第 25 卷第 4 期 Volume 25 Number 4 文章编号: 1004-0609(2015)04-0844-08 中国有色金属学报 The Chinese Journal of Nonferrous Metals 2015年4月 April 2015

# AZ91D 镁合金微弧氧化膜的 致密性及其对耐蚀性的影响



董海荣,马 颖,郭惠霞,张玉福,郝 远

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

摘 要:在硅酸盐体系中对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化处理,探讨膜层致密性的研究方法,推导膜层密度的计算公式,定量分析膜层表面微孔的大小、分布及表面孔隙率随时间的变化,研究上述因素对膜层耐蚀性的影响。
 结果表明:成膜物质基本不随时间的变化而发生改变,使膜层的致密性可以通过密度来间接研究;随着时间的延长,膜层表面微孔逐渐变大,各微孔之间的大小差异及形状差异不断增大,膜层的表面孔隙率从 8%逐渐增大到 15%。
 处理时间为 5 和 10 min 时,膜层较致密,20 min 后,膜层的致密度明显减小,时间继续延长,致密度基本保持不变。受膜层较大厚度、较高致密度、较少表面缺陷等多种优势共同存在的影响,30 min 时,试样的耐蚀性最好。
 关键词:镁合金;微弧氧化;孔隙;致密性;耐蚀性
 中图分类号:TG174

# Compactness of micro-arc oxidation coatings on AZ91D magnesium alloys and its effect on coating corrosion resistance

DONG Hai-rong, MA Ying, GUO Hui-xia, ZHANG Yu-fu, HAO Yuan

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

**Abstract:** The coatings on AZ91D magnesium alloys were prepared by micro-arc oxidation (MAO) in silicate-containing electrolyte. The method to research the compactness of the coatings was discussed and a calculation formula of the density of the coatings was deduced. Meanwhile, the size and amount of the micro pores on the surface and the surface porosity of the coatings treated for different times were analyzed quantitatively. And the effect of the above factors on the corrosion resistance of the coatings was researched. The results show that, the phase composition of the coatings has no change with the extension of treatment time, so, the compactness of the coatings can be researched indirectly through the density of the coatings. With prolonging treatment time, the micro pores on the surface of the coatings become bigger constantly. The differences in size and shape of the micro pores also become more serious. The surface porosities of the coatings is large, however, after treating for 20 min, the compactness decreases greatly and basically remains unchanged. The corrosion resistance of the sample treated for 30 min is the best, because the coatings has a larger thickness, higher compactness and less surface defects on the surface.

Key words: magnesium alloy; micro-arc oxidation; micro-pore; compactness; corrosion resistance

微弧氧化作为一种能大幅度提高镁合金耐蚀性、 耐磨性的表面处理技术,目前已应用于各种镁合金的 表面处理,因此,国内外许多学者对镁合金微弧氧化 膜层的成分、结构及性能等各方面展开研究<sup>[1-4]</sup>。在已

基金项目: 甘肃省创新研究群体计划资助项目(1111RJDA011) 收稿日期: 2014-07-15; 修订日期: 2014-10-20 通信作者: 马 颖,教授; 电话: 0931-2976688; E-mail: maying@lut.cn

第25卷第4期

开展的研究内容方面,不仅有关于镁合金微弧氧化膜的生长规律的研究,同时,也有关于膜层微观结构的研究<sup>[5-7]</sup>。

镁合金微弧氧化膜层中存在孔隙的特性,使得膜层的性能、特别是膜层的耐蚀性受微观结构及表面缺陷的影响较大,已有的研究表明,膜层中孔隙越多、表面缺陷越多、膜层的致密性越低,膜层的耐蚀性越差<sup>[8-9]</sup>,因此,膜层的微观结构及表面缺陷受到许多学者的关注<sup>[10-14]</sup>。在己有的研究中,尽管不少学者对膜层表面的微孔进行过研究,但对微孔大小、数量及分布进行定量研究的较少,同时,对膜层整体致密性的研究也较少<sup>[15-17]</sup>。在此,本文作者探讨膜层致密性的研究方法,并基于膜层的显微形貌对膜层表面微孔的大小、分布及表面孔隙率进行了定量统计分析,根据膜层中表面孔隙、致密度、膜层厚度等随时间的变化,研究膜层耐蚀性的演变。

