

## AZ91D 镁合金微弧氧化电参数对其耐蚀性的影响

尚伟<sup>1</sup>, 温玉清<sup>1,2</sup>, 李秀广<sup>1</sup>, 黄明仁<sup>1</sup>, 卢钊成<sup>1</sup>

(1. 桂林理工大学, 桂林 541004; 2. 北京科技大学, 北京 100083)

**[摘 要]** 在铝酸盐体系中对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化处理。利用田口式实验设计法探讨微弧氧化过程电参数对膜层耐蚀性的影响, 确定了最佳工艺参数为: 电压 180 V, 氧化时间 30 min, 频率 50 Hz, 占空比 30%。用交流阻抗分析膜层的耐腐蚀性能, 结果表明: 最佳工艺条件下所制备微弧氧化, 膜层电阻比镁合金基体提高了 2 个数量级, 耐蚀性有所增强。

**[关键词]** 镁合金; 微弧氧化; 电参数; 田口式实验设计法; 交流阻抗

**[中图分类号]** TG174.451

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2012)01-0037-04

## Effects of Electric Parameters on Properties of Micro-arc Oxidation Films Formed on Magnesium Alloys AZ91D

SHANG Wei<sup>1</sup>, WEN Yu-qing<sup>1,2</sup>, LI Xiu-guang<sup>1</sup>, HUANG Ming-ren<sup>1</sup>, LU Yi-cheng<sup>1</sup>

(1. Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;

2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**[Abstract]** Micro-arc oxidation films were prepared on magnesium alloy AZ91D in a aluminate electrolyte. The effects of electric parameters during the micro-arc oxidation process on properties of MAO films were systematically investigated using the Taguchi experimental analysis method. The optimized parameters are 180 V voltage, 30 min oxidation time, 50 Hz frequency, 30% duty cycle. The corrosion resistance of the MAO film was examined by means of AC impedance. The results show that the resistance of MAO film treated on optimized conditions increase by two orders compared with the magnesium alloy substrate. This enhances the corrosion resistance of the magnesium alloy.

**[Key words]** magnesium alloy; micro-arc oxidation; electric parameters; taguchi experimental analysis method; EIS

微弧氧化是利用微弧区瞬间高温作用直接在 Al, Mg 和 Ti 等阀金属表面原位生成陶瓷膜, 从而提高其耐蚀、耐磨、绝缘和抗高温氧化性能的一种表面处理技术<sup>[1-2]</sup>。它的工艺特点是氧化电压突破了传统的阳极氧化的工作电压范围, 进入高压放电区。由于电极上发生了等离子放电, 在电极上则原位生成氧化膜。微弧氧化技术与其它许多表面处理技术, 尤其与阳极氧化技术相比, 能够显著提高金属的表面性能<sup>[3]</sup>, 如硬度、耐磨性、耐腐蚀性和结合力等, 因此, 微弧氧化技术具有很广阔的应用前景。随着对微弧氧化技术的深入研究, 研究者们发现<sup>[4]</sup>, 电解液组分及其浓度、电参数、溶液温度和 pH 值等都会对镁合金微弧氧化成膜效果产生影响, 其中电参数很大程度地影响微弧氧化膜的性质。这主要是由于两方面的原因: 一方面是因为电

参数能够改变阴离子传递过程, 从而影响微弧氧化膜层的组成; 另一方面是因为电参数与微弧氧化膜的厚度和表面形貌有关。

文中在铝酸盐体系中对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化处理, 并探讨了微弧氧化过程电参数对膜层耐蚀性的影响, 确定了最佳工艺参数。

## 1 试验

### 1.1 样品的制备及前处理

实验选用 AZ91D 镁合金, 其成分为: 8.8% (质量分数, 后同) 铝, 0.81% 锌, 0.21% 锰, 余量为镁。将样品切割成 20 mm × 15 mm × 3 mm 的长方体, 对试样表面依次用 240, 360, 600, 1000 目的水磨砂纸打磨。

**[收稿日期]** 2011-09-18; **[修回日期]** 2011-11-25

**[基金项目]** 广西教育厅科研项目 (200911MS110); 广西教育厅科研项目 (201012MS104)

**[作者简介]** 尚伟 (1978—), 女, 河南洛阳人, 博士, 讲师, 主要从事材料表面处理方面的教学与研究。

对切割、磨光后的试样非工作面进行密封处理,防止与电解液接触的导线发生火花放电,保持工作面积恒定。密封处理所用材料为环氧树脂与聚酰胺按 1 : 0.5~1 的质量配比,密封后只暴露约为 20 mm×20 mm 的表面。最后进行除油,吹干备用。除油液由 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 组成,60~70 ℃ 下在该溶液中处理 10 min,之后再用热水和冷水分别清洗试样表面,试验过程中用水均采用蒸馏水。

