

# 电解液温度对 AZ31B 镁合金黑色微弧氧化膜的影响

朱枝胜<sup>1</sup>, 李文芳<sup>1,2</sup>, 易爱华<sup>2</sup>, 杜军<sup>1</sup>, 祝闻<sup>2</sup>, 廖忠淼<sup>2</sup>

(1.华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510641;  
2.东莞理工学院 机械工程学院, 广东 东莞 523000)

**摘 要:** **目的** 研究电解液温度对镁合金表面微弧氧化的成膜过程、膜层性能以及黑色着色过程的影响。**方法** 使用不同温度 (5、15、25、35 °C) 的硅磷电解液, 在 AZ31B 镁合金基体上制备黑色微弧氧化膜。利用紫外可见分光光度计测定各膜层的黑度及色差, 采用 XRD、XPS、Raman 分别用于分析膜层的物相组成、膜层中 V 元素存在的价态及相对含量、膜层中氧化物种类。利用场发射扫描电镜观察膜层的微观组织形貌变化。使用电化学工作站分析各膜层的耐蚀性能。**结果** 随着电解液温度的升高, 膜层黑度值从 24.80 (5 °C) 上升至 29.03 (35 °C), 其色差值也呈现总体上升趋势。膜层中  $V^{3+}$  与  $V^{5+}$  的比值  $R_{VO}$  由 3.6 (5 °C) 下降至 0.28 (35 °C)。膜层中孔洞尺寸先变小后增大, 在 25 °C 时孔洞尺寸最小, 此时膜层最致密。膜层的腐蚀电流密度变化不大, 在 25 °C 时达到最低值 ( $5.3 \mu A/cm^2$ ), 此时膜层耐蚀性能最好。**结论** 电解液温度越高, 膜层黑度越浅, 色差越大, 膜层的致密性先变好后恶化, 但膜层的耐蚀性变化不大。温度升高使膜层黑度下降的原因是膜层中  $R_{VO}$  值的下降。

**关键词:** 微弧氧化; 电解液温度; 黑度色差; 耐蚀性; 着色机理; 成膜过程; 微观组织形貌

**中图分类号:** TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)03-0053-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.03.008

## Influence of Electrolyte Temperature on Properties of Black MAO Coating on AZ31B Mg Alloy

ZHU Zhi-sheng<sup>1</sup>, LI Wen-fang<sup>1,2</sup>, YI Ai-hua<sup>2</sup>, DU Jun<sup>1</sup>, ZHU Wen<sup>2</sup>, LIAO Zhong-miao<sup>2</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;  
2.School of Mechanical Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523000, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the influence of electrolyte temperature on the coating process, coating properties and black coloring process of micro-arc oxidation (MAO) on magnesium alloy surface. The black MAO coatings were prepared on AZ31B substrates by Si-P electrolyte at different temperature (5, 15, 25, 35 °C). Blackness and chromatic aberration were determined by UV/VIS/NIR spectrophotometer and phase composition, valence state of V contained in coatings and relative con-

收稿日期: 2018-11-29; 修订日期: 2019-02-20

Received: 2018-11-29; Revised: 2019-02-20

基金项目: 广东省自然科学基金 (2018A030310024); 东莞理工学院科研启动专项经费项目 (GC300501-087)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province (2018A030310024), Research start-up funds of DGUT (GC300501-087)

作者简介: 朱枝胜 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为镁合金微弧氧化。

Biography: ZHU Zhi-sheng (1994—), Male, Master, Research focus: micro arc oxidation on magnesium.

通讯作者: 李文芳 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属基复合材料及其腐蚀与防护研究。邮箱: mewfli@163.com

Corresponding author: LI Wen-fang (1964—), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and protection of metal matrix composites.  
E-mail: mewfli@163.com

tent, and varieties of oxidation contained in coatings were analyzed by XRD, XPS and Raman, respectively. SEM was used to observe microstructure morphology of the coating and the corrosion resistance of MAO coating was evaluated by electrochemical workstation. With the increase of electrolyte temperature, the blackness value of coatings increased from 24.80 (5 °C) to 29.03 (35 °C), and chromatic aberration of coatings gradually increased. The ratio of  $V^{3+}$  to  $V^{5+}$  in the coating  $R_{VO}$  decreased from 3.6 (5 °C) to 0.28 (35 °C). The dimension of pores in the coating decreased firstly and then increased. When electrolyte temperature was 25 °C, the pores on the coating possessed the minimum dimension and the coating obtained the best compactness and the corrosion current density of coatings showed puny change. When electrolyte temperature was 25 °C, the coating possessed the lowest corrosion current density ( $5.3 \mu A/cm^2$ ) and the best corrosion resistance. Higher electrolyte temperature causes lighter black and higher chromatic aberration, but the compactness of coatings increase firstly and then decreases with the increase of electrolyte temperature and the corrosion resistance is not sensitive to temperature changes. As the temperature increases, the coatings blackness will decline because of the decrease of  $R_{VO}$  value.

**KEY WORDS:** micro-arc oxidation; electrolyte temperature; blackness and chromatic aberration; corrosion resistance; tinting mechanism; process of coating; microstructure morphology

镁合金以高比强度、易加工性、电磁屏蔽性能好等优点,在交通运输、航天航空、3C 电子产品等领域有广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。近年来随着智能终端的迅速发展,3C 电子产品外壳材料需求不断增长<sup>[3]</sup>。相对于塑料、不锈钢、铝合金等材料,镁合金以其电磁屏蔽性好、轻质高强、易加工等优势,更加适合此类应用场合,但镁合金耐蚀性差、表面硬度低等缺点限制了它的应用。而表面处理成为改善镁合金这些缺陷的有效手段。在众多表面处理方式中,微弧氧化以其优异的膜基结合力、较简单的工艺过程以及电解液环保等优点,成为最有前景的表面处理手段<sup>[4]</sup>。此外,彩色微弧氧化膜在向基体材料提供保护的同时,可以提供不同的颜色选择,满足产品外观颜色的要求。

目前,在微弧氧化研究领域已先后建立了硅酸盐<sup>[5-7]</sup>、磷酸盐<sup>[8-9]</sup>、铝酸盐<sup>[10-12]</sup>以及三者两两组合的复合电解液体系<sup>[13-15]</sup>。针对基础电解液中添加剂的影响研究较多<sup>[16-19]</sup>,国内外学者对电流密度、频率等电参数的影响研究也不在少数<sup>[20-22]</sup>,而针对电解液温度的影响研究最少。翟彦博等<sup>[23]</sup>发现电解液温度升高,将提升镁合金微弧氧化膜的生长速率,增加膜厚,但会降低膜层的致密性及耐蚀性。M. Bosta 等<sup>[24]</sup>发现电解液温度升高,将使铝合金微弧氧化膜更薄,表面更粗糙,孔隙率更高。马跃洲等<sup>[25]</sup>发现升高温度将降低

