

# 镁合金微弧氧化体系中四硼酸钠的作用机理研究

邵文婷<sup>1</sup>, 蒋百灵<sup>1</sup>, 房爱存<sup>2</sup>

(1. 南京工业大学, 江苏 南京 211816)

(2. 南京浩穰环保科技有限公司, 江苏 南京 211816)

**摘要:** 利用扫描电镜、电化学工作站等分析手段, 探讨了镁合金微弧氧化体系中四硼酸钠添加对膜层组织结构及耐蚀性的影响规律, 分析了四硼酸钠在镁合金微弧氧化膜层形成及生长过程中的作用机理。研究发现: 微弧放电发生前,  $(B_4O_7)^{2-}$  与 Mg 离子结合于阳极表面形成难溶于水的偏硼酸镁; 随着四硼酸钠含量的增加, 沉积于阳极表面的偏硼酸镁结构由 3 g/L 时的颗粒状逐步过渡到 15 g/L 的网状结构; 这些具有高阻抗特性的偏硼酸镁沉积层的形成为微弧放电过程的进行构建出了合适的电场条件; 微弧放电发生后, 沉积于阳极表面的偏硼酸镁通过提高等脉宽恒峰值电流条件下的放电电压而增强了单脉冲的放电强度, 进而加快了微弧氧化膜层的生长速度。

**关键词:** 镁合金; 微弧氧化; 四硼酸钠; 电解液

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)04-0918-05

镁合金具有低密度、高比刚度及比强度、大的能量衰减系数及辅助散热性能等特点, 是制造业“轻量化”发展过程中优先考虑的替用材料<sup>[1,2]</sup>。但是, 镁合金的电极电位较负、耐蚀性较差, 必须施以合适的表面处理, 否则难以满足防腐抗擦伤的表面防护性能要求<sup>[3]</sup>。微弧氧化作为一种轻金属表面处理技术, 其原理是在外电路电参数与内电路溶液特性的匹配调整下, 于起阳极作用的铝、镁合金表面原位生成一层氧化铝或氧化镁陶瓷层, 从而起到保护基体免受环境腐蚀和意外擦伤的作用。镁合金微弧氧化电解液体系多以硅酸盐添加氟化物组成, 少许氟化物的添加虽起到了降低起弧电压, 稳定陶瓷层生长过程中外电路伏安特性的作用<sup>[4-7]</sup>, 但其对人体骨骼的脆化作用已引起科研工作者的极大关注, 因此, 研究开发无氟电解液体系便具有明显的环保意义。

本实验以四硼酸钠代替氟化物配制无氟镁合金微弧氧化电解液, 研究四硼酸钠在无氟镁合金微弧氧化电解液体系中的作用机理。利用扫描电镜、电化学工作站等分析手段, 探讨电解液体系中添加不同浓度四硼酸钠对膜层组织结构及耐蚀性的影响规律。为环保型镁合金微弧氧化电解液的研究提供理论基础。

## 1 实验

实验材料选用尺寸为 50 mm×50 mm×5 mm 的正方形 AZ31B 镁合金试样。微弧氧化膜层制备采用 MAO-100A 型微弧氧化电源, 脉冲参量设定值为: 频

率 500、脉宽 40 μs、峰值电流 40 A, 微弧氧化时间 10 min。在 4 g/L 的硅酸盐溶液中添加含量分别为 0, 3, 6, 9, 12, 15 g/L 的四硼酸钠配制无氟镁合金微弧氧化电解液。

利用 JSM-5900 扫描电子显微镜、TT-230 涡流测厚仪表征镁合金微弧氧化膜层的表面形貌和膜层厚度; 借助 CHI-670 电化学工作站进行动电位极化曲线测试, 采用三电极体系, 电解液为 3.5%氯化钠中性溶液, 预留腐蚀面积为 1 cm<sup>2</sup>, 扫描电位为-2.0 至-1.0 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 四硼酸钠加入量对微弧氧化起弧过程的影响