1.2 微弧氧化及膜层的性能测试

微弧氧化电源为 HKDA 直流脉冲电源。电解液为已研制的铝酸钠-氢氧化钠-蒙脱石-阿拉伯树胶体系,pH 值为 12~13。样品作为工作电极,不锈钢板作为对电极进行试验。电参数采用田口式实验法设计四因素三水平实验。利用 CHI660B 电化学工作站进行交流阻抗的测试,工作电极密封预留 1 cm<sup>2</sup> 作为研究电极,铂电极作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极,腐蚀介质为 3.5% 的 NaCl 溶液。溶液均采用分析纯试剂,以蒸馏水配制。测试前,工作电极先在开路电位下稳定 10 min。动电位极化曲线测试的扫描速度选择 5 mV/s,交流阻抗测试于开路电位下进行,测试频率范围为 100 kHz~0.01 Hz,电位扰动幅值为±5 mV。交流阻抗实验数据采用 ZView2 软件进行拟合。

表 2 动电位腐蚀测试结果

Tab.2 Results of potentiodynamic

| 实验号 | $\beta_a / V$ |          | $\beta_c / V$ |          | $J_{corr} / (\times 10^{-6} A \cdot cm^{-2})$ |          | $R_p / (\Omega \cdot cm^2)$ |       |
|-----|---------------|----------|---------------|----------|-----------------------------------------------|----------|-----------------------------|-------|
|     | 测试 1          | 测试 2     | 测试 1          | 测试 2     | 测试 1                                          | 测试 2     | 测试 1                        | 测试 2  |
| 1   | 0.014 11      | 0.012 03 | 0.015 20      | 0.017 76 | 1.713 0                                       | 0.927 7  | 1 857                       | 3 361 |
| 2   | 0.014 34      | 0.014 21 | 0.012 58      | 0.015 92 | 7.875 0                                       | 7.717 0  | 370                         | 423   |
| 3   | 0.015 93      | 0.014 28 | 0.014 46      | 0.012 76 | 3.870 0                                       | 13.340 0 | 852                         | 220   |
| 4   | 0.011 31      | 0.011 41 | 0.015 07      | 0.013 20 | 0.966 9                                       | 2.970 0  | 2 905                       | 896   |
| 5   | 0.016 85      | 0.014 65 | 0.015 85      | 0.014 03 | 2.920 2                                       | 4.665 0  | 1 216                       | 668   |
| 6   | 0.019 94      | 0.014 67 | 0.016 26      | 0.017 39 | 0.559 5                                       | 0.742 8  | 6 960                       | 4 658 |
| 7   | 0.014 18      | 0.012 22 | 0.014 62      | 0.014 69 | 3.083 0                                       | 8.144 0  | 1 015                       | 356   |
| 8   | 0.016 00      | 0.018 10 | 0.010 32      | 0.009 36 | 5.868 0                                       | 2.770 0  | 465                         | 968   |
| 9   | 0.014 28      | 0.018 86 | 0.013 78      | 0.013 64 | 2.768 0                                       | 0.795 2  | 1 102                       | 4 328 |

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3 \times J_{corr} \times (\beta_a + \beta_c)}$$

(1)

利用公式(2)<sup>[6]</sup>把表 2 中每个试验的两个极化电阻值转变为平均信噪比。用平均信噪比作为不同微弧氧化膜层耐蚀性的评价指标,而不是直接使用极化电阻值,其信噪比结果见表 3。每个因素对微弧氧化膜耐蚀性的响应是通过平均信噪比计算的,各因素响应结果列于表 4。

$$S/N_{HB} = -10 \lg \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_{pi}^2} \right)$$

(2)

2 结果与讨论

2.1 田口式实验设计

在铝酸钠碱性电解液体系中,采用不同的电参数进行微弧氧化成膜试验。采用田口式实验设计法<sup>[5]</sup>进行电参数的优化,电参数分别为电压(*U*),氧化时间(*t*),频率(*f*),占空比(*D*)。对膜层性能的评价指标为平均信噪比(*S/N*)。田口式实验设计见表 1。

表 1 设计的因素和水平

Tab.1 Design factors and levels

| 水平 | 因素           |                |               |              |
|----|--------------|----------------|---------------|--------------|
|    | <i>U</i> / V | <i>t</i> / min | <i>f</i> / Hz | <i>D</i> / % |
| 1  | 160          | 10             | 50            | 30           |
| 2  | 180          | 20             | 100           | 50           |
| 3  | 200          | 30             | 200           | 70           |