起弧电压,有利于镁合金微弧氧化膜的生长,但会降低致密性及耐蚀性。但这些研究并未涉及电解液温度对膜层形成过程的影响。此外,有较多镁合金黑色微弧氧化的研究资料,但关于黑色着色机理尚缺乏定论,同时电解液温度对彩色微弧氧化着色过程影响的研究也极为缺乏。梁戈等<sup>[26]</sup>曾报道电解液温度上升会使铝合金黑色微弧氧化膜黑度下降,但未做深入分析。因此,本研究工作主要研究电解液温度对黑色微弧氧化膜形成过程及最终膜层性能的影响,并在此基础上探讨黑色微弧氧化膜的着色机理。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及方法

本研究以 AZ31B 镁合金为基体,试样尺寸为 40 mm×40 mm×2 mm,基体合金成分见表 1。微弧氧化电源为 WHD-60 双极性脉冲电源。电源选用恒流模式,电参数及电解液组成分别见表 2—3。试样经过 200#、400#、800#、1200#砂纸打磨后,依次在丙酮、酒精、蒸馏水中超声清洗 5 min,然后吹干备用。研究的电解液温度为 5、15、25、35 °C,采用外部循环冷却+内部搅拌的方式控制电解液温度。

表 1 AZ31B 镁合金成分组成  
Tab.1 Composition of substrate AZ31 Mg alloy

wt%								
Mg	Al	Zn	Ca	Si	Mn	Fe	Cu	Ni
Bal.	2.5~3.5	0.6~1.4	0.04	0.08	0.2~1.0	0.003	0.01	0.001

表 2 电参数  
Tab.2 Electrical parameter

Current density/ ( $A \cdot dm^{-2}$ )	Frequency/Hz	Duty cycle/%	Time/min
4	800	35	10

表 3 电解液组成  
Tab.3 Composition of electrolyte

g/L						
$Na_2SiO_3$	$(NaPO_3)_6$	$NH_4VO_3$	KF	Na-citrate	NaOH	EDTA
15	20	10	25	3	3	5

## 1.2 膜层表征

紫外可见近红外分光光度计 (Lambda 950, 美国铂金埃尔默仪器有限公司) 用于黑色微弧氧化膜  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  值的测定, 测试光源为 D65 光源, 每个样品测试 2 个面共 6 个数据点。本研究采用《 $L^*a^*b^*$  标准色度系统》计算黑色微弧氧化膜的黑度及色差, 其中色差 =  $\sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2}$ , 黑度 =  $|L^*| + |a^*| + |b^*|$ 。黑度值越小, 黑度越深; 色差越小, 颜色越均匀。

用场发射扫描电镜 (SEM, Nova Nanosem 430, 荷兰) 观察黑色微弧氧化膜的表面形貌。用 X 射线衍射仪 (XRD, Panalytical, 荷兰帕纳科) 分析膜层的物相组成, 测试选用 Cu 靶, 掠射角为  $1^\circ$ , 扫描范围为  $10^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速率为  $2^\circ/\text{min}$ , 步长为  $0.02^\circ$ , 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA。用多功能光电电子能谱仪 (XPS, Kratos Axis UltraDLD, 英国 Kratos 公司) 分析膜层中的 V 元素价态, 并比较不同价态 V 元素的含量。用显微拉曼光谱仪 (Lab RAM Aramis, 法国 H. J. Y 公司) 分析膜层中氧化物的种类以及含量差异, 所用激光器波长为 532 nm, 测试范围为  $100 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 。用涂层测厚仪 (Surfix, 德国菲尼克斯) 测试膜层厚度, 测量误差为  $\pm 1\%$ , 每个样品测试两面, 获得 10 个数据。

用 CHI660d 电化学工作站 (上海华晨) 测试膜层的动电位极化曲线。电解液为 3.5%NaCl 溶液, 以铂电极为辅助电极, 甘汞电极为参比电极, 工作电极为样品。测试时, 试样暴露面积为  $1 \text{ cm}^2$ , 动电位极化曲线的电压扫描范围为  $U_{\text{open}} \pm 0.3 \text{ V}$ , 扫描速率为  $1 \text{ mV/s}$ 。

## 2 结果及讨论

### 2.1 电压-时间曲线

图 1a 为不同电解液温度条件下, 微弧氧化过程的电压-时间曲线, 可以看出, 整个微弧氧化过程可分为 4 个阶段。Region 1 为钝化膜生长阶段, 此时电压随时间直线上升, 试样表面有气泡产生, 此阶段没有弧光产生, 当电压-时间曲线斜率下降时, 表明发生了起弧。随后进入微弧氧化过程的 Region 2, 此阶段的曲线斜率较 Region 1 要小。这是因为钝化膜生长阶段, 膜层中没有发生击穿, 电阻增加较快, 而起弧后, 膜层中一直有电弧击穿膜层, 漏电流可较容易达到设定电流值, 电压-时间曲线斜率显著下降, 表明膜层生长速率在此时发生显著下降。在 Region 3, 电压值随时间的变化保持平稳。而在 Region 4, 除了在  $35^\circ \text{C}$  的条件下, 其余温度下电压又有一定的上升, 从而造成各温度下终止电压由小到大的顺序为  $35^\circ \text{C}$ 、 $25^\circ \text{C}$ 、 $15^\circ \text{C}$ 、 $5^\circ \text{C}$ 。

