

# 镁锂合金表面耐蚀微弧氧化膜的研究

景晓燕<sup>1</sup>, 袁 艺<sup>1</sup>, 于 方<sup>1</sup>, 宋来文<sup>2</sup>, 张密林<sup>1</sup>, 王 涛<sup>1</sup>, 朱果逸<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨工程大学 超轻材料与表面技术教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 中科院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022)

**摘 要:** 利用微弧氧化技术在镁锂合金的表面成功制备了微弧氧化膜。利用 SEM、XRD、XPS、动电位极化和电化学交流阻抗谱对微弧氧化膜结构、相组成以及耐蚀性能进行了研究。SEM 观测结果表明, 氧化膜层的结构是由疏松层和致密层组成的双层结构, 微弧氧化膜表面存在大量直径约 2~7  $\mu\text{m}$  的微孔。XRD 和 XPS 分析表明, 微弧氧化膜的主要相组成为方镁石氧化镁和无定形磷酸盐化合物。动电位极化曲线以及电化学交流阻抗谱分析表明, 微弧氧化处理后镁锂合金的耐蚀性能得到显著提高。

**关键词:** 镁锂合金; 微弧氧化膜; 耐蚀性

中图分类号: TG 146.2<sup>+</sup>2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1154-04

微弧氧化(Micro-arc oxidation, MAO)是一种在阳极氧化基础上发展起来的新技术<sup>[1]</sup>。它是将Al、Mg、Ti等阀金属或其合金置于电解液中, 利用电化学方法, 在材料表面产生火花放电斑点, 在热化学、等离子体化学和电化学的共同作用下, 在阀金属表面原位生长出与基体结合牢固, 结构致密, 具有良好的耐磨、耐腐蚀、耐高温冲击和电绝缘等特性的陶瓷膜层。该技术具有工序简单、效率高, 成本低, 环境友好等特点。目前该技术已成功用于铝合金<sup>[2,3]</sup>、钛合金<sup>[4,5]</sup>以及镁合金<sup>[6-8]</sup>的表面处理。

镁锂合金作为最轻的金属结构材料(密度: 1.30~1.65  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), 具有很高的比强度和比刚度、优良的抗振性能及抗高能粒子穿透能力等优异性能<sup>[9]</sup>。近年来, 由于其在航空、航天、电子和军事等领域的广阔应用前景已引起国内外学者的广泛关注。目前国内外镁锂合金的研究主要集中在高性能合金的制备与性能等方面<sup>[10,11]</sup>。镁锂合金的耐蚀性差是限制其实际应用的关键因素。表面处理是解决这一问题的有效手段。目前关于镁锂合金的表面处理鲜有报道<sup>[12,13]</sup>。迄今为止, 国内外未见镁锂合金表面微弧氧化研究的相关报道。本研究将微弧氧化技术应用于镁锂合金的表面处理并成功在镁锂合金表面上原位生长出性能良好的微弧氧化膜, 并利用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)仪和X射线光电子能谱(XPS)分析了镁锂合金表面微

弧氧化膜的形貌、结构和组成。此外, 还采用动电位极化和电化学交流阻抗方法研究了微弧氧化膜的耐蚀性能。

## 1 实 验

利用自行研制的5 kW直流脉冲微弧氧化装置进行镁锂合金表面的微弧氧化处理, 装置由高压直流脉冲电源、不锈钢电解槽、爆气装置和循环冷却系统组成。材料为自行研制的镁锂合金, 其化学成分(质量分数, 下同)为5%Li、3.5%Al、1%Zn、1.2%Ce、1.5%Mn、余量为Mg。通过线切割得到表面积为10  $\text{cm}^2$ 的圆柱形合金试样, 依次用800, 1000和1200<sup>#</sup>金刚砂纸打磨后在乙醇中超声清洗2~3 min, 去离子水清洗后冷风吹干。以镁锂合金为阳极, 不锈钢槽为阴极。采用恒流模式进行微弧氧化, 频率1000 Hz, 占空比15%, 电流密度5  $\text{A}/\text{dm}^2$ , 处理时间8 min。电解液由 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $(\text{NaPO}_3)_6$ , NaOH和有机添加剂组成, 所有试剂均为分析纯。电化学测试采用三电极体系, 镁锂合金试样作为工作电极, 铂丝作为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极。测试介质采用MilliQ超纯水配制的3.5%(质量分数, 下同)NaCl水溶液。