2.2 田口式实验结果及分析

2.2.1 实验结果

镁合金表面微弧氧化膜的耐蚀性,是通过在 3.5% NaCl 溶液中测得的动电位极化曲线进行表征。利用塔费尔区外推法直接从极化曲线上得到腐蚀电流密度(*J<sub>corr</sub>*)和阴、阳极塔菲尔斜率( $\beta_c, \beta_a$ ),极化电阻(*R<sub>p</sub>*)通过公式(1)<sup>[10]</sup>计算。不同样品的动电位腐蚀测试数据列于表 2。

表 3 信噪比结果

Tab.3 The S/N ratios

| 实验号 | <i>U</i> / V | <i>t</i> / min | <i>f</i> / Hz | <i>D</i> / % | $R_p / (\Omega \cdot cm^2)$ |       | <i>S/N</i> |
|-----|--------------|----------------|---------------|--------------|-----------------------------|-------|------------|
|     |              |                |               |              | 测试 1                        | 测试 2  |            |
| 1   | 160          | 10             | 50            | 30           | 1 857                       | 3 361 | 67.230     |
| 2   | 160          | 20             | 100           | 50           | 370                         | 423   | 51.907     |
| 3   | 160          | 30             | 200           | 70           | 852                         | 220   | 49.578     |
| 4   | 180          | 10             | 100           | 70           | 2 905                       | 896   | 61.662     |
| 5   | 180          | 20             | 200           | 30           | 1 216                       | 668   | 58.360     |
| 6   | 180          | 30             | 50            | 50           | 6 960                       | 4 658 | 74.767     |
| 7   | 200          | 10             | 200           | 50           | 1 015                       | 356   | 53.535     |
| 8   | 200          | 20             | 50            | 70           | 465                         | 968   | 55.458     |
| 9   | 200          | 30             | 100           | 30           | 1 102                       | 4 328 | 63.581     |

表 4 因素响应结果  
Tab. 4 The factor response

| 水平 | 因素     |        |        |        |
|----|--------|--------|--------|--------|
|    | $U$    | $t$    | $f$    | $D$    |
| 1  | 56.238 | 60.809 | 65.818 | 63.057 |
| 2  | 64.930 | 55.242 | 59.050 | 60.070 |
| 3  | 57.525 | 62.642 | 53.824 | 55.566 |

2.2.2 电压的影响

电压影响微弧氧化膜的耐蚀性,是通过改变膜层厚度和孔隙率来实现的。膜层厚度随电压增大而增加,终止电压越高膜层越厚。假如膜层孔隙率随膜厚增加而保持不变,那么膜层的耐蚀性随着膜厚增加而增大。然而,随着电压增大,火花尺寸增大,导致孔径增大,膜层粗糙、疏松,使膜层耐蚀性降低<sup>[7]</sup>。因此,对于电压,存在一个能使微弧氧化膜耐蚀性最大的优化值。由表 4 可以看出,随着电压由 160 V 升高到 180 V,平均信噪比增大。当电压达到 200 V 时,平均信噪比又呈下降趋势。综合效果是在电压 180 V 时,微弧氧化膜层的耐蚀性最大。

2.2.3 氧化时间的影响

由表 4 可以看出,随着反应时间由 10 min 升高到 20 min,平均信噪比下降。当时间继续增加到 30 min 时,平均信噪比又上升。这可能是由于膜层表面形貌和厚度的变化造成的。Ma<sup>[5]</sup> 讨论了反应时间与膜层厚度和形貌的关系,反应时间的增加一方面导致了微弧氧化过程中大而长的火花的持续产生,这使得膜层的孔隙增多,耐蚀性降低,另一方面则有益于膜层厚度增加,使耐蚀性提高。

2.2.4 频率的影响

由表 4 可以看出,随频率的不断升高,平均信噪比呈逐渐下降的趋势。频率对膜层形态起到重要的影响,从而影响微弧氧化膜的耐蚀性。频率越高,周期越短,即一个循环的时间越短。这就意味着每秒的击穿次数越多,膜层孔隙率增大。另外,对于给定的占空比,一个循环的时间越短,在一个循环中持续氧化的时间越少,就会导致膜层厚度越小。由于以上两个原因,随着频率的增加,微弧氧化膜层的耐蚀性降低。