图 1b 为电压-时间曲线的一阶导数曲线, 可看出,

80 s 前各曲线均出现了两个明显的峰, 这说明各温度条件下, 膜层的生长均在这段时间内发生了显著转变。在 20 s 前, 电压随时间的延长, 增速逐渐增大, 根据文献可知<sup>[27]</sup>, 此阶段主要为钝化膜的生长; 到达 20 s 时, 电压增速急剧下降, 表明发生了击穿, 但此时的击穿能量较小, 且并非表面整体均匀地击穿, 所以没有明显的火花出现。20~40 s 时, 钝化膜整体被均匀击穿, 此过程形成了一层绝缘性更高的金属氧化物, 并均匀分布于样品表面, 导致膜层电阻升高。因此, 从 40 s 时开始, 电压增速又有所上升, 此阶段电火花明亮剧烈, 表明膜层在不断增厚。直到 80 s 左右时, 膜层生长进入停滞状态, 此阶段膜层的生长与溶解达到平衡。此后, 工作电压又有所上升或下降, 这是因为: 当电解液温度为  $5 \sim 25^\circ \text{C}$  时, 经过 Region 3 后, 微弧氧化膜的致密性有所上升, 膜层击穿需要更大的电压, 当电解液温度达到  $35^\circ \text{C}$  时, 微弧氧化膜的致密性较差, 存在较大的放电通道, 在较低的电压下便可击穿。

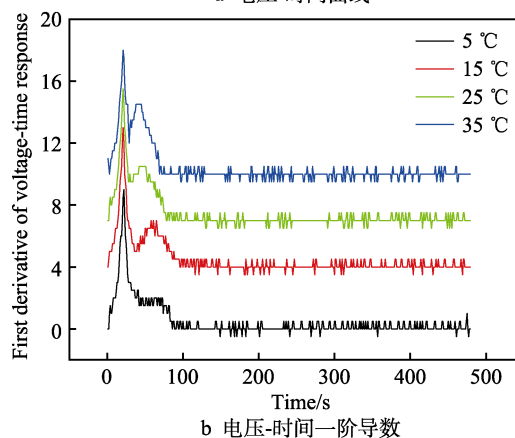
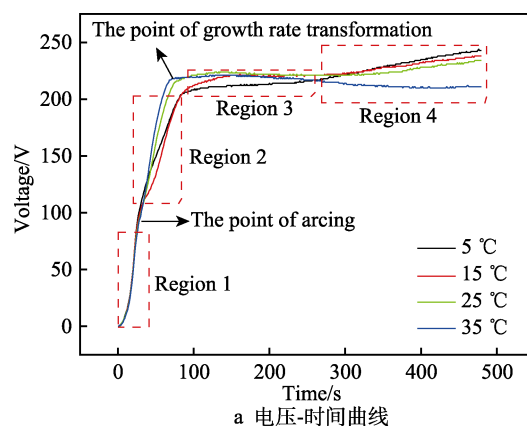


图 1 电压-时间曲线及其一阶导数

Fig.1 Voltage-time curves (a) and the first derivatives of voltage-time curves (b)

### 2.2 膜层黑度及色差

图 2 为膜层黑度及色差随电解液温度变化的趋势图, 可见随着电解液温度的升高, 膜层的黑度从 24.80 一直上升至 29.03, 且温度越高, 黑度值的增幅越大。膜层色差也表现出相近的变化趋势, 总体在不

断上升。图3为不同电解液温度下膜层的光学照片,可以看出,5~25℃的膜层黑度逐渐变浅,但差别较小,肉眼无法分辨,但电解液温度达到35℃时,膜层中已有棕色可见。因此,电解液温度的升高,不利于黑色微弧氧化膜的黑色加深以及均匀化。

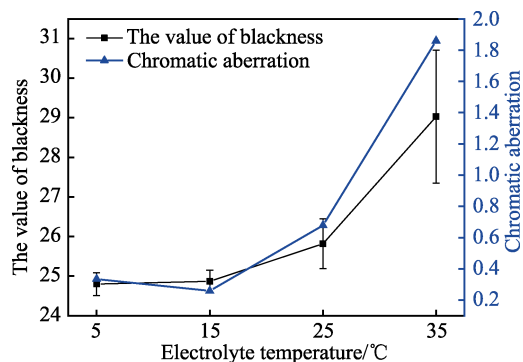


图2 不同电解液温度的膜层黑度值与色差

Fig.2 Blackness and chromatic aberration of MAO coatings at different electrolyte temperature

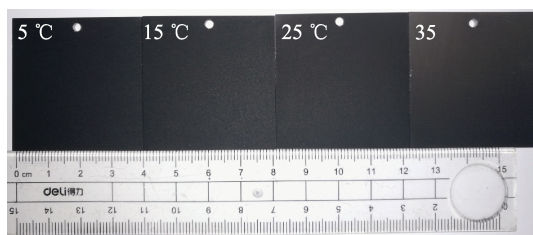


图3 不同温度下的膜层光学照片

Fig.3 Optical photograph of coating at different temperature

## 2.3 膜层组成与结构

图4为膜层的拉曼光谱图。其中位于213~239  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰为  $\text{V}_2\text{O}_3$  吸收峰<sup>[28]</sup>,位于880~992  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰为  $\text{V}_2\text{O}_5$  吸收峰<sup>[29-30]</sup>。电解液温度为5~25℃时,膜层在213~239  $\text{cm}^{-1}$ 处均出现了明显的吸收峰,表明膜层中含有较多的  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,而电解液温度为35℃时,  $\text{V}_2\text{O}_3$  的峰强显著下降,这表明膜层中  $\text{V}_2\text{O}_3$  含量急剧下降。同时,四个电解液温度得到的膜层在880~992  $\text{cm}^{-1}$ 处均有明显的吸收峰,表明膜层中均有  $\text{V}_2\text{O}_5$  存在。

图5为膜层中V元素的XPS分析谱图,其中位于515~516 eV的主峰为  $\text{V}^{3+}$  的  $2p_{3/2}$  峰,位于517~518 eV的峰为  $\text{V}^{5+}$  的  $2p_{3/2}$  峰<sup>[31]</sup>。根据各分峰的面积可比较同一元素不同价态化合物的相对含量,本文以