# 1 实验

### 1.1 材料及工艺参数

实验所用基体材料均为 AZ91D 镁合金,其元素 成分(质量分数)为 Al 8.3%~9.7%、Zn 0.35%~1.0%、 Mn 0.17%~0.27%、Si 0.1%、Cu 0.03%、Ni 0.002%、 Fe 0.005%,余量为 Mg。镁合金锭通过机械加工成具 有一定尺寸的方片,其具体尺寸为 30 mm×20 mm× 10 mm。微弧氧化前试样经过一定的预处理,将试样 用砂纸进行打磨,去除机械加工时表面形成的氧化皮, 随后用水冲洗,并用热风吹干。试样与铝丝的一端相 连,连接处用高分子液体密封胶覆盖,铝丝的另一端 固定在电源支架上,试样作为阳极,不锈钢片作为阴 极。

实验所用的电解液为硅酸盐体系。采用自制的双 极性脉冲电源,频率及占空比分别为 700 Hz、20%。 实验过程中逐步提高电源电压,电解液温度保持在 20~40 ℃,分别在 5 min、10 min、20 min、30 min、 50 min 时对试样进行微弧氧化处理。

## 1.2 膜层致密性的研究方法

在目前条件下,膜层的致密度很难通过检测手段 直接得到,但本文作者认为可以间接通过膜层的密度 进行研究,因为两者之间存在如下的关系:

膜层密度,

$$\rho_{\rm c} = \frac{m_{\rm c}}{V_{\rm c}} = \frac{\rho_{\rm o} V_{\rm o}}{V_{\rm c}} = \rho_{\rm o} \frac{V_{\rm o}}{V_{\rm c}} \tag{1}$$

膜层致密度,

$$S_{\rm c} = \frac{V_{\rm o}}{V_{\rm c}} \tag{2}$$

故有

$$\delta_{\rm c} = \frac{\rho_{\rm c}}{\rho_{\rm o}} = \frac{1}{\rho_{\rm o}} \rho_{\rm c} \tag{3}$$

式中: $\rho_{c}$ 为膜层的密度; $\delta_{c}$ 为膜层的致密度; $m_{c}$ 和 $V_{c}$ 分别为膜层的质量和体积; $\rho_{o}$ 和 $V_{o}$ 分别为成膜物质的密度和体积。

从式(3)中可以看出,当成膜物质的密度 ρ<sub>o</sub> 不变 时,膜层的致密度和密度具有相同的变化趋势,此时, 膜层致密度随时间的变化规律就可以通过膜层的密度 来研究。

## 1.3 检测方法

要计算得到膜层的密度,实验中需测量的物理量 有微弧氧化处理前后试样的质量  $m_{\rm B}$ 、 $m_{\rm A}$ ,处理前后 试样的长度、宽度、高度  $l_{\rm B}(l_{\rm A})$ 、 $w_{\rm B}(w_{\rm A})$ 、 $h_{\rm B}(h_{\rm A})$ ,以 及试样的长、宽、高所对应的面上所成膜层的厚度  $t_{l1}(t_{l2})$ 、 $t_{w1}(t_{w2})$ 、 $t_{h1}(t_{h2})$ 。为了提高测量数据的可靠性, 采用多次测量取均值的方法,其中  $m_{\rm B}$ 和  $m_{\rm A}$ 先后测量 3 次, $l_{\rm B}(l_{\rm A})$ 、 $w_{\rm B}(w_{\rm A})$ 和  $h_{\rm B}(h_{\rm A})$ 分别在试样不同位置均 匀地测量 5、10 和 15 次, $t_{l1}(t_{l2})$ 、 $t_{w1}(t_{w2})$ 和  $t_{h1}(t_{h2})$ 同样 分别在膜层不同位置均匀地测量 5、10 和 15 次。