2.2.5 占空比的影响

占空比定义为在一个脉冲周期内,电流的导通时间与整个周期的比值。在导通时间内,膜层被击穿产生微孔,不导通时,熔融的氧化产物发生凝固,使微孔愈合。改变占空比的大小也就是调整微弧氧化过程中导通与断开的的时间。占空比小,表明一个脉冲周期内导通时间短而断开时间长,占空比大,表明一个脉冲周期内导通时间长而断开时间短。从表 4 可以看出,随占空比的不断升高,平均信噪比不断下降,微弧氧化膜的

耐蚀性呈现下降趋势。其耐蚀性下降的原因是由于占空比越大,导致单脉冲放电能量过大,会使微弧氧化膜层局部发生强烈放电,膜层表面的温度相对比较高,氧化膜的孔径增大,导致其致密性下降,耐蚀性减小<sup>[8]</sup>。

表 4 中  $S/N$  越大,反映该水平对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜耐蚀性的响应越大,即平均信噪比越大表明膜层耐蚀性较好,因此在每个因素中选择最大的平均信噪比来决定最优水平。根据以上分析,确定最佳工艺参数:电压为 180 V,氧化时间为 30 min,频率为 50 Hz,占空比为 30%。

2.3 微弧氧化膜的交流阻抗分析

验证实验是证实前面实验结论的最后一步,假如验证实验的结论与期望的实验结论不一致,就要重新设计新的田口式实验。实施验证实验所采取的电参数条件为:电压 180 V,氧化时间 30 min,频率 50 Hz,占空比 30%。验证实验采用交流阻抗测试,图 1 显示了优化条件下所制备的微弧氧化膜层和镁合金基体,在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗测试结果,其中黑色圆点和方框表示实验测量结果,直线为非感抗部分的拟合结果。图 2 为模拟的等效电路。

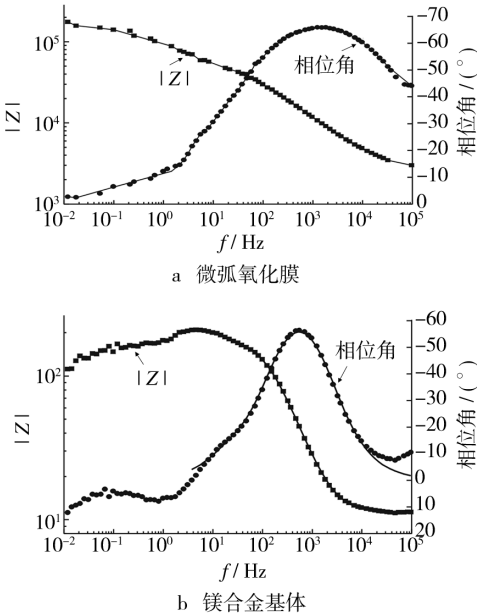


图 1 不同试样的 Bode 图和拟合曲线

Fig. 1 Bode plot of the experimental and simulated data curve of the different samples

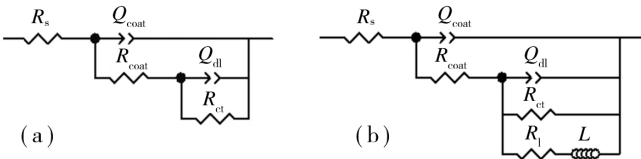


图 2 模拟的等效电路

Fig. 2 Equivalent circuit model used in the simulation

由图 1a 可以看出,微弧氧化处理的试样呈现出两个波峰,在频率  $100\sim 10^5$  Hz 范围内有一个波峰,在大约 10 Hz 左右的范围内还有一个不太明显的波峰。因此拟建立其等效电路,如图 2a 所示。由图 1b 可以看出,AZ91D 镁合金基体在自腐蚀电位下的电化学阻抗谱由高频容抗弧、中低频容抗弧和低频感抗弧构成。高频容抗弧对应的是镁合金表面自身氧化层的性质,中低频容抗弧对应的是界面双层的性质,而低频感抗弧的出现则可能是由于活性粒子在镁合金表面的不稳

定吸附,以及与生成不稳定的中间产物有关。考虑到感抗弧的存在,因此拟建立其等效电路如图 2b 所示。其中  $R_s$  为溶液电阻, $R_{coat}$  及  $C_{coat}$  分别代表微弧氧化膜层(自然氧化膜层)的电阻与电容, $C_{dl}$  为界面双层电容, $R_{ct}$  为界面双层荷移电阻, $L$  和  $R_l$  表示感抗部分的性质。可以看出,拟合的数据从高频至低频与实验测得的交流阻抗谱都能较好地吻合,表明模拟的等效电路是合理的,拟合结果列于表 5。