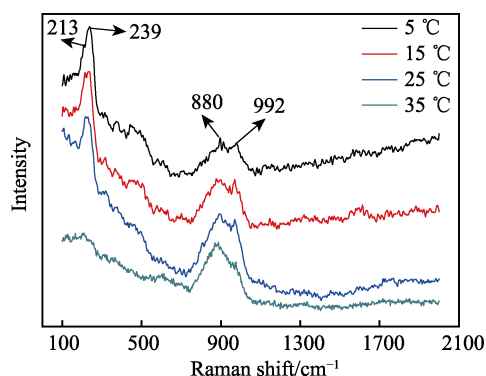


图4 各温度条件下膜层的拉曼光谱图

Fig.4 Raman spectrums of MAO coatings at different temperature

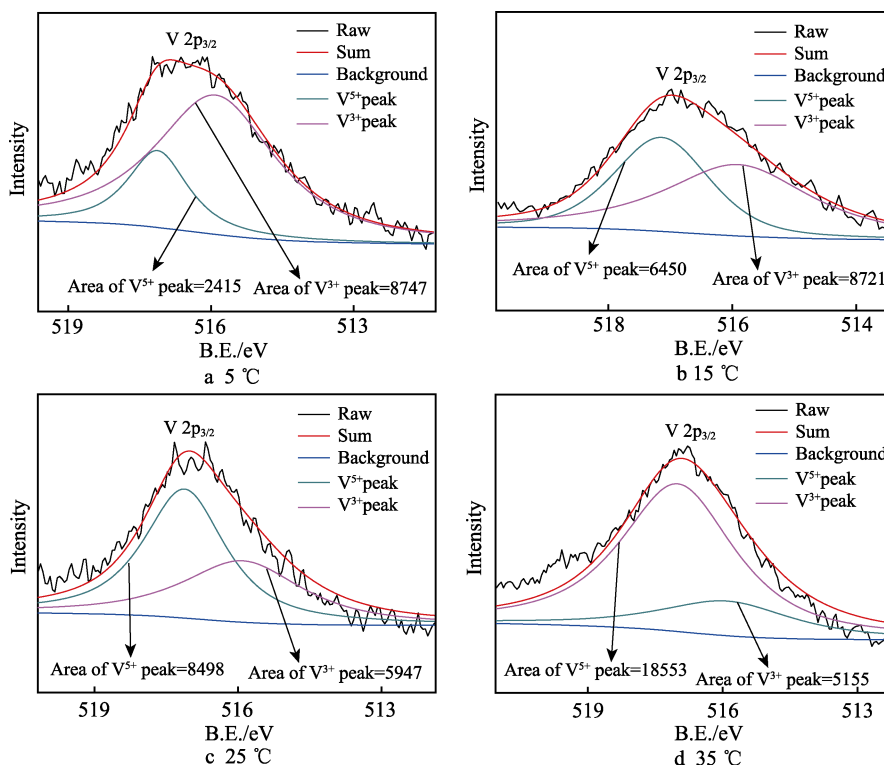


图5 各温度条件下膜层中V的XPS分析

Fig.5 XPS spectrums of V contained in MAO coatings at different temperature

$R_{VO}$  表示膜层中  $V_2O_3$  与  $V_2O_5$  的相对含量比值。图 6 是根据图 5 计算出的  $R_{VO}$  随温度变化的趋势图, 从图中可知, 随着电解液温度的升高,  $R_{VO}$  值从 3.6 一直下降到 0.28, 说明膜层中  $V_2O_3$  的相对含量在不断减少, 膜层颜色由黑色不断变浅, 这与膜层黑度值测试的结果一致。

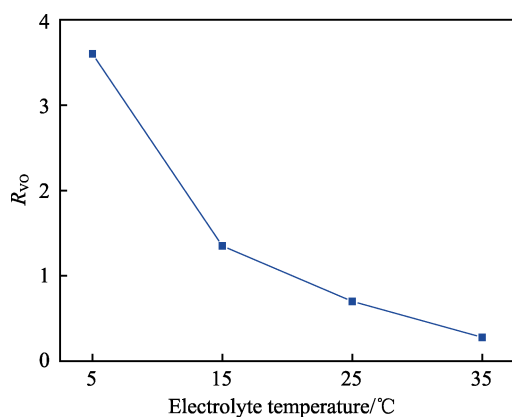


图 6  $R_{VO}$  随着电解液温度的变化  
Fig.6 Change of  $R_{VO}$  along with different electrolyte temperature

图 7 为膜层的 XRD 谱图, 可以看出各膜层中均含有  $V_2O_3$ , 但随着电解液温度的升高,  $V_2O_3$  的峰高逐渐下降, 峰面积逐渐减小, 表明膜层中  $V_2O_3$  的含量逐渐下降。同时发现, 当电解液温度达到 25 °C 时, 膜层中出现了  $Al_2O_3$  峰, 这是由于随着电解液温度的升高, 膜层厚度下降 (如图 8 所示), 基体中的 Al 元素容易在电弧击穿的同时迁移到膜层中形成氧化物。同样, 随着电解液温度的升高,  $Al_2O_3$  峰逐渐增高, 表明其在膜层中的含量逐渐上升。此外, 当电解液温度达到 35 °C 时, 在 35° 处出现了新的  $V_2O_5$  峰, 表明膜层中的  $V_2O_5$  含量有所上升。进一步可以发现, 各温度条件下, 膜层中均含有 MgO 相, 但 MgO 相的峰位较标准峰位向左偏移, 这是因为: 镁合金在电弧击穿产生的高温下熔融, 并与 O 结合为 MgO 喷涌到基体表面后立即受到电解液的快速冷凝, 导致结晶的

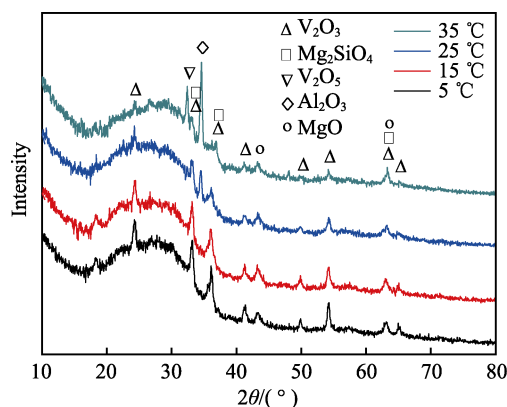


图 7 膜层 XRD 图谱  
Fig.7 XRD spectrums of MAO coatings

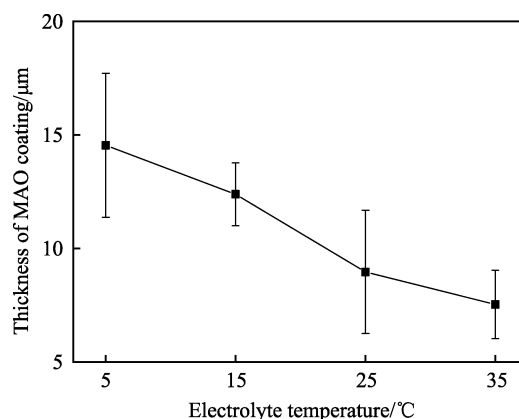


图 8 不同电解液温度的膜厚  
Fig.8 Thickness of MAO coatings at different electrolyte temperature

