



基于 Image-J 图像法和电化学法的 微弧氧化涂层孔隙率评价

崔学军^{1,2}, 宁闯明¹, 宋世杰¹, 王 淋¹, 杨若豪¹

(1. 四川轻化工大学 材料科学与工程学院, 自贡 643000;

2. 中国科学院 海洋新材料与应用技术重点实验室, 宁波 315201)

摘 要:为精确量化和评价微弧氧化(MAO)涂层的孔隙率,在硅酸盐电解液中通过恒压 MAO 方法于 AZ31B 镁合金表面制备氧化物涂层。利用线性极化、电化学交流阻抗谱(EIS)和 Tafel 曲线分别计算涂层的极化电阻并考察其腐蚀防护性能,重点采用 Image-J 图像法和两种极化电阻比值法评价了涂层孔隙率,提出了适合 MAO 涂层孔隙率的评价方法。结果表明:当氧化电压由 260 V 升至 290 V 时,MAO 样品的自腐蚀电流密度由 $2.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 增加至 $5.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。结合线性极化电阻和 EIS 拟合结果,证实涂层腐蚀防护性能随氧化电压的升高而降低。同时,Image-J 图像法计算的表面孔隙率由 10.14% 增加至 11.48%,线性极化电阻计算的通孔孔隙率由 3.51% 增加至 7.08%,表明涂层腐蚀防护性能与其孔隙率呈负相关,即随孔隙率增加而降低。与电化学交流阻抗谱或 Tafel 曲线所得极化电阻比值法相比,简单的线性极化电阻比值法更适合量化 MAO 涂层的通孔孔隙率,而 Image-J 图像法适合通过 MAO 涂层的表面 SEM 像量化表面孔隙率及孔径大小的分布情况。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 孔隙率; 极化电阻; Image-J

文章编号: 1004-0609(2020)-05-1101-09

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

微弧氧化(MAO)技术,因其涂层结构可控及优异的防腐抗磨性能,已成为镁合金表面防护的重要手段之一^[1-2]。然而,已有研究^[3]证实 MAO 涂层中存在约 20%(孔隙率)的亚微米级(10~100 nm)通孔。AGHION 等^[4]研究表明,在含有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 NaCl 溶液中,空隙率 14%~19% 的泡沫镁的腐蚀速率为 $4\sim 10 \text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{d})$,是铸造镁腐蚀速率的 10 倍。其他研究^[5-7]也表明,MAO 涂层中的通孔容易为腐蚀介质提供通道,除了纯涂层内部的化学和电化学腐蚀外,还将发生 MAO 层/镁合金基体腐蚀微电池,从而加速涂层剥离和基体腐蚀。可见微孔的尺寸、数量及分布制约着 MAO 涂层的腐蚀防护性能。因此,涂层孔隙的测定及调控一直是科研和技术人员提高涂层性能的重要途径^[3-8]。

涂层孔隙率的测定方法有物理法(包括密度法、水银法、氦比重法、BET 吸附测量、金相法、扫描电镜法以及 Image-J 图像法等)^[3-4,9]、化学法(中性和醋酸盐雾、二氧化硫暴露、指示剂法)^[5,9-11]、电化学法(Tafel 曲线外推法、线性极化法和交流阻抗谱法)^[7,9-10]。化

学法通过长时间的化学反应,腐蚀产物可能会堵塞微孔而导致孔隙率误差较大,重现性差,很难实现孔隙率量化。相比较而言,Image-J 图像法^[7,10-12]和电化学法^[13-15]检测更直观、可量化,在研究文献中使用较多。Image-J 图像法孔隙率,是通过清晰的涂层表面形貌分析计算而得到的表面孔隙区域所占分析区域的百分比^[16]。因此,图像法得到的孔隙率实际上是一种表面孔隙率。相反,电化学法孔隙率是利用涂层对腐蚀介质的阻挡(极化电阻)程度来计算的,一些文献^[10,17]认为电化学法计算的是涂层通孔的孔隙率。DIETZEL 等^[5]研究表明,在酸性介质中,MAO 镁合金的耐蚀性主要依赖于基体的化学组成;而在中性介质中就完全取决于 MAO 涂层孔隙率。孔隙率越低,涂层就越致密,对腐蚀介质的阻挡程度就越高。因此,电化学法计算的孔隙率更准确地反应了涂层的致密程度。然而,电化学法计算孔隙率通常需要与 Tafel 曲线外推法、线性极化法和交流阻抗谱法等^[7,9-10]结合,该方法虽然在 PVD 涂层^[14,17]、磷化膜^[18]中得到了详细的研究,但在 MAO 涂层孔隙率计算方面的研究不足,缺乏对各方

基金项目: 四川省科技支撑计划资助项目(2016JZ0032); 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室开放基金资助项目(2018Z01); 大学生创新创业项目(201810622001)

收稿日期: 2019-05-02; **修订日期:** 2019-10-28

通信作者: 崔学军,教授,博士; 电话: 0831-5505620; E-mail: cxj_2046@163.com

法之间孔隙率的比较及普适性研究。

基于本课题组之前的研究工作^[19-20], 深入研究 MAO 涂层孔隙率评价及其与涂层性能的关联性, 对揭示 MAO 涂层形成机理及结构-性能调控具有重要的指导意义。本文利用极化曲线和电化学交流阻抗谱研究两种电压条件下 MAO 涂层对镁合金 AZ31B 的腐蚀防护性能, 重点通过 Image-J 图像法和电化学法计算涂层孔隙率, 分析 MAO 涂层孔隙率与涂层腐蚀防护性能的关系, 讨论涂层孔隙率测试方法之间的差异并提出适合 MAO 涂层孔隙率计算的方法, 以期 MAO 涂层孔隙率评价、控制及性能优化提供理论依据。

