma electrolytic saturation of steels with nitrogen and carbon[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 307(3): 1194-1218.
- [12] 王彬, 薛文斌, 金小越, 等. 金属表面液相等离子体电解渗硼技术[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 37-48.
WANG Bin, XUE Wenbin, JIN Xiaoyue, et al. Plasma electrolytic boriding technology on surface of metals[J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 37-48. (in Chinese)
- [13] TAVAKOLI H, MOUSAVI KHOIE S M, RASOOLI F, et al. Electrochemical and physical characteristics of the steel treated by plasma-electrolysis boronizing[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 276(2): 529-533.
- [14] JIANG Y F, BAO Y F, WANG M. Kinetic analysis of additive on plasma electrolytic boriding[J]. Coatings, 2017, 7(5): 1-9.
- [15] TAHERI P, DEGHANIAN C, ALIOFKHAZRAEI M, et al. Evaluation of nanocrystalline microstructure, abrasion, and corrosion properties of carbon steel treated by plasma

- electrolytic boriding[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2007, 4(1): 711-716.
- [16] ALAVI S H, DEHGHANIAN C, TAHERI P. Investigation of corrosion behaviour of carbon steel coated by pulsed plasma electrolytic boronizing technique in 3.5% NaCl aqueous solution[J]. *Surface Engineering*, 2011, 27(7): 509-514.
- [17] BÉJAR M A, HENRIQUEZ R. Surface hardening of steel by plasma-electrolysis boronizing[J]. *Materials and Design*, 2009, 30(5): 1726-1728.
- [18] ALIEV M K H, SABOOR A. Pulsed nanocrystalline plasma electrolytic boriding as a novel method for corrosion protection of CP-Ti (Part 1: Different frequency and duty cycle)[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2007, 30(6): 601-605.
- [19] ALIOFKHAZRAEI M, ROUHAGHDAM A S, HEYDARZADEH A, et al. Nanostructured layer formed on CP-Ti by plasma electrolysis (effect of voltage and duty cycle of cathodic / anodic direction)[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113(2): 607-612.
- [20] ALIOFKHAZRAEI M, HASSANZADEH-TABRIZI S A, ROUHAGHDAM A S, et al. Nanocrystalline ceramic coating on γ -TiAl by bipolar plasma electrolysis (effect of frequency, time and cathodic / anodic duty cycle)[J]. *Ceramics International*, 2009, 35(5): 2053-2059.
- [21] 曾晓雁, 吴懿平. 表面工程学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2001.
- ZENG Xiaoyan, WU Yiping. *Surface engineering techniques*[M]. Beijing: China Machine Press, 2001. (in Chinese)
- [22] 李文献. 二硼化镁 (MgB_2) 的超导机理和性能研究[D]. 上海: 上海大学, 2011.
- LI Wenxian. A study on the superconductivity mechanism of MgB_2 and its superconducting properties[D]. Shanghai: Shanghai University, 2011. (in Chinese)
- [23] HAN S H, CHUN J S. A study on the electroboronizing of steel by superimposed cyclic current[J]. *Journal of Materials Science*, 1980, 15(6): 1379-1386.
- [24] LIU R, WANG B, WU J, et al. Spectroscopic investigation of plasma electrolytic borocarburing on q235 low-carbon steel[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 321(4): 348-352.
- [25] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- CAO Chunan, ZHANG Jianqing. *An introduction to electrochemical impedance spectroscopy*[M]. Beijing: Science Press, 2002. (in Chinese)
- [26] 吕维玲. AZ91D 镁合金微弧氧化膜制备的调控及膜层表征方法的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2010.
- LÜ Weiling. *Control principle of fabrication and characterization for micro-structure and properties of micro-arc oxidation coatings on AZ91D magnesium alloys*[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2010. (in Chinese)
-
- 作者简介: 孙乐, 男, 1986 年出生, 博士研究生。主要研究方向为镁合金表面改性及防护。
E-mail: 283640478@qq.com
- 马颖 (通信作者), 女, 1966 年出生, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为轻金属表面改性及防护。
E-mail: maying@lut.edu.cn