MgO 相内部存在应力, 从而造成 XRD 峰位偏移<sup>[32]</sup>。此外, 各膜层中还发现了  $Mg_2SiO_4$  相, 这与文献报道相符<sup>[5]</sup>, 这是因为在反复的电弧击穿产生的高温条件下, 生成的 MgO 进一步与  $SiO_3^{2-}$  反应生成  $Mg_2SiO_4$  相。

图 9 为膜层的 SEM 图像。从放大 500 倍的图像看出, 不同电解液温度条件下制备的膜层微观结构不同。随着电解液温度的升高, 膜层中孔洞直径变小。不同电解液温度中制备的膜层最大直径依次为: 5 °C, 26.7 μm; 15 °C, 10.68 μm; 25 °C, 7.62 μm。说明电解液温度对膜层微观结构有重要影响。原因是低温电解液更有利于膜层生长, 膜层更厚, 后期所需的击穿电压较高, 击穿能量更大, 形成的孔洞尺寸也更大。然而, 当电解液温度达到 35 °C 时, 膜层中出现了鼓包凸起, 且鼓包处的最大孔洞直径也达到了 18.2 μm。同时, SEM 放大 10 000 倍后, 发现 35 °C 时, 膜层表面有明显的熔解痕迹, 这与文献报道相符<sup>[24]</sup>, 说明膜层是边生长边溶解的。

## 2.4 膜层耐蚀性

图 10a 为基体和不同电解液温度下所得膜层的 Tafel 曲线, 可看出, 不同电解液温度下得到的膜层的腐蚀电流密度相较于基体均提升了 2 个数量级。图 10b 为不同电解液温度下得到的膜层的自腐蚀电流密度, 可知各温度条件下的膜层腐蚀电流密度变化范围为 5.3 (25 °C) ~ 7.7 (35 °C) μA/cm<sup>2</sup>, 总体变化幅度较小。当电解液温度为 25 °C 时, 膜层的腐蚀电流密度达到最低, 为 5.3 μA/cm<sup>2</sup>, 膜层的耐蚀性能最好。温度升高在一定程度时, 可以改善膜层的耐蚀性, 这是因为温度在一定范围内上升时, 会使膜层的孔洞变小, 从而变得更加致密。但温度过高会破坏孔洞结构, 温度达到 35 °C 时, 膜层中出现一定数量的火山包, 这些火山包有较大的孔洞, 使得腐蚀介质容易进入。因此, 此时膜层的耐蚀性下降。



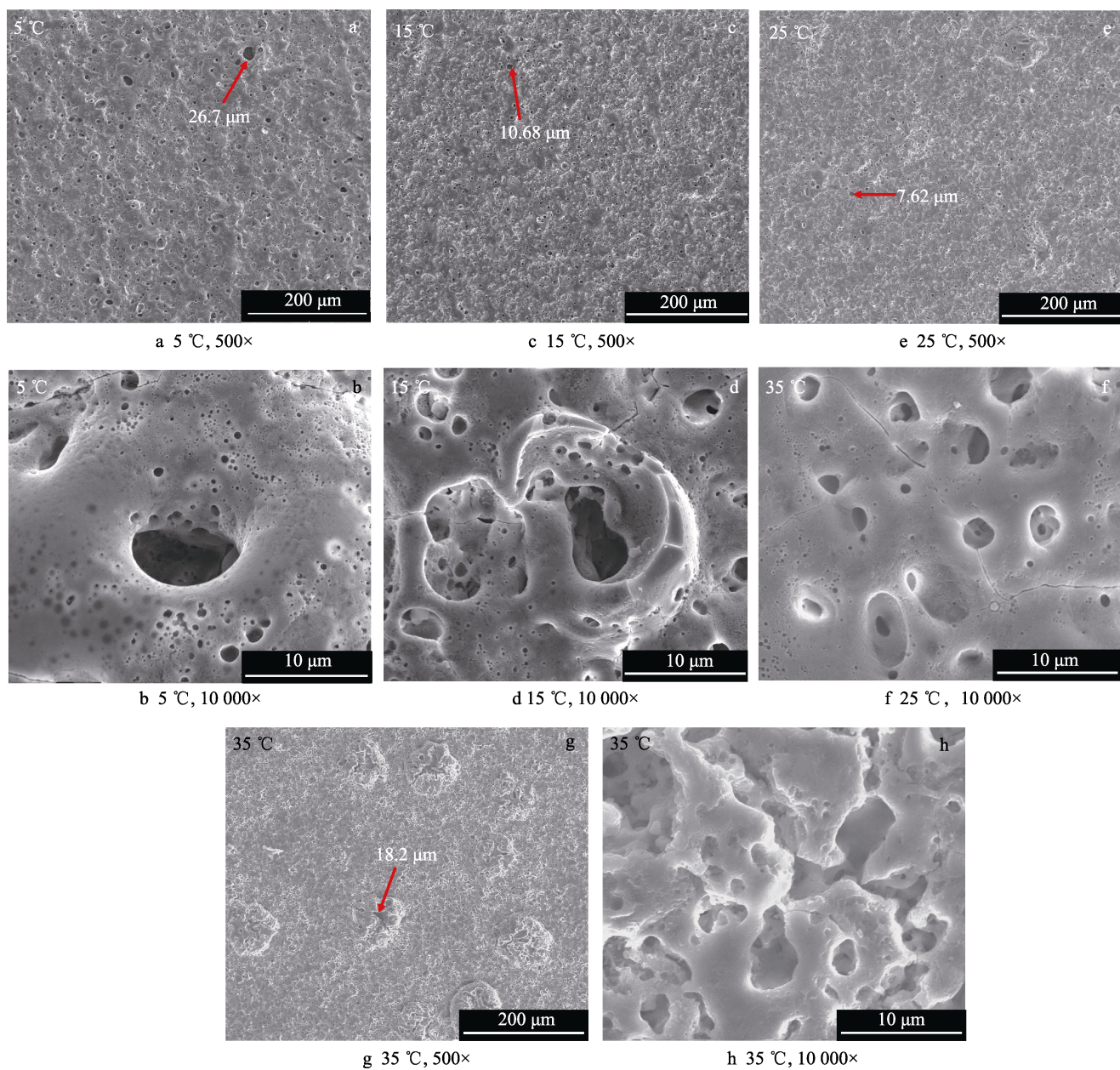


图9 不同电解液温度条件下膜层的微观形貌

Fig.9 Microstructure morphology of MAO coatings at different electrolyte temperature