1 实验

选用轧制 AZ31B(规格: 30 mm×25 mm×2 mm) 镁合金为基体, 其化学组成(质量分数, %)为: 2.94 Al, 0.9 Zn, 0.23 Mn, 0.01 Si, 0.01 Cu, 0.00053 Ni, 0.003 Fe, 余量 Mg。依次对试样进行碱洗除油→超声清洗→吹干→打磨(240[#]~1200[#] SiC 砂纸)→丙酮超声→水洗→吹干处理, 保鲜膜包裹待用。

MAO 涂层制备设备及工艺见文献[19], 本论文中仅在恒压工艺条件下制备 260 V 和 290 V 两种涂层样品(分别简称为 260M 和 290M 样品), 对其进行结构、耐蚀性及孔隙率分析。

采用扫描电子显微镜(SEM, VEGA 3 SBU, Tescan, Czechia)表征涂层表面形貌, 加速电压为 10~15 kV。并利用 Image-J 图像法^[16]分析 MAO 涂层表面形貌, 计算孔径尺寸、分布及孔隙率(孔隙面积占总面积的比例)。

采用电化学工作站(Solartron 1287+1260)于室温条件下测试样品在 3.5% NaCl(质量分数)溶液中的电化学行为。饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 3 cm² 的 Pt 片为辅助电极, 待测试样为工作电极, 其有效暴露面积为 1 cm²。测量前, 先将样品在 NaCl 溶液中浸泡 1 h, 然后对其进行开路电位测试。若开路电位波动小于 10 mV 时, 则分别进行线性极化、电化学交流阻抗谱(EIS)和 Tafel 曲线测试。线性极化的电位扫描范围为相对开路电位±0.02 V, Tafel 曲线测量的电位扫描范围为相对于开路电位±0.25 V, 扫描速率为 0.167 mV/s。电化学交流阻抗谱测量的激励信号扰动幅值为相对开路电位±5 mV, 频率范围为 10 mHz~100 kHz。为确保测量结果的准确性和可重复性, 每个样品取不

同位置三点测量, 结果相同或相近时取平均值作为最终测量结果。测试结束后, 利用 Cview 3.3c 和 ZSimpWin 3.21 软件拟合电化学相关参数。Tafel 曲线外推法即对极化曲线上相对开路电位±(60~120) mV 的直线段拟合求出电化学参数。

MAO 涂层本身是一种电化学惰性层, 其阻值远大于镁合金基体的。因此, 当 MAO 涂层用于镁合金基体的腐蚀防护时, 涂层的孔隙率(P)可由式(1)计算^[14]:

$$P = \frac{R_{ps}}{R_{pc}} \quad (1)$$

式中: R_{ps} 为空白基体的极化电阻; R_{pc} 为涂层样品的极化电阻。

此外, 当涂层为惰性层时, 依据 MATTHES 等^[21]提出的孔隙率计算公式, 涂层的孔隙率也可由式(2)计算^[7, 15, 22]:

$$P = \frac{R_{ps}}{R_{pc}} \times 10 \left| \frac{\Delta\phi_{\text{corr}}}{b_a} \right| \quad (2)$$

式中: R_{ps} 为空白基体的极化电阻; R_{pc} 为涂层样品的极化电阻; $\Delta\phi_{\text{corr}}$ 为涂层样品与空白基体自腐蚀电位之差; b_a 为空白基体阳极 Tafel 斜率。

2 结果与讨论

2.1 SEM 像及 Image-J 图像

图 1 所示为不同电压下所得 MAO 涂层样品表面形貌及表面孔隙分布。MAO 涂层表面(见图 1(a)、(c)、(e)、(g))存在很多“火山口”形貌特征的微孔, 这是典型的 MAO 涂层特征, 是伴随 MAO 过程的火花放电现象而产生的^[3]。随着 MAO 电压的升高, 涂层表面微孔尺寸应该会增大^[19], 但低倍表面形貌(见图 1(a)和(e))及表面微孔分布图(见图 1(b)和(f))中的区别并不明显。若比较涂层的高倍表面形貌(见图 1(c)和(g)), 可观察到 260M 样品表面大尺寸微孔数量较多, 但这种比较结果不能量化。

表 1 所列通过 Image-J 软件分析得出的 260M 和 290M 涂层样品在不同放大倍数下各尺寸区域微孔的分布数据。可见两种电压下所得涂层表面微孔尺寸分布及孔隙率存在显著差别。对低倍 MAO 涂层表面形貌分析, 发现 Feret 孔径≤0.7 μm 时, 290M 样品表面孔隙数高于 260M 样品的; 在 0.7~2.1 μm 之间, 两

种涂层的表面孔隙数比较接近;而当孔径 $>2.1\ \mu\text{m}$ 时, 290M 样品表面微孔数量逐渐增多, 最终孔隙数量高于 260M 样品的;而且, 260M 样品表面微孔的最大孔径为 $4.424\ \mu\text{m}$, 小于 290M 样品表面微孔的最大孔径 ($5.825\ \mu\text{m}$)。通过孔隙率比较, 也证实了 290M 样品表