采用附带能谱仪(EDS)的FEI XL30场发射扫描电镜观察微弧氧化膜的形貌和成分分布。采用日本电子仪器公司TTR-III型X射线衍射仪测定试样的结构, 铜

收到初稿日期: 2008-06-23; 收到修改稿日期: 2008-08-27

基金项目: 国家“863”基金(2006AA03Z510); 哈尔滨市科技创新人才研究基金(2008RFQXG036)和哈尔滨工程大学基础研究基金(HEUFT-07055)资助

作者简介: 景晓燕, 女, 1956年生, 硕士, 教授, 博士生导师, 哈尔滨工程大学 超轻材料与表面技术教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-82569890; 联系人: 袁艺, 电话: 0451-82569890, E-mail: yi.yuan@hrbeu.edu.cn

靶( $\lambda=0.15418\text{ nm}$ ), 工作电压为40 kV, 工作电流为150 mA, 扫速为 $10^\circ/\text{min}$ 。英国VG公司生产的ESCA Lab MK II光电子能谱(Mg K $\alpha$ 激发源)分析氧化膜的化学组成。动电位极化曲线采用美国EG&G公司生产的M273电化学工作站测得。测试前在开路电压下浸泡5 min, 初始电位 $-2.0\text{ V}$ , 终止电位 $-1.0\text{ V}$ , 扫速:  $2.5\text{ mV/s}$ 。电化学交流阻抗谱测试在美国普林斯顿公司生产的EC-Lab电化学工作站上完成。测试前在开路电压下浸泡10 min, 待体系达到稳定后进行测试。交流信号振幅10 mV, 频率范围10 MHz~100 kHz, 采用开路电位测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

图 1a 给出了在磷酸盐电解液体系中镁锂合金表面微弧氧化膜表面的电镜照片。可以看出, 镁锂合金表面生成了厚度约  $20\ \mu\text{m}$ 、结构较为致密均匀的微弧氧化膜。氧化膜的表面均匀分布着大量直径在  $2\sim 7\ \mu\text{m}$  之间的微孔, 该微孔一方面是火花产生时, 熔融态氧化物喷发出的放电通道, 同时也可以成为溶液与基体反应的通道。在剧烈的微弧氧化过程中, 熔融物通过放电通道时在电解液的冷却作用下凝固, 凝固过程中所产生的热应力导致微孔附近出现少量的微裂纹。图 1b 为微弧氧化膜横截面的 SEM 照片。微弧氧化膜沿横截面方向可分为两层: 内部致密层和外部疏松层。致密层与合金基体间冶金结合, 在一定程度上对合金基体有保护作用, 致密层与疏松层之间的界限并不十分明显。另外, 氧化膜表面的微孔主要集中分布在外部的疏松层, 并不存在穿透致密层的贯通性。

X 射线能谱分析结果表明, 氧化膜的表面成分包括 Mg, Na, Al, P 和 O。其质量分数分别为 47.75%, 1.41%, 1.84%, 16.32%和 32.67%。P 元素的存在表明电解液中的阴离子参与了反应并熔覆在氧化膜中。

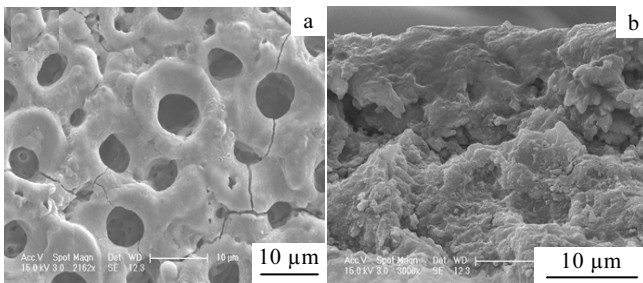


图 1 合金表面微弧氧化膜的扫描电镜照片

Fig.1 SEM images of MAO coating: (a) surface morphology and (b) cross-section view

### 2.2 组成分析

首先, 利用XPS确定氧化膜的化学组成, 结果如图2所示。根据氧化膜表面各元素的电子结合能, 推断氧化膜表面存在Mg, P和O元素。Mg来自试样本身, O元素有可能来自溶解氧、电解液中磷酸根中的氧以及 $\text{OH}^-$ 。P元素来自电解液中的磷酸盐组分, P2p谱图表明氧化膜中的磷元素是以无定形磷酸盐化合物形式存在。