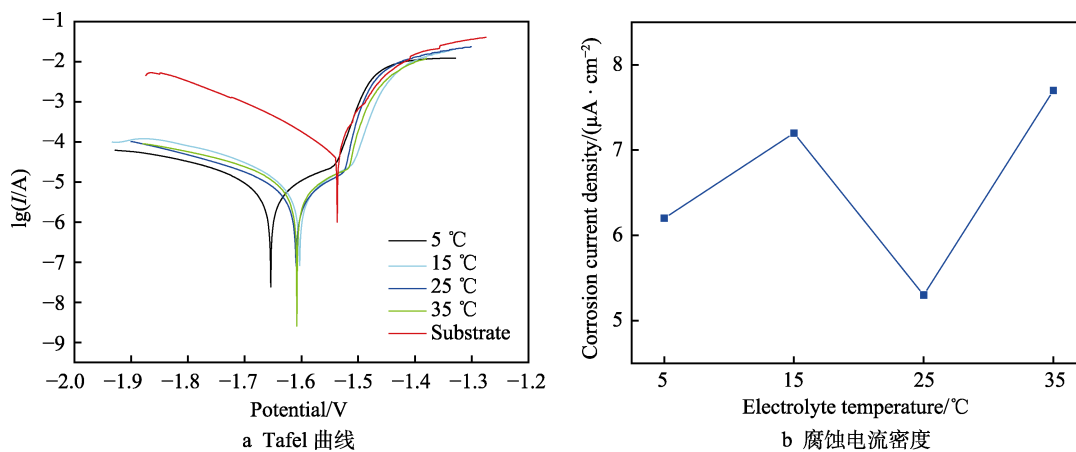


图10 各温度条件下膜层 Tafel 曲线及腐蚀电流密度

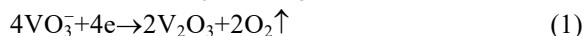
Fig.10 Tafel curves (a) and the corrosion current densities of MAO coatings at different electrolyte temperature (b)

## 2.5 黑色微弧氧化膜显色机理

在 V 的氧化物中,  $V_2O_3$  显示黑色,  $V_2O_5$  显示棕色。有研究指出<sup>[26]</sup>, 膜层颜色变浅的原因是进入膜层中的 V 氧化物含量下降所致。当然, 进入膜层中的 V 绝对量随温度的上升而减少, 因为膜层厚度不断下降。但这不是主要原因, 因为最终制备的膜层可以将基体完全包裹, 或者基体经过微弧氧化后, 膜层并没有表现为白色或灰白色。虽然 V 的氧化物总量是下降的, 但膜层中的 V 仍均匀分布在膜层表面各处, 并不会影响膜层的颜色呈现。而有学者在研究镁合金黑色微弧氧化膜时指出<sup>[33]</sup>, 膜层中的 V 先以  $V_2O_5$  形式产生, 然后转变为  $V_2O_3$ 。因此, 可以认为, 电解液温度的升高影响了  $V_2O_5$  与  $V_2O_3$  的相互转化, 进而影响到膜层的着色效果。

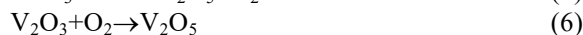
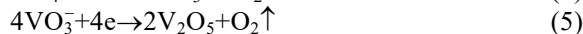
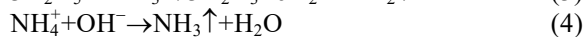
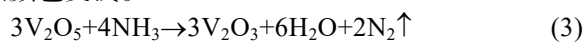
有文献资料表示<sup>[34]</sup>, 在使用  $NH_4VO_3$  为着色剂时, 微弧氧化膜的着色机理如反应式 (1) — (2), 即  $VO_3^-$  先转变为  $V_2O_3$ , 后转变为  $V_2O_5$ , 且无外来物质参与着色过程。但根据本实验的现象及其他研究结果<sup>[33]</sup>, 笔者认为  $VO_3^-$  先转变为  $V_2O_5$ , 后转变为  $V_2O_3$ 。因此, 膜层是否能显示黑色的关键步骤是  $V_2O_5$  向  $V_2O_3$  转变 (反应 (2) 的逆反应) 能否发生以及发生的程度。为判断该反应能否自发进行, 需计算反应前后的吉布斯自由能变, 具体公式为  $\Delta G = \Delta G_{m,V_2O_5} - \Delta G_{m,V_2O_3} + RT \ln \left( \frac{p_{O_2}}{p^\ominus} \right)$ , 公式中  $\Delta G_{m,V_2O_5} = -1\,202\,900 + 237.53T$ ,  $\Delta G_{m,V_2O_3} = -1\,447\,400 + 321.58T$  ( $p^\ominus$  为标准大气压,  $p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$ )<sup>[35]</sup>。据文献报道<sup>[36]</sup>, 微弧氧化过程中的压强可达  $10^8 \text{ Pa}$  或更高<sup>[37]</sup>, 本工作计算所用压强为  $10^8 \text{ Pa}$ 。令  $\Delta G = 0$ , 计算可得该反应的自发反应温度应高于 9185 K。目前, 文献资料报道微弧氧化的瞬间温度多在 3000~6000 K 之间<sup>[38]</sup>, 但仍无法满足该反应的自发进行条件, 相反, 该反应的逆反应是可以自发进行的。

文献报道<sup>[39]</sup>了  $NH_3$  还原  $V_2O_5$  制备  $V_2O_3$  的热力学过程, 其反应如反应式 (3), 计算得该反应自发进行的温度高于 1107 K, 这是微弧氧化过程中容易达到的温度条件。因此, 理论上,  $NH_3$  的存在可以极大促进  $V_2O_5$  向  $V_2O_3$  的还原反应。为证实  $NH_3$  的重要性, 将着色剂  $NH_4VO_3$  按  $VO_3^-$  等摩尔替换为  $NaVO_3$  进行了黑色微弧氧化膜的制备, 膜层的黑度值为 36.03 (电解液温度 25 °C), 可以看出, 相同条件下, 添加  $NH_4VO_3$  的电解液制备的黑色膜颜色要更深, 所以  $NH_3$  有利于促进  $V_2O_5$  向  $V_2O_3$  转变。



所以, 黑色微弧氧化的着色过程为反应 (4) — (5) — (3)。反应 (4) 在微弧氧化前就可进行, 实验过程中可以闻到氨气气味。根据文献报道<sup>[40]</sup>, 结合