面孔隙率高于 260M 样品的, 表明 260 V 电压所得 MAO 涂层具有更好的腐蚀防护性能, 这与之前的研究结果^[19]一致。

当放大倍数增大时, MAO 涂层表面可以看到孔隙中又有小孔隙结构(见图 1(c)和(g))。利用 Image-J

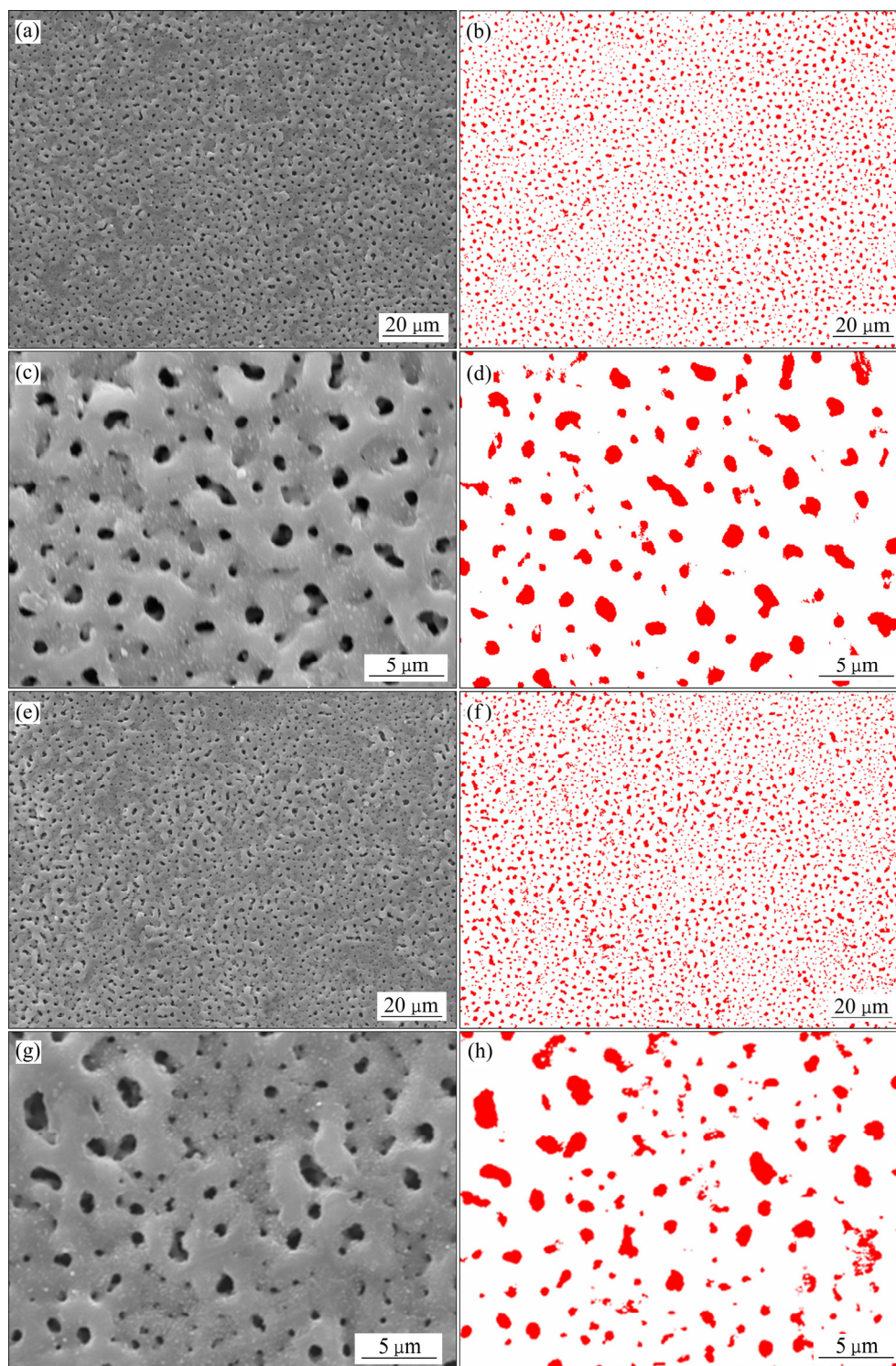


图 1 不同电压下所得 MAO 涂层样品表面形貌及表面孔隙分布

Fig. 1 Surface morphologies((a), (c), (e), (g)), and pore distributions((b), (d), (f), (h)) of MAO coated AZ31B Mg alloy: (a), (b), (c), (d) 260 V; (e), (f), (g), (h) 290 V

表1 MAO 涂层表面孔的孔径分布及孔隙率

Table 1 Distribution and porosity of surface pore of MAO coated Mg alloy

Sample	Pore number at different surface Feret's diameters								Maximum size/ μm	Minimum size/ μm	Mean size/ μm	Total pore number	Porosity/%
	≤ 0.7 μm	0.7–1.4 μm	1.4–2.1 μm	2.1–2.8 μm	2.8–3.5 μm	3.5–4.2 μm	4.2–4.9 μm	> 4.9 μm					
260M ¹⁾	1037	1490	626	134	21	4	1	0	4.424	0.41	1.053	3232	10.14
290M ¹⁾	1156	1340	631	197	63	22	3	4	5.825	0.41	1.104	3416	11.48
260M ²⁾	94	67	20	5	1	0	0	0	3.369	0.082	0.761	187	10.38
290M ²⁾	156	73	18	8	1	0	0	0	2.915	0.082	0.659	256	11.01

1) At low magnification; 2) At high magnification.