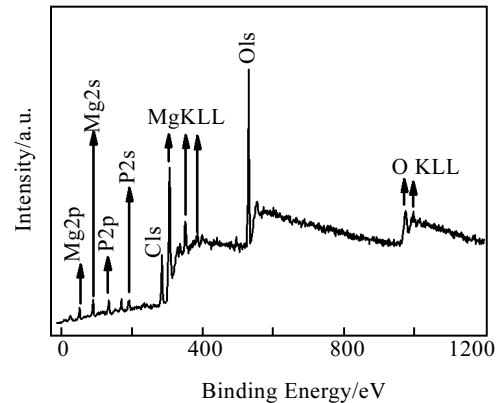


图 2 微弧氧化处理后镁锂合金的 XPS 能谱  
Fig.2 XPS survey spectra of coated Mg-Li alloy

图3中a和b分别给出了镁锂合金基体和微弧氧化处理后覆膜合金的XRD图谱。由图3中a可知, 镁锂合金基体中出现了基体Mg的衍射峰和 $\text{Ce}_2\text{Mg}_{17}$ ,  $\text{Al}_2\text{Mg}$ 、 $\text{CeAl}_2$ 等金属间化合物的 $\beta$ 衍射峰。由于合金中锂的含量约为5%, 未能形成镁锂 $\beta$ 相, 合金中的锂主要以固溶体形式存在于镁中。经过微弧氧化后, 覆膜合金的XRD图谱(图3中b)表明, 微弧氧化膜中出现了方镁石氧化镁的衍射峰, 此外, 还出现了基体Mg的衍射峰和 $\text{Ce}_2\text{Mg}_{17}$ ,  $\text{Al}_2\text{Mg}$ 、 $\text{CeAl}_2$ 等金属间化合物的 $\beta$ 衍射峰。与合金基体中相对应物质的衍射峰相比, 强度均有所降低。覆膜合金XRD图谱中基体镁及金属间化合物衍射峰的出现是由于X射线穿透多孔的微弧氧化膜到达合金基体造成的。扫描电镜分析结果亦证实了微弧氧化膜表面大量微孔的存在。

鉴于锂元素的高化学活性, 可推测出镁锂合金的微弧氧化过程: 在剧烈的微弧氧化过程中合金表面的锂优先与电解液中的组分发生剧烈的氧化反应, 在氧化膜层更新的过程中锂的氧化产物陆续溶解于电解液中, 促使镁锂合金微弧氧化向镁合金微弧氧化过渡, 进而在镁锂合金表面制备出结构致密、与普通镁合金微弧氧化膜相类似的微弧氧化膜。

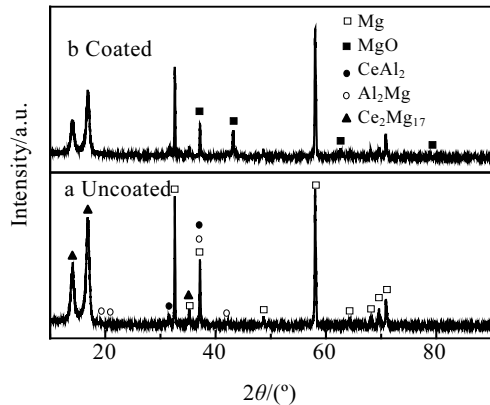


图 3 镁锂合金基体和微弧氧化处理后覆膜合金的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of bare Mg-Li alloy (a) and coated Mg-Li alloy (b)

2.3 动电位极化曲线

图4是镁锂合金和微弧氧化处理后镁锂合金在3.5%氯化钠水溶液中的动电位极化曲线。通过M352腐蚀软件计算腐蚀电位( $E_{corr}$ )、腐蚀电流( $i_{corr}$ )、阳极塔菲尔斜率( $b_a$ )和阴极塔菲尔斜率( $b_c$ )。并利用Stern-Geary方程<sup>[14]</sup>计算得出极化电阻( $R_p$ ):

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.303 i_{corr} (b_a + b_c)} \quad (1)$$