上述计算方法计算得出反应 (5) 的自发反应温度高于 2194 K, 这也是微弧氧化放电瞬间可以达到的。但是随着电解液温度的升高, 还将发生反应 (6), 该反应在微弧氧化过程中可以自发进行, 但是当电解液温度较低时, 该反应的反应速率较小, 随着电解液温度的升高, 反应速率上升, 反应量增多, 最终使得生成的  $V_2O_3$  向  $V_2O_5$  转变, 使得膜层的  $R_{VO}$  不断下降, 膜层颜色变浅。



## 3 结论

1) 电解液温度的变化会改变膜层物相组成的相对含量。随电解液温度的上升,  $R_{VO}$  比值由 3.6 下降至 0.28, 说明高温条件下, 膜层中  $V_2O_5$  向  $V_2O_3$  转变受阻, 最终使得膜层中的  $V_2O_5$  含量高于  $V_2O_3$  含量, 这是膜层黑色变浅并向棕色转变的主要原因。

2) 电解液温度的变化显著改变膜层的微观形貌。电解液温度越高, 膜层中孔洞直径减小, 膜层更加光滑致密。但温度过高时, 膜层致密性下降, 膜层中出现了明显的溶解现象, 这也表明微弧氧化膜形成是边生长边溶解的过程。

3) 电解液温度为 25 °C 时, 膜层最致密, 此时膜层的腐蚀电流密度达到最低 ( $5.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), 膜层的耐蚀性能最好。但是, 电解液温度的升高, 不利于黑色微弧氧化膜的黑色加深及均匀化。

## 参考文献:

- [1] 王渠东, 吕宜振, 曾小勤, 等. 镁合金在电子器材壳体中的应用[J]. 材料导报, 2000, 14(6): 22-24.  
WANG Qu-dong, LV Yi-zhen, ZENG Xiao-qin, et al. Current application of magnesium alloy in manufacturing electronic equipment[J]. Materials review, 2000, 14(6): 22-24.
- [2] 李轶, 程培元, 华林. 镁合金在汽车工业和 3C 产品中的应用[J]. 江西有色金属, 2007, 21(2): 30-33.  
LI Yi, CHENG Pei-yuan, HUA Lin. Current application of magnesium alloy in automotive industry and 3C product fields[J]. Jiangxi nonferrous metals, 2007, 21(2): 30-33.
- [3] 张伦玠, 黄柳红, 王寅飞. 3C 产业产品数控加工调研报告[J]. 制造技术与机床, 2016(9): 29-33.  
ZHANG Lun-jie, HUANG Liu-hong, WANG Yin-fei. A research report of NC processing of 3C industry products[J]. Manufacturing technology & machine tool, 2016(9): 29-33.
- [4] 周湧翔. 铝合金微弧氧化膜的组织控制与性能[D]. 广

- 州: 华南理工大学, 2016.
- ZHOU Yong-xiang. Microstructure control and properties of microarc oxidation coatings on aluminum alloy[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [5] AHN B H, LEE D G, CHO H J, et al. Effect of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  concentration on the properties of AZ31 magnesium alloy prepared by electrolytic plasma processing[J]. Electronic materials letters, 2013, 9(6): 813-815.
- [6] REHMAN Z U, KOO B H. Effect of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  concentration on the microstructure and corrosion properties of two-step PEO coatings formed on AZ91 alloy[J]. Surface & coatings technology, 2017, 317: 354.
- [7] ARASH F A, MOJTABA V A, KESHAVARZ M K. Influence of concentrations of KOH and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  electrolytes on the electrochemical behavior of ceramic coatings on 6061 Al alloy processed by plasma electrolytic oxidation[J]. Acta metallurgica sinica, 2016, 29(3): 274-281.
- [8] 吴召刚. AZ91D 镁合金磷酸盐系微弧氧化着色膜制备工艺研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2010.
- WU Zhao-gang. Fabrication and craft of micro-arc oxidation colouring coating in phosphate on AZ91D magnesium[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2012.
- [9] 费航军, 张镜斌, 孙长涛, 等. 磷酸盐体系电解液对铝合金微弧氧化层性能影响研究[J]. 热加工工艺, 2014, 43(12): 139-145.
- FEI Hang-jun, ZHANG Jing-bin, SUN Chang-tao, et al. Study on effect of phosphate system electrolyte on properties of micro-arc oxidation coating of Al alloy[J]. Hot working technology, 2014, 43(12): 139-145.
- [10] 骆瑞雪, 慕伟意, 雷嘉骏. AZ91D 镁合金微弧氧化膜层性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(1): 319-323.
- LUO Rui-xue, MU Wei-yi, LEI Jia-jun. Properties of AZ91D magnesium alloy film treated by micro-arc oxidation[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(1): 319-323.
- [11] 吴振东, 张剑, 胡冰, 等.  $\text{NaAlO}_2\text{-K}_2\text{ZrF}_6$  体系铝合金微弧氧化膜层组织及性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(11): 2206-2211.
- WU Zhen-dong, ZHANG Jian, HU Bing, et al. Structure and properties of micro-arc oxidation coatings on aluminum alloys in  $\text{NaAlO}_2\text{-K}_2\text{ZrF}_6$  system[J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2013, 32(11): 2206-2211.
- [12] 范松岩. 镁合金微弧氧化电解液配方及膜层着色研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2008.
- FAN Song-yan. Study on the micro-arc oxidation electrolyte formula and film coloring of magnesium alloy[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2008.
- [13] ALLEN B, CHEN Z J. Effect of electrolyte additives on anti-corrosion ability of micro-arc oxide coatings formed on magnesium alloy AZ91D[J]. Surface & coatings technology, 2009, 203: 1956-1963.
- [14] 王淑艳. 复合电解液中读合金微弧氮化复合膜层制备及特性研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2015.
- WANG Shu-yan. Preparation and characteristics of micro arc oxidation composite coating on magnesium alloy in dual electrolyte[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2015.
- [15] 崔作兴. 镁合金微弧氧化陶瓷功能膜的制备研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
- CUI Zuo-xing. Study on the functional ceramic thin film on magnesium alloys prepared by micro-arc oxidation[D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.
- [16] CHEN F, ZHANG Y L, ZHANG Y. Effect of graphene on micro-structure and properties of MAO coating prepared on Mg-Li alloy[J]. International journal of electrochemical science, 2017, 12: 6081-6091.
- [17] GUOX H, ANM Z, YANGP X, et al. Effects of benzotriazole on anodized film formed on AZ31B magnesium alloy in environmental-friendly electrolyte[J]. Journal of alloys and compounds, 2009, 482: 487-497.
- [18] CHEN Q Z, JIANG Z Q, TANG S G, et al. Influence of graphene particles on the micro-arc oxidation behaviors of 6063 aluminum alloy and the coating properties[J]. Applied surface science, 2017, 423: 939-950.
- [19] GU C F, WANG L L, HU X, et al. Borate's effects on coatings by PEO on AZ91D alloy[J]. Surface engineering, 2017, 33(10): 773-778.
- [20] RAPHEA L G, KUMAR S, SCHARNAG L N, et al. Effect of current density on the microstructure and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on AM50 Mg alloy produced in an electrolyte containing clay additives[J]. Surface & coatings technology, 2016, 289: 150-164.
- [21] EZHILSELV I V, NITHINA J, BALARAJ U J N, et al. The influence of current density on the morphology and corrosion properties of MAO coatings on AZ31B magnesium alloy[J]. Surface & coatings technology, 2016, 288: 221-229.
- [22] ZOU B, LV G H, ZHANG G L, et al. Effect of current frequency on properties of coating formed by microarc oxidation on AZ91D magnesium alloy[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2015, 25(5): 1500-1505.
- [23] 翟彦博, 陈红兵, 马秀腾. AZ31B 镁合金微弧氧化电解液温度对膜组织与性能的影响[J]. 材料保护, 2013, 46(4): 16-18.
- ZHAI Yan-bo, CHEN Hong-bing, MA Xiu-teng. Effect of electrolyte temperature on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings of magnesium alloy[J]. Materials protection, 2013, 46(4): 16-18.
- [24] BOSTA M M S A, MA K J. Influence of electrolyte temperature on properties and infrared emissivity of MAO ceramic coating on 6061 aluminum alloy[J]. Infrared physics & technology, 2014, 67: 63-72.
- [25] 马跃洲, 马凤杰, 陈明, 等. 电解液温度对镁合金微弧氧化成膜过程的影响[J]. 兰州理工大学学报, 2008, 34(3): 25-28.