软件分析时,无法从形貌图(见图 1(d)和(h))中观察到这些细微的小孔。通过对微孔粒径分布处理(见表 1)可知, Feret 孔径 $>0.7\mu\text{m}$ 时,两种电压所得涂层的孔径数量相差不大;而微孔 Feret 孔径 $\leq 0.7\mu\text{m}$ 时,290M 样品的孔径数量是 260M 样品的 1.6 倍(低倍时是 1.2 倍)。这表明对孔径分析时,是把大孔内的小孔计算在内的。比较 Image-J 软件对低/高倍数 SEM 像孔隙分析,两种放大倍数下都能反映出相同的孔隙率变化趋势,但从高倍 SEM 像观察的区域面积小,不能反映整个样品表面微孔孔径大小及其分布情况(见表 1),260M 样品的最大孔隙直径是 $3.369\mu\text{m}$,大于 290M 样品的 $2.915\mu\text{m}$,进而容易误导由孔径大小判断的涂层腐蚀防护能力。

2.2 电化学及孔隙率

2.2.1 极化曲线

图 2 所示为镁合金及 MAO 涂层样品在 3.5%NaCl 溶液中的 Tafel 曲线。由图 2 可见, MAO 涂层样品的 J_{corr} 低于空白基体的,且 260M 样品的 J_{corr} 最低。根据图 2 的 Tafel 曲线外推法($\pm(60\sim 120)$ V)拟合结果(见表 2), MAO 涂层样品的 J_{corr} 低于空白基体的近两个数量级;而 260M 样品的 J_{corr} 最低,其值为 $2.8\mu\text{A}/\text{cm}^2$,表明此电压下制备的 MAO 涂层具有最佳的腐蚀防护性能,与 3.1MAO 表面孔隙率的分析结果一致。

此外,极化电阻(R_p)也是腐蚀电化学中一个重要的动力学参数^[23]。根据斯特恩(Stern)公式, R_p 与 J_{corr} 呈反比, J_{corr} 愈小,极化电阻就愈大,这与表 2 中的 Tafel 曲线外推法拟合结果一致。但严格来说,真实的极化电阻是极化曲线在 $\Delta\phi=0$ 处切线的斜率,而使用传统的 Tafel 曲线外推法拟合时,必须对腐蚀体系进行强极化。由于极化值大、扫描速率慢、时间长会导致测量过程中对腐蚀体系影响和干扰大,故由此所得的阻值误差较大。线性极化通过在 $\Delta\phi$ 很小的“直线区”测量,可以测得真实极化电阻的近似值——线性

极化电阻(R_p')。由图 3 可见,空白镁合金及涂层样品在 20 mV 的微极化区内具有很好的线性关系,通过拟合并计算其斜率,可得到真实极化电阻的近似值

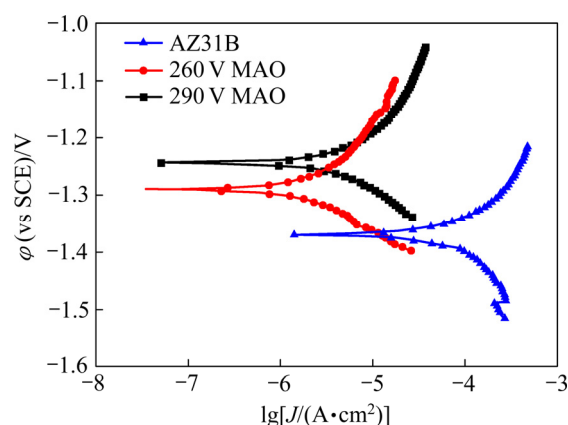


图2 镁合金及 MAO 涂层样品在 3.5% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线

Fig. 2 Tafel curves of bare and MAO coated Mg alloys in 3.5% NaCl solution

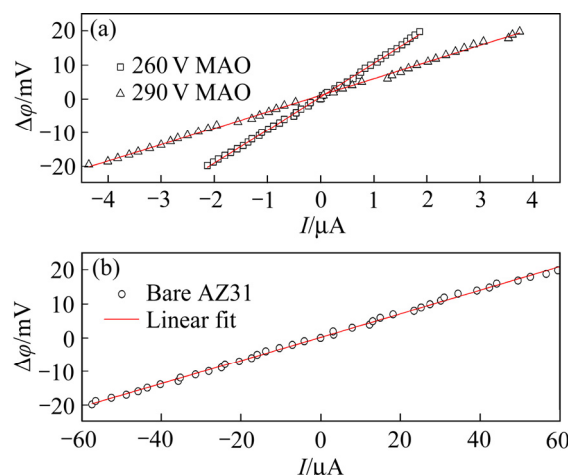


图3 镁合金及 MAO 涂层样品在 3.5%NaCl 溶液中的线性极化曲线

Fig. 3 Linear polarization curves of bare and MAO coated Mg alloys in 3.5% NaCl solution

表 2 空白镁合金及 MAO 涂层样品的 Tafel 曲线拟合参数和孔隙率

Sample No.	Tafel (traditional)					Linear polarization		Porosity/%			
	$b_a/$ mV	$-b_c/$ mV	$-E_{\text{corr}}/$ mV	$J_{\text{corr}}/$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$R_p/$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$-E'_{\text{corr}}/$ mV	$R'_p/$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$R_{\text{ps}}/R_{\text{pc}}$	$R'_{\text{ps}}/R'_{\text{pc}}$	P	P'
Bare AZ31B	200.2	239.2	1372.6	101.3	467.2	1369.7	345.8				
260M	219.4	143.6	1295.2	2.8	13459.6	1289.7	9841.9	3.47	3.51	1.43	1.40
290M	211.7	125.9	1254.6	5.6	6121.6	1244.3	4886.3	7.63	7.08	1.96	1.67