试样微弧氧化前后的质量采用 BP211D 型分析天 平进行测量。试样的外形尺寸采用电子外径千分尺进 行测量。膜层的厚度用 TT260 型涡流测厚进行测量。 膜层的表面形貌采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM)进行表征,然后在所得的 SEM 像上用 Image J 软件对膜层表面微孔的大小、分布及孔隙率进行统计 分析。膜层的物相则采用日本理光的 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)进行检测,扫描角度为 10°~80°, 扫描步长为 0.02 (°)/s,检测时采用铜靶。

膜层的耐蚀性采用三电极体系进行检测,试样为 工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,铂电极作为 辅助电极。将试样表面裸露出面积为1 cm<sup>2</sup>大小的区 域,浸入质量分数为3.5%氯化钠溶液中,浸泡30 min 后,采用 CHI660C 型电化学工作站检测试样的动电位 极化曲线,扫描电位的范围为-1.8~-1.3 V,扫描速率 为5 mV/s。

845

显增加。

# 2 结果与讨论

## 2.1 膜层表面微孔分布

图 1 所示为不同时间下所得膜层表面的显微形貌 及对应的微孔分布图。从膜层表面形貌(见图 1(a)~(e)) 可以看出,膜层表面布满了大小不一的微孔。随着时 间的延长,微孔的大小及形状不断变化。从微孔的统 计图(见图 1(a')~(e'))中可以更容易地看到微孔的大小 及形状随时间的变化,处理时间 5 min 时,微孔较小 且以圆形为主;处理时间 10 min 时,部分微孔有所增 大,同时椭圆形的微孔开始增多;20 min 及 30 min 时, 部分微孔继续增大,且更多微孔的形状变为椭圆形; 处理时间 50 min 时,具有最大的微孔且微孔形状的分 布最不规则。

# 2.2 膜层表面微孔数量及比例

图 2 所示为不同时间下膜层表面微孔数量及大小 分布的统计结果。从图 2(a)可以看出,随着时间的延 长,微孔的数量不减少,其中在处理时间从 5 min 延 长到 10 min 时,微孔数量减幅较大,随后减幅降低; 而处理时间 50 min 时,微孔数量不再减少而是略有增 加。

从图 2(a)中还可以看出,处理时间 5 min 时,等 效直径在 1~2 um 微孔的数量较多,其比例超过总数 的一半; 数量其次的为等效直径小于 1 µm 的微孔, 两者的比例之和已超过总数的 90%。处理时间 10 min 时,等效直径小于1 µm 及1~2 µm 微孔的比例均明显 减少, 而等效直径 2~3 µm 微孔的比例则明显增加; 处理时间 20 min 时,等效直径 1~2 µm 微孔的比例继 续减少, 而等效直径 3~4 µm 及大于 4 µm 微孔的比例 明显增加;处理时间 30 min 时,等效直径为 1~2 µm、 2~3 μm 微孔的比例有所减少, 而等效直径为 3~4 μm 及大于 4 um 微孔的比例继续增大, 尤其是等效直径 大于4 µm 微孔的增幅较大;处理时间 50 min 时,等 效直径小于1μm 及有效直径为1~2μm 微孔的比例不 再减少, 而是有所增加, 同时等效直径 3~4 μm 及大 于4 µm 微孔的比例较处理时间 30 min 不再继续增加, 反而略有减小。

从图 2(b)中可以看出,所有等效直径大于 4 μm 微 孔随时间的变化情况如下:随着处理时间从 5 min 延 长到 30 min,各尺寸微孔的数量均不断增加,处理时 间继续延长到 50 min 时,等效直径 4~7 μm 微孔的数 量却有所减少,但等效直径大于 10 μm 微孔的数量明

#### 2.3 膜层表面孔隙率

图 3 所示为不同时间下膜层的表面孔隙率。从图 3 可以看出,处理时间 5 min 时,膜层的表面孔隙率 约为 8%;随着时间的延长,膜层的表面孔隙率不断 增大,处理时间 50 min 时,表面孔隙率约为 15%,表 现出与微孔数量基本相反的变化趋势。