- MA Yue-zhou, MA Feng-jie, CHEN Ming, et al. Effect of temperature of electrolyte on coating formation process of magnesium alloy with micro-arc oxidation[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2008, 34(3): 25-28.
- [26] 梁戈, 赵仁兵, 蒋百灵. 电解液参数对铝合金微弧氧化黑色陶瓷膜性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(5): 91-94.
- LIANG Ge, ZHAO Ren-bing, JIANG Bai-ling. Effects of electrolyte parameters on black ceramic coatings prepared by micro-arc oxidation of aluminum alloy[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2006, 27(5): 91-94.
- [27] CHANGL M. Growth regularity of ceramic coating on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation[J]. Journal of alloys and compounds, 2009, 468(1): 462-465.
- [28] ZHANG S H, FU J, SU Q C, et al. In-situ characterization on thermal transitions of  $\text{VO}_2(\text{B})$ : Toward  $\text{VO}_2(\text{R})$  and  $\text{V}_2\text{O}_3$ [J]. Rare metal materials and engineering, 2016, 45(6): 1374-1380.
- [29] 苏庆, 王媛, 兰伟, 等. 溅射法制备五氧化二钒薄膜的拉曼光谱研究[C]//全国固体薄膜会议. 上海: 光学学报, 2008.
- SU Qing, WANG Yuan, LAN Wei, et al. the Raman study of vanadium pentoxide prepared by sputtering[C]// National conference on thin solid films. Shanghai: Acta optica sinica, 2008.
- [30] GRZECHNIK A. Local structures in high pressure phases of  $\text{V}_2\text{O}_5$ [J]. Chemistry of materials, 1998, 10(9): 2505-2509.
- [31] SILVERSMIT G, DEPLA D, POELMAN H, et al. Determination of the  $\text{V}2\text{p}$  XPS binding energies for different vanadium oxidation states ( $\text{V}^{5+}$  to  $\text{V}^+$ )[J]. Journal of electron spectroscopy & related phenomena, 2004, 135(2): 167-175.
- [32] 顾艳红, 蔡晓君, 宁成云, 等. 不同处理时间所得镁合金微弧氧化膜的残余应力分析[J]. 材料保护, 2013, 46(4): 19-22.
- GU Yan-hong, CAI Xiao-jun, NING Ceng-yun, et al. Residual stress analysis of micro-arc oxidation coatings prepared on magnesium alloy substrate at different duration[J]. Materials protection, 2013, 46(4): 19-22.
- [33] DOU Q, LI W F, ZHANG G G, et al. Preparation and characterisation of black ceramic coating on AZ91D magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation with reduced energy consumption[J]. Materials research innovations, 2015, 19(2): 23-27.
- [34] LI J M, CAI H, JIANG B L. Growth mechanism of black ceramic layers formed by microarc oxidation[J]. Surface & coatings technology, 2007, 201(21): 8702-8708.
- [35] 唐凯, 宣森炜, 徐扬, 等. 钒氧化物还原过程中物相转变热力学规律研究[J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(6): 5-11.
- TANG Kai, XUAN Sen-wei, XU Yang, et al. Thermodynamics for phase transformation in the reduction process of vanadium oxides[J]. Iron steel vanadium titanium, 2016, 37(6): 5-11.
- [36] CHIGRINOVA N M, KULESHOV A A, NELAIEV V V. Physical model of energy activation of anode microarc oxidation[J]. Journal of engineering physics & thermophysics, 2009, 82(5): 1014-1024.
- [37] KRISHTAL M M, POLUNIN A V, IVASHIN P V, et al. Changes in the phase composition of oxide layers produced by microarc oxidation on Al-Si and Mg alloys induced by additions of  $\text{SiO}_2$ , nanoparticles to the electrolyte[J]. Doklady physical chemistry, 2016, 469(1): 93-96.
- [38] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surface & coatings technology, 1999, 122(2-3): 73-93.
- [39] 齐济. 钒氧化物及其复合玻璃的制备与性质研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- QI Ji. Preparation and properties of vanadium oxides and their composite glasses[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007.
- [40] 王平, 郭小阳, 毛显利. 钒掺杂对铝合金微弧氧化层结构和性能影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(7): 1759-1763.
- WANG Ping, GUO Xiao-yang, MAO Xian-li. Influences of vanadium doping on structure and performance of aluminum alloy micro-arc oxidation coating[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(7): 1759-1763.