(R'_p), 如表 2 所示。MAO 涂层样品的 R'_p 大于空白基体的, 且 260M 样品具有最大的阻值, 从而进一步证实 260M 样品具有最佳的耐蚀性能。同时可发现 R'_p 的值小于 R_p 的, 这个差值应源于强极化测量过程中对腐蚀体系的影响和干扰。因此, 微极化区的测量结果更具可靠性。

2.2.2 交流阻抗谱

图 4 所示为镁合金及 MAO 涂层样品在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 图。显然, Nyquist 图呈现出高频单容抗弧和低频感抗弧响应, 可采用图 5 所示的等效电路描述。 R_s 为溶液电阻, Q 为 MAO 涂层等效的双电层电容, R_1 为涂层电阻, L 为电感, R_L 为与电感相对应的阻值。拟合曲线如图 4 中实线所示, 拟合数据如表 3 所示。随着氧化电压的增加, 容抗弧半径增大, 涂层电阻增大, 涂层腐蚀防护性能增加, 这与极化曲线的分析结果一致。一般而言, 涂层表面孔隙率越高, 表面积就越大, 从而双电层电容值就大^[20]。由表 3 可见, 260M 样品的 Q 值低于 290M 样品的, 进而表明 290 V 电压所得 MAO 涂层具有较高的孔隙率。

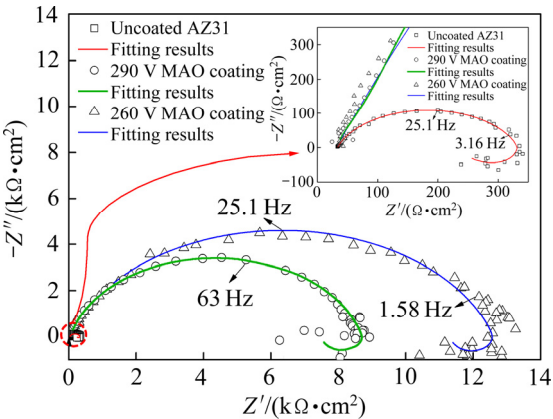


图 4 镁合金及 MAO 涂层样品在 3.5% NaCl 溶液中的 Nyquist 图

Fig. 4 Nyquist diagram of bare and MAO coated Mg alloys in 3.5% NaCl solution

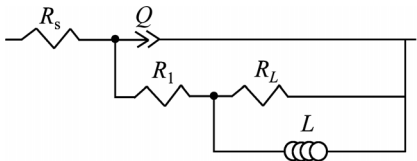


图 5 EIS 等效电路

Fig. 5 Equivalent circuit of EIS plot

2.2.3 电化学孔隙率

极化电阻可分别通过 Tafel 曲线直线外推法(强极化)和线性极化法(微极化)拟合计算得到, 由式(1)计算得到的涂层孔隙率如表 2 所示。260M 样品在微极化区测量所得孔隙率为 3.51%, 强极化区测量所得的孔隙率为 3.47%, 与微极化区测量值的误差为-1.14%; 同理, 290M 样品在微极化区测量所得孔隙率为 7.08%, 强极化区测量所得孔隙率为 7.63%, 与微极化区测量值的误差为+7.77%。误差绝对值小于 10%, 表明不同方法拟合所得极化电阻计算出的孔隙率差别较小。但无论哪种条件下计算的极化电阻, 其孔隙率均表现出相同的变化趋势, 即 290M 样品的孔隙率约是 260M 样品的 2 倍, 这也与二者的腐蚀电流密度的倍数关系一致。孔隙率低, 涂层致密性好, 具有更优的腐蚀防护性能。

式(2)进一步完善了式(1)的不足, 引入了涂层样品与空白基体的极化值 $\Delta\phi$ 和空白基体的阳极 Tafel 斜率^[17, 21]。如表 2 所示, 260M 样品经微极化和强极化所得的孔隙率分别为 1.40%和 1.43%; 而 290M 样品经微极化和强极化所得的孔隙率分别为 1.67%和 1.96%, 略高于 260M 样品的(不到 2 倍)。显然, 由式(2)所得涂层孔隙率值低于式(1)所得的, 但仍可证实 260M 样品具有良好的耐蚀性能。

此外, 涂层样品的极化电阻可以通过 EIS 拟合得到^[18, 24], 即 $R_p=R_s+R_1+R_L$, 然后根据图 2 中 Tafel 曲线外推法获得的 $\Delta\phi_{\text{corr}}$ 、 b_a 数据, 再利用式(1)或式(2)计算涂层的孔隙率。如表 4 所示, 由式(1)和(2)所得的涂层孔隙率均低于 Tafel 曲线和线性极化曲线拟合所得的

表 3 图 4 中 Nyquist 图拟合结果

Table 3 Fitting results of Nyquist plots from Fig. 4

Sample No.	R_s		Q		n	
	Fitting value/($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Error/%	Fitting value/($S^n\cdot\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Error/%	Fitting value	Error/%
Bare AZ31	33.49	1.9	5.74×10^{-5}	2.9	0.81	1.80
260M	31.63	5.7	1.34×10^{-7}	1.8	0.80	0.20
290M	33.72	6.5	6.31×10^{-7}	1.9	0.83	0.91