综合分析不同时间下微孔的分布图(见图 1)及大 小、数量的统计结果(见图 2)可以发现,随着处理时间 的变化,微孔的形状、大小及数量均不断变化。具体 的变化规律为:处理时间 5 min 时,微孔以圆形为主, 大小比较均匀,绝大多数微孔小于 2 μm,并且数量较 多;处理时间 10 min 时,微孔形状开始不圆整,部分 微孔开始变大,较小微孔(<2 μm)的比例明显减少, 使得微孔的总数量急剧减少。时间继续延长,部分微 孔继续变大,圆整性越来越差,较小微孔的比例继续 减少,微孔总数量也继续减少。处理时间 50 min 时, 较小微孔的比例不降反增,使得微孔的总数量较处理 时间 30 min 时的略有增加,大孔(>10 μm)的数量也 明显增加。

尽管微孔的总数量呈现出随时间的延长而减少的 趋势,但由于部分微孔的不断变大,从而使得膜层的 表面孔隙率不断增大。

分析微孔的形状、大小及数量变化的原因,处理 时间 5 min 时, 膜层很薄, 微弧氧化过程中击穿发生 所需的电压较小,击穿很容易在试样表面各个位置均 匀地发生,同时击穿时产生能量较小,从而使得氧化 产物所形成的微孔较小、圆整且分布均匀。处理时间 10 min 时, 膜层厚度增加, 使得击穿发生所需的电压 增大,击穿时产生能量也增大,同时,试样表面不同 位置膜层在厚度、孔隙分布等方面开始存在差异,使 得不同区域再次击穿所需的电压不同,击穿后产生的 能量也不同,导致部分区域所成微孔明显变大,微孔 大小之间的差异开始增大,微孔的总数量明显减少。 时间继续延长, 膜层逐渐增厚, 试样表面不同位置之 间击穿所需电压及击穿所产生能量的差异均不断增 大, 使得所得微孔的大小差异、形状差异越来越大, 微孔的总数量继续减少。而在处理时间 50 min 时,少 量微孔继续变大,使得大于10 µm 微孔的比例较处理 时间 30 min 时的明显增大。

## 2.4 膜层物相组成

图4所示为不同处理时间下微弧氧化膜层的 XRD 谱。从图4 可以看出, AZ91D 镁合金在硅酸钠体系电



图1 不同时间下膜层的表面形貌及微孔的分布图

**Fig. 1** Surface morphologies of MAO coating((a), (b), (c), (d), (e)) and distributions of micro pores on MAO coatings((a'), (b'), (c'), (d'), (e')) prepared for different times: (a), (a') 5 min; (b), (b') 10 min; (c), (c') 20 min; (d), (d') 30 min; (e), (e') 50 min



图 2 不同时间下膜层表面微孔数量和大小以及直径大于 4 µm 微孔的分布统计结果

Fig. 2 Statistical data of all micro pores(a) and micro pores with diameter exceeding 4  $\mu$ m(b) on coating surfaces treated for different times



图 3 不同处理时间下膜层的表面孔隙率

**Fig. 3** Surface porosity of coating surface treated for different times

解液中进行微弧氧化,各时间下所得膜层均主要由 MgO、MgF<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>和 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>这4种物相构成,



图 4 不同处理时间下微弧氧化膜层的 XRD 谱 Fig. 4 XRD patterns of MAO coatings treated for different times

膜层的物相组成不随时间的延长而改变,而 Mg 及 Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>为基体 AZ91D 中的物相。

## 2.5 膜层密度

膜层的密度同样无法通过检测手段直接得到,但 却可以通过式(1)计算得到,而式(1)中膜层质量、体积 的计算方法必须根据膜层的生长方式进行具体分析, 然后推导其计算公式。

膜层生长方式的多维探讨的结果已表明,膜层同 时向内、向外生长,这说明膜层的体积不仅是微弧氧 化前后试样的体积差。同时,参与成膜反应的物质不 仅来自电解液,也来自镁合金基体,故膜层的质量也 并不仅是微弧氧化前后试样的质量差。因此,膜层质 量、体积的计算公式以及膜层密度计算公式的具体推 导过程如下。