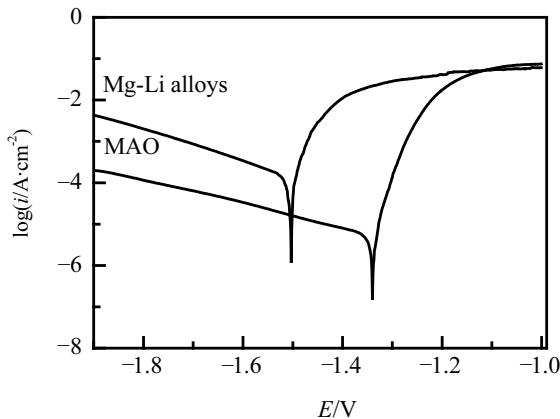


图 4 3.5% NaCl 水溶液中镁锂合金和微弧氧化处理后镁锂合金的动电位极化曲线  
Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of bare and coated Mg-Li alloys in 3.5% NaCl aqueous solution

表1列出了镁锂合金和微弧氧化处理后镁锂合金的腐蚀电位( $E_{corr}$ )、腐蚀电流( $i_{corr}$ )和极化电阻( $R_p$ )。由于锂的标准电位( $E_{Li^+/Li}^0 = -3.05$  V vs. NHE)低于镁( $E_{Mg^{2+}/Mg}^0 = -2.36$  V vs. NHE)的标准电极电位,与镁铝合金<sup>[15]</sup>相比,镁锂合金具有更高的腐蚀电流和更低的

极化电阻。与合金基体相比,微弧氧化处理后镁锂合金的腐蚀电位(-1.325 V)正移了178 mV,腐蚀电流密度降低了2个数量级,极化电阻也明显增加。这说明经过微弧氧化处理后,在镁锂合金基体表面生成与基体结合牢固、具有良好耐蚀性能的氧化镁陶瓷膜,显著提高镁锂合金的耐蚀性能。

表 1 动电位极化曲线获得的电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters obtained from potentiodynamic curves

Sample	$E_{corr}$ / (mV vs. SCE)	$i_{corr}$ / $A \cdot cm^{-2}$	$R_p$ / $\Omega \cdot cm^{-2}$
Mg-Li alloy	-1.503	$3.76 \times 10^{-4}$	80.5
MAO	-1.325	$4.13 \times 10^{-6}$	$5.93 \times 10^3$

2.4 电化学阻抗

微弧氧化处理后的镁锂合金在3.5%碱性氯化钠水溶液中的交流阻抗测试结果如图5所示(内插图显示为镁锂合金基体的交流阻抗谱)。由于合金表面的锂非常活泼,合金表面稳定性很差,在阻抗扫描过程中合金表面发生氧化反应,低频区感抗弧的出现证明局部腐蚀孔的生成。

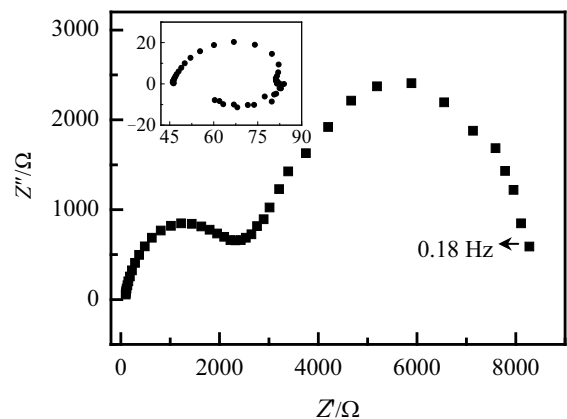


图 5 3.5% NaCl 水溶液中镁锂合金和微弧氧化处理后镁锂合金的电化学阻抗谱  
Fig.5 EIS spectroscopy of Mg-Li alloy and coated Mg-Li alloys in 3.5% NaCl aqueous solution

微弧氧化膜的电化学阻抗谱由两个相对稳定的下偏容抗弧组成,高频容抗弧与膜层的容抗性能相关,反映疏松层内部电荷转移电阻与界面电容并联的结果,低频容抗弧反映内部致密层的相关特性。整个电极过程包括两个过程:一个是较快的氧化膜溶解过程,该过程发生在多孔的疏松层内部及致密层的表面,氧化膜与溶液界面之间存在界面电容,构成一个时间常数;另一个是