Sample No.	R_1		L		R_L	
	Fitting value/($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Error/%	Fitting value/H	Error/%	Fitting value/($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Error/%
Bare AZ31	209.5	6.5	1674	19.7	89	5.3
260M	11320	4.7	21470	62.3	1311	16.9
290M	7419	5.2	42260	49.0	1298	10.6

表 4 EIS 拟合 R_p 所得 MAO 涂层样品孔隙率

Table 4 Porosity of MAO coated Mg alloys from EIS Fitting parameters

Sample	Tafel (traditional)		R_p from EIS/ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Porosity/%	
	b_a/mV	$-E_{\text{corr}}/\text{mV}$		R_{ps}/R_{pc}	P
Bare AZ31B	200.2	1372.6	331.28		
260M	—	1295.2	12611.63	2.63	1.08
290M	—	1254.6	8749.72	3.79	0.97

计算值。并且，由式(1)计算的孔隙率仍保持相同的变化趋势，即 260 V 电压所得涂层具有最低的孔隙率。然而，根据式(2)计算时，尽管 260M 样品具有较高的极化电阻，但其孔隙率计算结果表明 290M 样品具有最低的孔隙率，这与 Image-J 图像法及 Tafel 曲线、线性极化曲线拟合所得的结果相反。这主要与式(2)中引入与涂层表面状态相关的自腐蚀电位有关。

2.3 讨论

2.3.1 Image-J 图像法孔隙率分析原则

Image-J 图像法可以清晰地获得涂层表面孔隙分布情况(见图 1)，但这种分布图不能量化孔隙，很难区分出孔隙率比较接近的形貌图。然而，图像法的优势就是能对形貌图进一步分析，不但可以获得表面孔隙率，而且还能获得表面微孔尺寸分布情况(见表 1)。因此，利用图像法可有效获得涂层表面孔隙率及孔径大小的分布情况，为进一步比较涂层性能提供有力的数据支撑^[16]。此外，由表 1 分析可见，260M 和 290M 样品在不同放大倍数下的微观形貌所计算的孔隙率略

有差异，但两种涂层在高倍形貌下的孔隙率变化规律与低倍形貌的一致。可见，不同倍数形貌图对表面孔隙率的变化趋势影响不大。

但进一步比较孔径尺寸分布及数量情况，发现孔径 $\geq 3.5\text{ }\mu\text{m}$ 时，低倍形貌的分析结果是 260M 样品的孔隙数量低于 290M 样品的孔隙数，但高倍形貌图却未检测到孔隙。而且，260M 样品在低倍和高倍下的最大孔径分别为 $4.424\text{ }\mu\text{m}$ 和 $3.369\text{ }\mu\text{m}$ ；而 290M 样品在低倍和高倍下的最大孔径分别为 $5.825\text{ }\mu\text{m}$ 和 $2.815\text{ }\mu\text{m}$ 。可见，同一样品在不同放大倍数下所得的孔径尺寸及分布不具有可比性。同时，通过比较也发现 260M 和 290M 样品在高倍时的最大孔径尺寸与低倍形貌的变化趋势不一致。导致这种情况的主要原因是 MAO 涂层的真实表面形貌具有三维几何形态，微观上孔隙的分布不具有均匀性。因此，利用图像法分析 MAO 涂层表面孔隙率，在清晰图片的前提下，对相同低倍数的形貌图可直接进行孔隙率及孔径分布的比较；但高倍数的形貌图只可进行孔隙率比较，不宜进行孔径分布及尺寸分析。

2.3.2 电化学法孔隙率评价方法

通过式(1)，并利用 Tafel 曲线外推法、线性极化法以及电化学交流阻抗谱拟合计算空白基体及涂层样品的极化电阻，都可得到涂层的孔隙率。经计算，发现 290M 样品的孔隙率分别是 7.63%、7.08%和 3.79%，分别是 260M 样品的 2.2 倍、2.0 倍和 1.4 倍，涂层孔隙率都呈现出随氧化电压升高而增大的趋势。当利用式(2)并结合以上电化学方法计算时，发现涂层的孔隙率都比较低，290M 样品的孔隙率降低到了 1.96%、1.67%和 0.97，分别是 260M 样品的 1.4 倍、1.2 倍和

0.9 倍。式(2)是在式(1)基础上引入了 $\Delta\phi_{\text{corr}}$ 和 b_a ,并且二者的比值处于指数位置,其微小偏差便可引起孔隙率很大的变化,这可能是导致 290M 样品的 EIS 涂层孔隙率降低且与其他方法计算结果不一致的主要原因。

腐蚀电位是腐蚀过程作用的结果,并不是一个热力学参数,它可以判断腐蚀的倾向,但不能决定腐蚀的速度,即它与涂层的组成及表面状态有很大的关联性。而影响电极(涂层样品)电化学反应过程的关键速度控制步骤主要有荷电粒子穿越电极界面的放电过程和紧靠金属材料表面的腐蚀介质中的传质过程^[23]。而对 MAO 涂层样品进行腐蚀电化学测试时,一般认为电极表面是均匀的,且不受电极表面的传质过程影响。因此,可认为 MAO 涂层样品腐蚀过程受控于荷电粒子穿越电极界面的放电过程,其主要的动力学参数是交换电流密度和 Tafel 斜率。交换电流密度反应的是电极反应的难易程度,而 Tafel 斜率反映的是改变双电层的电场强度对于反应速率的影响。由此推断在式(2)中引入与涂层表面状态相关的腐蚀电位,不适合计算 MAO 涂层的孔隙率。