1) 膜层体积计算公式

实验中所用试样形状为长方体,其相关尺寸如图 5 所示。图 5 中:  $l_B$ 、 $w_B$ 和  $h_B$ 分别为微弧氧化处理前 试样的长度、宽度和高度;  $l_A$ 、 $w_A$ 和  $h_A$ 分别为微弧氧 化处理后试样的长度、宽度和高度;  $t_{11}$ 、 $t_{12}$ 、 $t_{w1}$ 、 $t_{w2}$ 、 $t_{h1}$ 和  $t_{h2}$ 分别为试样的长度、宽度、高度所对应的两个 面上膜层的厚度。

膜层的体积为微弧氧化处理后试样的体积与所剩 基体的体积之差,其计算公式分别为

微弧氧化处理前试样的体积,

$$V_{\rm B} = l_{\rm B} w_{\rm B} h_{\rm B} \tag{4}$$



图 5 微弧氧化前后试样尺寸变化示意图

**Fig. 5** Schematic diagram of dimensional change of sample before and after MAO treatment

微弧氧化处理后试样的体积,

$$V_{\rm A} = l_{\rm A} w_{\rm A} h_{\rm A} \tag{5}$$

微弧氧化处理后剩余基体的体积,

$$V_{\rm S} = (l_{\rm A} - t_{11} - t_{12})(w_{\rm A} - t_{w1} - t_{w2})(h_A - t_{h1} - t_{h2})$$
(6)  
$$\pm h \, \text{IE} \, \equiv (h_1 / h_2 + 1) \, \text{IE} \, \text{IE} \, (h_1 / h_2 + 1) \, \text{IE} \, \text{IE} \, (h_1 / h_2 + 1) \, \text$$

$$V_{\rm C} = V_{\rm A} - V_{\rm S} \tag{7}$$

式中: *V*<sub>B</sub> 和 *V*<sub>A</sub> 分别为微弧氧化处理前、后试样的体积; *V*<sub>S</sub> 为微弧氧化处理后剩余基体的体积; *V*<sub>C</sub> 为膜层的体积。

2) 膜层质量计算公式

膜层中所含元素由来自基体的元素和来自电解液的元素两部分构成,故膜层的质量为这两部分的质量之和,其质量分别记为 *m*a和 *m*e。

忽略微弧氧化过程中基体元素进入电解液的损 耗,实验前后所消耗掉的基体将全部参与成膜反应, 故来自基体的元素质量就等于膜层中向内生长部分所 占区域基体的质量。此外,实验前后试样的质量增加 是由来自电解液并参与成膜的元素的引入造成的,故 来自电解液的元素的质量也就等于试样前后试样的质 量差。因此,两部分及膜层质量的计算公式分别为

来自基体元素的质量,

$$m_{\rm a} = \rho_{\rm a} V_{\rm a} = \rho_{\rm a} (V_{\rm B} - V_{\rm S}) \tag{8}$$

来自电解液元素的质量,

$$m_{\rm e} = m_{\rm A} - m_{\rm B} \tag{9}$$

膜层的质量,

$$m_{\rm C} = m_{\rm a} + m_{\rm e} = \rho_{\rm a} (V_{\rm B} - V_{\rm S}) + m_{\rm A} - m_{\rm B}$$
(10)

式中: *m*<sub>a</sub> 和 *m*<sub>e</sub> 分别为来自基体、电解液的元素的质量; *m*<sub>C</sub> 为膜层的质量; *m*<sub>B</sub> 和 *m*<sub>A</sub> 分别为微弧氧化处理