#### 2.1.1 四硼酸钠浓度对阳极表面沉积层形貌的影响

采用扫描电镜观察不同浓度四硼酸钠电解液体系中微弧氧化起弧瞬间阳极表面沉积层的形貌如图 1 所示。对比图 1a~1d 可以看出, 在未添加四硼酸钠的硅酸盐电解液中, 起弧瞬间阳极表面平整光滑, 没有任何沉积物生成; 当在硅酸盐电解液中加入 6 g/L 的四硼酸钠时, 可明显看到沉积于阳极表面的颗粒状沉积物(如图 1b 所示); 随着四硼酸钠含量的进一步增大(达到图 1c 所示的 9 g/L 时), 可观察到不仅原有的沉积颗粒物不断长大, 还出现了较高密度的新的、尺度与图 1b 相当的沉积颗粒物; 而当四硼酸钠的加入量增加至 12 g/L 时, 不仅先期沉积于阳极试样表面的颗粒状物质由于横

收稿日期: 2015-04-10

作者简介: 邵文婷, 女, 1988 年生, 硕士, 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 211816, 电话: 025-58139329, E-mail: wentingsh@126.com

向扩展生长而互相连接成网状结构,后期的沉积物还有可能在先期沉积物的网格间隙沉积析出,因此形成如图 1d 所示的形貌,既含有致密无孔的薄膜状 A 区,又存在网格状的 B 区。文献[8-10]报道了四硼酸钠电解液体系中阳极表面的沉积物结构为偏硼酸镁。

这种具有高阻抗特性的偏硼酸镁沉积层的形成提高了等脉宽恒峰值电流运输模式下的回路脉冲电压,从而为微弧放电过程的进行构建出了合适的电场条件。

### 2.1.2 四硼酸钠浓度对起弧过程能量消耗的影响

从通电至微弧放电现象发生体系所消耗的能量可用下列公式计算:

$$I_a = I_p \Delta t N / 10^6 \tag{1}$$

$$Q = \int_0^t I_a U_t dt \tag{2}$$

式中,  $I_a$  为平均电流,  $I_p$  为峰值电流,  $N$  为脉数,  $Q$  为能量,  $t$  为时间,  $U_t$  为不同时间的电压。

按照能量计算公式 (1) 和 (2) 对微弧氧化起弧过程中的电压-时间曲线 (如图 2 所示) 进行积分, 可得镁合金试样于不同浓度四硼酸钠电解液体系中微弧氧化起弧过程中的能量消耗, 结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 在未加入四硼酸钠的硅酸盐电解液中, 微弧氧化起弧过程中的能量消耗最小, 仅为  $8.04 \text{ kJ/dm}^2$ ; 随着电解液体系中四硼酸钠加入量的增加, 镁合金微弧氧化起弧过程中的能量消耗逐渐增加。由阳极表面沉积层的形貌可以看出, 微弧氧化起弧瞬间沉积于阳极表面的偏硼酸镁颗粒物随四硼酸钠含量的增加逐渐增多; 这种具有高阻抗特性的偏硼酸镁沉积层的形成提高了等脉宽横峰值电流运输模式下的回路

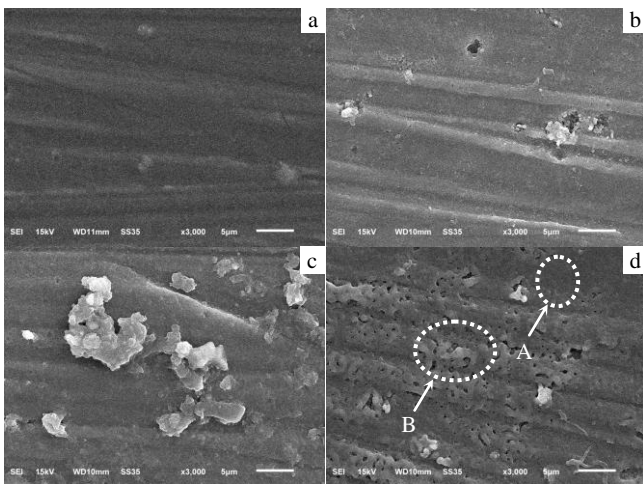


图 1 不同四硼酸钠浓度的阳极表面偏硼酸镁沉积层形貌  
Fig.1 SEM morphologies of  $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$  sediments with different