此外,Tafel 曲线外推法需要测试的涂层样品进入强极化区,其测量过程中对腐蚀体系影响和干扰大,且在 Tafel 线性区拟合过程中容易引入人为误差,将导致涂层孔隙率计算偏差较大。而 EIS 测试的频率范围宽,需要涂层样品长时间浸泡在腐蚀介质中,这可能引起涂层腐蚀,孔径变大,从而导致测试初期涂层的孔隙率与测试结束后涂层孔隙率不一致^[17]。并且,EIS 数据拟合过程中各元件的选择及等效电路的判断也容易引入数值误差。若 EIS 拟合获得极化电阻后,利用式(2)计算,还需要通过 Tafel 曲线外推法获得 $\Delta\phi_{\text{corr}}$ 和 b_a ,从而给孔隙率计算带来更多的不确定因素。

综上所述,既然影响 MAO 涂层样品腐蚀反应的关键动力学参数是交换电流密度和 Tafel 斜率,就可以通过极化电阻来计算涂层样品的孔隙率。因此,采用线性极化电阻并结合式(1),更能准确量化 MAO 涂层样品的通孔孔隙率。

2.3.3 Image-J 图像法与电化学法孔隙率的适用性

如引言中所述,Image-J 图像法孔隙率实际上是一种表面孔隙率;而电化学法计算的是涂层通孔的孔隙率。然而,MAO 过程中总是从涂层相对薄弱的微观区域起弧,涂层先形成的放电通道(即微观孔隙)总是被新生成的氧化熔融物所覆盖,致使 MAO 涂层的孔

隙并不直通,所以内部孔隙就比表面孔隙数少,那么通孔的孔隙率也就比表面孔隙率低^[16]。所以文中由 Image-J 图像法计算所得孔隙率都高于电化学法的。

综上所述,Image-J 图像法的优势是即可以获得表面孔隙率,也能获得表面孔尺寸分布情况;而电化学法却能准确量化涂层通孔孔隙率。但电化学法中,由于式(2)中引入了 $\Delta\phi_{\text{corr}}$ 和 b_a ,在利用 Tafel 曲线、电化学交流阻抗谱计算时都将引入更多不确定性因素,如 Tafel 曲线强极化测量对腐蚀体系影响和干扰大、EIS 长时间测试导致涂层腐蚀和孔径变大等,故不适合 MAO 涂层孔隙率评价。相反,通过线性极化、电化学交流阻抗谱、Tafel 曲线计算极化电阻,再利用式(1)计算涂层孔隙率,可以判断不同工艺所得涂层腐蚀防护性能的变化趋势,其中,采用线性极化电阻计算涂层孔隙率,更能有效评价涂层的腐蚀防护性能。

3 结论

1) 随着氧化电压由 260V 增加至 290V,线性极化、电化学交流阻抗谱和 Tafel 曲线分析表明微弧氧化涂层的腐蚀防护性能降低,与 Image-J 图像法孔隙率和简单的极化电阻比值法孔隙率增加趋势一致。

2) Image-J 图像法能够通过清晰的 MAO 涂层表面 SEM 像计算表面孔隙率,且涂层表面孔隙分布不均匀时选取低倍形貌图亦能有效反映涂层孔隙率变化趋势及孔径大小的分布情况。

3) 简单的极化电阻比值法能够通过线性极化、电化学交流阻抗谱或 Tafel 曲线所得极化电阻计算 MAO 涂层的通孔孔隙率,且线性极化法所得极化电阻误差低,更能准确地反映 MAO 涂层样品的通孔孔隙率。

REFERENCES

- [1] 崔学军, 平 静. 微弧氧化及其在镁合金腐蚀防护领域的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38(2): 87-104.
CUI Xue-jun, PING Jing. Research progress of micro-arc oxidation for corrosion protection of Mg alloys[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2018, 38(2): 87-104.
- [2] BARATI DARBAND G H, ALIOFKHAZRAEI M, HAMGHALAM P, VALIZADE N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism,