前、后试样的质量;  $\rho_a$ 为基体合金 AZ91D 的密度, 其

值约为  $1.84 \text{ g/cm}^3$ ;  $V_a$ 为向内生长膜层所占的体积。

将膜层质量(式(10))、体积(式(7))的计算公式代入 式(1),从而得到膜层密度 ρ<sub>c</sub> 的公式:

$$\rho_{\rm C} = \frac{m_{\rm C}}{V_{\rm C}} = \frac{m_{\rm A} - m_{\rm B} + \rho_{\rm a}(V_{\rm B} - V_{\rm S})}{V_{\rm A} - V_{\rm S}} = 
\{m_{\rm A} - m_{\rm B} + \rho_{\rm a}[l_{\rm B}w_{\rm B}h_{\rm B} - (l_{\rm A} - t_{l1} - t_{l2}) \cdot (w_{\rm A} - t_{w1} - t_{w2})(h_{\rm A} - t_{h1} - t_{h2})]\}/
\{l_{\rm A}w_{\rm A}h_{\rm A} - (l_{\rm A} - t_{l1} - t_{l2})(w_{\rm A} - t_{w1} - t_{w2}) \cdot (h_{\rm A} - t_{h1} - t_{h2})\}$$
(11)

图 6 所示为根据式(11)所得的不同处理时间下膜 层的密度,从图 6 可以看出:不同处理时间下所得膜 层具有不同的密度,处理时间 10 min 时,膜层的密度 最大,约为 3.3 g/cm<sup>3</sup>;其次为 5 min 时,膜层密度约 为 2.5 g/cm<sup>3</sup>;而处理时间 20、30 及 50 min 时,膜层 的密度较小,分别为 2.0、2.0、1.8 g/cm<sup>3</sup>。从密度的 变化来看,随着处理时间的延长,膜层的密度呈现出 先增大后减小的趋势,且 20 min 后,变化幅度很小。



图 6 不同时间下镁合金微弧氧化膜层的密度及厚度 Fig. 6 Density and thickness of MAO coatings treated for different times

由图 4 可知,成膜物质基本不随时间的变化而改 变,故可以近似地认为式(3)中成膜物质的密度 ρ<sub>o</sub>基本 不变,因此,膜层的致密度具有与密度相同的变化规 律,即膜层的致密度可以通过膜层的密度来进行研究。 通过分析膜层密度随时间的变化(见图 6),可以得到膜 层致密度的变化规律:处理时间时间较短时(5、10 min) 膜层的致密度较大,20 min 时,致密度明显减小;继 续延长处理时间,致密度变化幅度很小。 850

## 2.6 膜层耐蚀性

图 7 所示为经过不同时间微弧氧化处理试样的动 电位极化曲线,表1 所列为通过极化曲线拟合得到的 腐蚀电流密度 J<sub>cor</sub>和线性极化电阻 R<sub>p</sub>的结果。从图 7 和表1可以看出:与基体相比,微弧氧化处理后,J<sub>cor</sub> 减小,R<sub>p</sub>增大,试样的耐蚀性得到明显提高。比较不 同时间下微弧氧化试样的耐蚀性,按J<sub>cor</sub>由大到小、 R<sub>p</sub>由小到大的顺序,各试样的处理时间依次为5、10、 50、20、30 min。根据 J<sub>cor</sub>和 R<sub>p</sub>的结果可知,处理时 间 5 min 时,试样膜层的耐蚀性最差,其次为处理时 间 10 min 和 50 min 的试样,而处理时间 20 min 和 30 min 的试样膜层具有较好的耐蚀性,其中处理时间 30 min 试样膜层的耐蚀性最好。

微弧氧化膜层的耐蚀性主要受4个因素的影响: 膜层的厚度、微观结构、物相组成及表面缺陷。不同 时间下膜层的 XRD 谱(见图4)已表明, 膜层中物相基



图 7 不同时间下微弧氧化处理试样的动电位极化曲线

**Fig. 7** Potentiodynamic polarization curves samples processed by micro arc oxidation for different times

**表 1** 不同时间下微弧氧化处理试样动电位极化曲线的拟 合数据

Table 1Fitted values for potentiodynamic polarization curvesmeasured from coated samples processed by micro arcoxidation for different times