粒子在致密层内部的迁移过程, 内部致密层氧化膜与溶液间存在界面电容, 构成一个时间常数。与基体相比, 镁锂合金低频区的阻抗约提高2个数量级, 与动电位极化曲线的结果基本吻合。说明微弧氧化膜有效地抑制合金基体与NaCl腐蚀液之间的电化学反应, 增强合金的耐蚀性能。同时, 交流阻抗谱分析结果也证明, 微弧氧化膜的双层结构以及溶液通过疏松层内分布的放电微孔进入致密层表面的可能性。

### 3 结 论

1) 在碱性磷酸盐类电解液中以直流脉冲电源对镁锂合金进行微弧氧化处理, 在镁锂合金表面可以制备出与基体结合良好的耐蚀性微弧氧化膜。

2) 微弧氧化膜的组成主要是方镁石型氧化镁和无定形磷酸盐化合物。

3) 微弧氧化膜具有双层结构。

4) 微弧氧化处理后镁锂合金的耐蚀性能得到显著的提高。

#### 参考文献 References

- [1] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A *et al. Surf Coat Technol*[J], 1999, 122: 73
- [2] Wei T B, Yan F Y, Tian J. *J Alloy Compd*[J], 2005, 389(1~2): 169
- [3] Xue W B, Deng Z W, Lai Y C *et al. J Am Ceram Soc*[J], 1998, 81(5): 1365
- [4] Xue W B, Wang C, Chen R Y *et al. Mater Lett*[J], 2002, 52(6): 435
- [5] Wang Y M, Lei T Q, Jiang B L *et al. Appl Surf Sci*[J], 2004, 233: 258
- [6] Liang J, Hu L T, Hao J S. *Appl Surf Sci*[J], 2007, 253: 4490
- [7] Duan H P, Du K Q, Yan C W *et al. Electrochim Acta*[J], 2006, 51: 2898
- [8] Guo H F, An M Z, Xu S *et al. Mater Lett*[J], 2006, 60(12): 1538
- [9] Li Jinfeng(李劲风), Zheng Ziqiao(郑子樵), Tao Guangyong(陶光勇). *Light Alloy Fabrication Technol*(轻合金制造工艺)[J], 2004, 32: 35
- [10] Jiang Bin(蒋斌), Zhang Dingfei(张丁非), Peng Jian(彭建) *et al. Mater Review*(材料评论)[J], 2005, 19(5): 38
- [11] Zhang M L. *J Alloy Compd*[J], 2007, 440(1~2): 362
- [12] Li J F, Zheng Z Q, Li S C *et al. Mater Sci Eng*[J], 2006, 433: 223
- [13] Sharma A K, Uma Rani R, Mayanna S M. *Thermochim Acta*[J], 2001, 376(1): 67
- [14] Nie X, Meletis E I, Jiang J C *et al. Surf Coat Technol*[J], 2002, 149(2~3): 245
- [15] Cai Q Z, Wang L S, Wei B K *et al. Surf Coat Technol*[J], 2006, 200: 3727

## Study on Corrosion Resistance Coating Formed on Magnesium-Lithium Alloy by Micro-Arc Oxidation

Jing Xiaoyan<sup>1</sup>, Yuan Yi<sup>1</sup>, Yu Fang<sup>1</sup>, Song Laiwen<sup>2</sup>, Zhang Milin<sup>1</sup>, Wang Tao<sup>1</sup>, Zhu Guoyi<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Superlight Materials & Surface Technology, Ministry of Education, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

(2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

**Abstract:** Micro-arc oxidation (MAO) coatings have been successfully prepared on Mg-Li alloys by micro-arc oxidation. The structure, phase composition and anti-corrosion behavior of MAO coatings are investigated by SEM, XRD, XPS, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). SEM images indicate the MAO coatings possess two layers “dense” and “loose layer”. Plenty of micropores exist on the surface of MAO coatings. The diameter of micropores ranges from 2 to 7  $\mu\text{m}$ . XRD and XPS analysis reveal that MAO coatings are mainly composed of periclase MgO and amorphous phosphate compounds. Potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy results show that the corrosion resistance of Mg-Li alloys has been improved obviously after MAO treatment.

**Key words:** Mg-Li alloys; micro-arc oxidation; corrosion resistance

Biography: Jing Xiaoyan, Master, Professor, Key Laboratory of Superlight Materials & Surface Technology, Ministry of Education, Harbin Engineering University, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-82569890; Corresponding Author: Yuan Yi, Tel: 0086-451-82569890, E-mail: yi.yuan@hrbeu.edu.cn