- properties and application[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2017, 5(1): 74–132.
- [3] CURRAN J A, CLYNE T W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(7): 1985–1993.
- [4] AGHION E, PEREZ Y. Effects of porosity on corrosion resistance of Mg alloy foam produced by powder metallurgy technology[J]. *Materials Characterization*, 2014, 96:78–83.
- [5] DIETZEL W, KLAPKIV M, NYKYFORCHYN H, POSUVAILO V, BLAWERT C. Porosity and corrosion properties of electrolyte plasma coatings on magnesium alloys[J]. *Materials Science*, 2004, 40(5): 585–590.
- [6] SONG G L, SHI Z. Corrosion mechanism and evaluation of anodized magnesium alloys[J]. *Corrosion Science*, 2014, 85(4): 126–140.
- [7] CUI L Y, ZENG R C, GUAN S K, QI W C, ZHANG F, LI S Q, HAN E H. Degradation mechanism of micro-arc oxidation coatings on biodegradable Mg-Ca alloys: The influence of porosity[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 695: 2464–2476.
- [8] JAYARAJ R K, MALARVIZHI S, BALASUBRAMANIAN V. Optimizing the micro-arc oxidation(MAO) parameters to attain coatings with minimum porosity and maximum hardness on the friction stir welded AA6061 aluminium alloy welds[J]. *Defence Technology*, 2017, 13(2): 111–117.
- [9] NOTTER I M, GABE D R. Porosity of electrodeposited coatings: Its cause, nature, effect and management[J]. *Corrosion Reviews*, 1992, 10(3/4): 217–280.
- [10] WALSH F C, LEÓN C P D, KERR C, COURT S, BARKER B D. Electrochemical characterisation of the porosity and corrosion resistance of electrochemically deposited metal coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202(21): 5092–5102.
- [11] BLAWERT C, HEITMANN V, DIETZEL W, NYKYFORCHYN H M, KLAPKIV M D. Influence of electrolyte on corrosion properties of plasma electrolytic conversion coated magnesium alloys[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201(21): 8709–8714.
- [12] THIRUMALA IKUMARASAMY D, SHANMUGAM K, BALASUBRAMANIAN V. Establishing empirical relationships to predict porosity level and corrosion rate of atmospheric plasma-sprayed alumina coatings on AZ31B magnesium alloy[J]. *Journal of Magnesium & Alloys*, 2014, 2(2): 140–153.
- [13] CREUS J, MAZILLE H, IDRISSE H. Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2000, 130(2/3): 224–232.
- [14] TATO W, LANDOLT D. Electrochemical determination of the porosity of single and duplex PVD coatings of titanium and titanium nitride on brass[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(12): 4173–4181.
- [15] CAI J S, CAO F H, CHANG L R, ZHENG J J, ZHANG J Q, CAO C N. The preparation and corrosion behaviors of MAO coating on AZ91D with rare earth conversion precursor film[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(8): 3804–3811.
- [16] 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 Wei-ling. Control principle of fabrication and characterization for micro-structure and properties of microarc oxidation coating on AZ91D magnesium alloys[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2010.
- [17] AHN S H, LEE J H, KIM H G, KIM J G. A study on the quantitative determination of through-coating porosity in PVD-grown coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 233(1/4): 105–114.
- [18] LINS V D F C, REIS G F D A, ARAUJO C R D, MATENCIO T. Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of porosity of phosphate conversion coatings on electrogalvanized steels[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(5): 2875–2884.
- [19] 崔学军, 王 荣, 魏劲松, 白成波, 林修洲. 电参数对 AZ31B 镁合金微弧氧化膜微观形貌及耐蚀性的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2014, 34(6): 495–501.
- CUI Xue-jun, WANG Rong, WEI Jing-song, BAI Cheng-bo, LIN Xiu-zhou. Effect of electrical parameters on micromorphology and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on AZ31B Mg alloy[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion & Protection*, 2014, 34(6): 495–501.
- [20] CUI X J, LIN X Z, LIU C H, YANG R S, ZHENG X W, GONG M. Fabrication and corrosion resistance of a hydrophobic micro-arc oxidation coating on AZ31 Mg alloy[J]. *Corrosion Science*, 2015, 90: 402–412.
- [21] MATTHES B, BROSZEIT E, AROMAA J, RONKAINEN H, HANNULA S P, LEYLAND A, MATTHEWS A. Corrosion performance of some titanium-based hard coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1991, 49(1/3): 489–495.
- [22] LIU C, BI Q, LEYLAND A, MATTHEWS A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II: EIS interpretation of corrosion

- behaviour[J]. Corrosion Science, 2003, 45(6): 1257–1273.
- [23] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 27–157.
- CAO Chu-nan. Principle of electrochemistry of corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 27–1137.
- [24] ELSENER B, ROTA A, BÖHNI H. Impedance study on the corrosion of PVD and CVD titanium nitride coatings[J]. Materials Science Forum, 1991, 44/45(1): 29–38.

Porosity evaluation of micro-arc oxidation coating through Image-J and electrochemical methods

CUI Xue-jun^{1,2}, NING Chuang-ming¹, SONG Shi-jie¹, WANG Lin¹, YANG Ruo-hao¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China;

2. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: To accurately determine and evaluate the porosity of micro-arc oxidation (MAO) coating, an MAO coating was fabricated on AZ31B Mg alloy via a constant voltage mode in a Na_2SiO_3 base aqueous solution. The polarization resistance and anti-corrosion property of the coatings were investigated by linear polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy(EIS) and Tafel polarization curve measurements, respectively. The focus was on the calculation and evaluation of the porosity by Image-J and two optimized polarization resistance ratio methods, and presenting an assessment method for the porosity of MAO coatings. The corrosion current density (J_{corr}) of the MAO coated Mg alloy increases from $2.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ to $5.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ with the oxidation voltage increasing from 260 V to 290 V. Combined with the results of linear polarization resistance and EIS fitting, the corrosion protection performance of the coating decreases with increasing the oxidation voltage. Additionally, the surface porosity calculated by Image-J method increases from 10.14% to 11.48%, and the through-hole porosity calculated by linear polarization resistance method increases from 3.51% to 7.08%, implying that the anti-corrosion of the coating is negatively correlated with its porosity, i.e. it decreases with the increase of porosity. Among several methods for polarization resistance and porosity assessment methods, the linear polarization resistance measurement is more suitable for determining the through-hole porosity of the MAO coating, while the Image-J method can be used to quantify surface porosity, the distribution of pore size by the SEM image of an MAO coating.

Key words: magnesium alloy; micro-arc oxidation; porosity; polarization resistance; Image-J

Foundation item: Project(2016JZ0032) supported by the Science and Technology Planning Project of Sichuan Province, China; Project(2018Z01) supported by the Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, China; Project (201810622001) supported by the Students Innovation Training Planning of Chinese Academy of Sciences

Received date: 2019-05-02; **Accepted date:** 2019-10-28

Corresponding author: CUI Xue-jun; Tel: +86-831-5505620; E-mail: cxj_2046@163.com

(编辑 龙怀中)