Time/min	$J_{\rm corr}/({\rm A}{\cdot}{\rm cm}^{-2})$	$R_{\rm p}/(\Omega\cdot{\rm cm}^{-2})$
5	$2.73 \times 10^{-7}$	$7.23 \times 10^{4}$
10	$7.03 \times 10^{-8}$	5.11×10 <sup>5</sup>
20	$3.45 \times 10^{-8}$	$1.31 \times 10^{6}$
30	$2.49 \times 10^{-8}$	$2.09 \times 10^{6}$
50	$6.77 \times 10^{-8}$	6.06×10 <sup>5</sup>
Substrate	$1.13 \times 10^{-5}$	$2.65 \times 10^{3}$

本不随时间的变化而改变,使得膜层的耐蚀性将主要 受到膜层的厚度、微观结构及表面缺陷3个因素的影 响。由于微弧氧化膜层中存在孔隙的特性,膜层微观 结构对耐蚀性的影响主要体现为膜层致密度和膜层表 面孔隙率的影响,而表面缺陷主要指膜层表面较大的 微孔及微裂纹等。

处理时间 5 min 时, 膜层致密度较大, 同时, 膜 层表面微孔较小、表面孔隙率较小, 但膜层厚度很小, 腐蚀介质能够相对较容易穿透膜层到达基体, 因而, 膜层的耐蚀性相对较差。处理时间 10 min 时, 膜层致 密度最大, 表面的微孔仍较小, 表面孔隙率较处理时 间 5 min 的有所增大, 但膜层厚度仍然较小, 因而, 耐蚀性仅较处理时间 5 min 时的有所提高。处理时间 50 min 时, 膜层厚度最大, 但膜层致密度较小, 同时 表面孔隙率最大, 且大孔径微孔的数量较多, 特别是 等效直径大于 10 μm 微孔的数量较处理时间 30 min 时 的明显增加, 并且有微裂纹开始出现(见图 1(e)), 这些 因素共同作用降低了腐蚀介质穿透厚膜层的难度。

与处理时间 50 min 的膜层相比,处理时间 20 min 和 30 min 膜层的致密度略大,同时表面孔隙率较小, 尽管膜层厚度相对较小,但在各因素的综合作用下, 腐蚀介质较不容易穿透膜层腐蚀基体,因此膜层的耐 蚀性相对较好。此外,后两者相比,致密度基本相同, 表面孔隙率也差别不大,但处理时间 30 min 时,膜层 厚度明显大于处理时间 20 min 时的厚度,故处理时间 30 min 时,膜层的耐蚀性最好。

# 3 结论

 - 膜层中的成膜物质基本不随时间的变化而改 变,使得膜层致密度与膜层密度有相同的变化趋势。
 时间较短时,膜层较致密,20 min 时,致密度开始减 小,并基本不再变化。

2)随着时间的增加,膜层表面微孔不断变大,微 孔的圆整性越来越差,各微孔之间大小、形状差异均 不断增大,微孔的数量不断减少,仅在 50 min 时略有 增加,膜层表面孔隙率不断增大。

3) 不同时间下膜层的耐蚀性不同:处理时间 5 min 膜层最薄,耐蚀性最差;其次为处理时间 10min 和 50min 膜层,分别为致密度最大但厚度较小以及厚 度最大但表面孔隙率最大;而处理时间 20 min、30 min 膜层厚度较大,致密度与 50 min 时膜层的接近,此时 膜层的耐蚀性较好,其中处理时间 30min 膜层耐蚀性 最好。

## REFERENCES

- DAI D, WANG H, LI J Z, WU X D. Environmentally friendly anodization on AZ31 magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(S1): s380-s384.
- [2] CAKMAK E, TEKIN K C, MALAYOGLU U, SHRESTHA S. The effect of substrate composition on the electrochemical and mechanical properties of PEO coatings on Mg alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(8): 1305–1313.
- [3] LV G H, CHEN H, LI L, NIU E W, PANG H, ZOU B, YANG S Z. Investigation of plasma electrolytic oxidation process on AZ91D magnesium alloy[J]. Current Applied Physics, 2009, 9(1): 126–130.
- [4] 吕维玲,陈体军,马 颖,徐卫军,王 伟,郝 远. AZ91D
   镁合金恒定小电流密度微弧氧化工艺[J]. 中国有色金属学报,
   2008, 18(9): 1590-1595.