由表 5 可以看出,镁合金基体的膜层电阻只有

表 5  Bode 图的拟合结果  
Tab.5 Fitting result of Bode plot

| 样品    | $R_s$<br>$/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$ | $Q_{coat}$<br>$/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$ | $n_1$ | $R_{coat}/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$ | $Q_{dl}$<br>$/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$ | $n_2$ | $R_{ct}$<br>$/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$ |
|-------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------|
| 镁合金基体 | 0.01                                         | 13.20                                             | 0.92  | 0.17                                        | 255.01                                          | 1.00  | 0.03                                            |
| 微弧氧化膜 | 1.93                                         | 0.77                                              | 0.54  | 66.28                                       | 9.32                                            | 0.51  | 163.32                                          |

$170\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,界面电容达到  $255.01\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ,而且界面双层荷移电阻非常小。说明镁合金表面自身形成的氧化层对镁合金基体基本起不到保护作用。而镁合金经过微弧氧化处理后,其膜层电阻达到  $6.628\times 10^4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,界面双层的荷移电阻达到  $1.633\times 10^5\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。这可能与微弧氧化膜的特殊结构有关。一些文献认为<sup>[9-11]</sup>,微弧氧化膜是由内层紧密层和外层疏松层组成。外层疏松层粗糙多孔,内部紧密层则较为致密,与镁合金基体属于冶金结合,拟合的界面双层荷移电阻应该包括了微弧氧化膜内部致密层的电阻。因此,优化条件下所制备的微弧氧化膜的耐蚀性比镁合金基体有了较大的提高。

3  结论

1) 对于铝酸盐体系的微弧氧化过程,使用田口式实验设计法研究电参数对镁合金上微弧氧化膜层耐蚀性的影响,制备出对 AZ91D 镁合金具有腐蚀保护作用的氧化物涂层。优化的工艺参数为:电压 180 V,氧化时间 30 min,频率 50 Hz,占空比 30%。

2) 根据对微弧氧化膜的结构分析,提出了镁合金表面微弧氧化膜和镁合金基体的等效电路模型,并分别对其交流阻抗谱进行了拟合,拟合结果与实验结果一致。在优化条件下所制备的微弧氧化膜的膜层电阻比镁合金基体提高了两个数量级,能够起到防腐蚀的作用,提高了镁合金的耐蚀性。

[  参  考  文  献  ]

[1]  章志友,赵晴,刘月娥. 镁合金微弧氧化工艺及陶瓷层耐

蚀性能研究[J]. 电镀与涂饰,2008,27(5):30-34.  
[2]  胡会利,高宁宁,于元春,等. 镁合金表面微弧氧化陶瓷膜的形成过程研究进展[J]. 电镀与涂饰,2009,28(12):35-38.  
[3]  邓妹皓,易丹青,龚竹青,等. 镁合金微弧氧化膜的制备工艺研究[J]. 材料科学与工艺,2007,15(1):22-25.  
[4]  黄京浩,张永君. 镁合金微弧氧化新型电解液配方研究[J]. 材料保护,2007,40(2):30-37.  
[5]  MA Y Y, NIE X, NORTHWOOD D O, et al. Systematic Study of the Electrolytic Plasma Oxidation Process on a Mg Alloy for Corrosion Protection[J]. Thin Solid Films, 2006,494(1/2):296-301.  
[6]  MA Y Y, HU H, NORTHWOOD D O, et al. Optimization of the Electrolytic Plasma Oxidation Processes for Corrosion Protection of Magnesium Alloy AM50 Using the Taguchi Method[J]. Journal of Materials Processing Technology,2007,182(1/2/3):58-64.  
[7]  SHI Z M, SONG G L, ATRENS A. Influence of the  $\beta$  Phase on the Corrosion Performance of Anodised Coatings on Magnesium-aluminium Alloys [J]. Corrosion Science, 2005,47(11):2760-2777.  
[8]  张先锋,蒋百灵. 能量参数对镁合金微弧氧化陶瓷层耐蚀性的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,2005,17(3):141-143.  
[9]  蒋百灵,吴国建. 镁合金微弧氧化陶瓷层生长过程及微观结构的研究[J]. 材料热处理学报,2002,23(1):5-7.  
[10]  宋光玲. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京:化学工业出版社,2006:203-209.  
[11]  张淑芬,张先锋,蒋百灵. 镁合金微弧氧化陶瓷层形成及生长过程的研究[J]. 中国表面工程,2004(1):35-38.