LÜ Wei-ling, CHEN Ti-jun, MA Ying, XU Wei-jun, WANG Wei, HAO Yuan. Invariable small current density process of micro-arc oxidation of magnesium alloy AZ91D[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(9): 1590–1595.

- [5] CURRAN J A, CLYNE T W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings[J]. Acta Materialia, 2006, 54(7): 1985–1993.
- [6] 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. ZHANG Shu-fen, ZHANG Xian-feng, JIANG Bai-ling. The study on mechanism of formation and growth of ceramic coating prepared by micro-arc oxidation on magnesium alloy[J]. China Surface Engineering, 2004(1): 35-38.
- [7] LIU F, SHAN D Y, SONG Y W, HAN E H. Formation process of composite plasma electrolytic oxidation coating containing zirconium oxides on AM50 magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(4): 943–948.
- [8] 郝建民,陈 宏,张荣军. 电参数对镁合金微弧氧化陶瓷层 致密性和电化学阻抗的影响[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(6): 249-251.

HAO Jian-min, CHEN Hong, ZHANG Rong-jun. Effects of electric parameters on desity and electrochemical impedance of ceramic layer made by micro-arc oxidation ion on magnesium alloy[J]. Corrosion & Protection, 2003, 24(6): 249–251.

[9] 马 颖, 詹 华, 马跃洲, 吕维玲, 冯君艳, 高 唯. 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(8): 1467–1473.

MA Ying, ZHAN Hua, MA Yue-zhou, LÜ Wei-ling, FENG

Jun-yan, GAO Wei. Effects of electrical parameters on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on AZ91D magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(8): 1467–1473.

- [10] ZHU Feng, WANG Jin-wei, LI Shang-hua, ZHANG Jin. Preparation and characterization of anodic films on AZ31B Mg alloy formed in the silicate electrolytes with ethylene glycol oligomers as additives[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(22): 8985–8990.
- [11] LU Sheng, WANG Ze-xin, CHEN Jing, ZHOU Xiao-song. Optimization of dual electrolyte and characteristic of micro-arc oxidation coating fabricated on ZK60 Mg alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(4): 929–935.
- [12] 陈东初,李文芳,揭 军,彭继华. AZ91D 镁合金表面微弧 氧化陶瓷膜微观结构与组成的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(增刊 2): 731-734.
  CHEN Dong-chu, LI Wen-fang, JIE Jun, PENG Ji-hua. Micro-structure and composition of ceramic coating on AZ91D magnesium alloy prepared by micro-arc oxidation[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(S2): 731-734.
- [13] 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(8): 24-29.
   LIANG Jun, HAO Jing-cheng. Effects of current density on microstructure and property of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys[J]. Materials Protection, 2007, 40(8): 24-29.
- [14] 杜翠玲,陈 静,汤 莉,芦 笙,卢向雨,徐 蕾.正向电 压对 ZK60 镁合金微弧氧化过程及膜层的影响[J]. 中国有色 金属学报, 2014, 24(5): 1118-1126.
  DU Cui-ling, CHEN Jing, TANG Li, LU Sheng, LU Xiang-yu, XU Lei. Effect of positive voltage on mirco-arc oxidation process and coating of ZK60 Mg alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(5): 1118-1126.
- [15] SONG Ying-wei, DONG Kai-hui, SHAN Da-yong, HAN En-hou. Investigation of a novel self-sealing pore micro-arc oxidation film on AM60 magnesium alloy[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2013, 1(1): 82–87.
- [16] SALAMI B, AFSHAR A, MAZAHERI. The effect of sodium silicate concentration on microstructure and corrosion properties of MAO-coated magnesium alloy AZ31 in simulated body fluid[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2014, 2(1): 72–77.
- [17] DURDU S, BAYRAMOGLU S, DEMIRTAS A, USTA M, UCISIK A H. Characterization of AZ31 Mg Alloy coated by plasma electrolytic oxidation[J]. Vacuum, 2013, 88: 130–133. (编辑 龙怀中)