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  concentrations: (a) 0 g/L, (b) 6 g/L, (c) 9 g/L, and (d) 12 g/L

脉冲电压, 回路脉冲电压的增大促使微弧氧化起弧过程中能量消耗的增大 (起弧时间大致相同), 同时微弧氧化起弧过程中的能耗增大也证明了高阻抗特性偏硼酸镁沉积层的存在。

## 2.2 四硼酸钠加入量对微弧氧化膜层生长过程的影响

### 2.2.1 不同浓度四硼酸钠条件下微弧氧化过程的电压

#### -时间曲线

镁合金试样分别于四硼酸钠添加量不同的电解液体系中按既定电参数进行微弧氧化处理, 记录微弧氧化过程中不同时刻两极间的电压值, 图 4 所示为微弧氧化过程中电压-时间变化曲线。从电压-时间变化曲线可以看出, 同一时刻两极间的电压值随电解液体系中四硼酸钠加入量的增加而增大, 相同四硼酸钠浓度对应的两极间的电压值随微弧氧化时间的延长也呈增大趋势, 但增长速率逐渐变缓。同一时刻两极间电压值的增大是由于随电解液体系中四硼酸钠含量的增多, 沉积于阳极表面的偏硼酸镁颗粒物逐渐增多, 高阻抗特性的偏硼酸镁沉

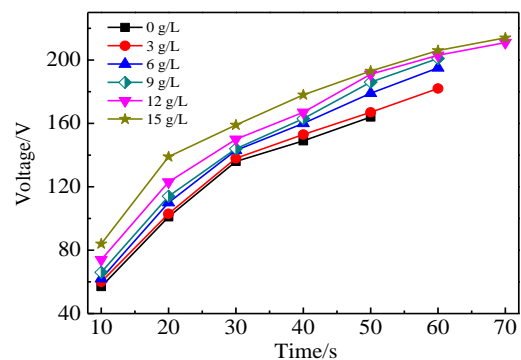


图 2 四硼酸钠浓度对起弧过程中电压-时间曲线的影响  
Fig.2 Influence of  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  concentrations on voltage-time curves in arcing process

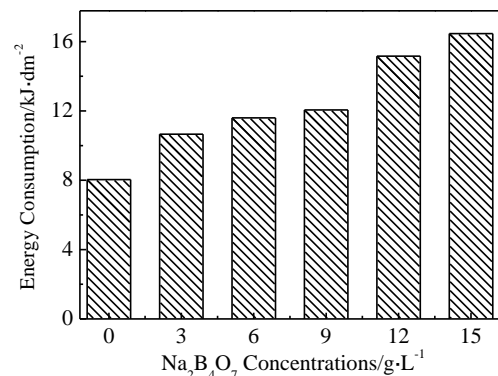


图 3 四硼酸钠浓度对起弧过程能耗的影响

Fig.3 Influence of Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> concentrations on arcing energy consumption

积层的形成提高了等脉宽恒峰值电流运输模式下回路脉冲电压。随着微弧氧化时间的延长,微弧氧化膜层的厚度不断增加,进而提高了脉宽恒峰值电流运输模式下的负载阻值,为了保证微弧氧化过程的顺利进行,必须增大回路中的脉冲电压。

### 2.2.2 四硼酸钠浓度对膜层厚度及单位厚度能耗的影响

表 1 为膜层厚度与电解液体系中四硼酸钠加入量的对应关系。由表 1 中的数据可以看出,随着四硼酸钠添加量的增多,膜层的厚度逐渐增大。当硅酸盐电解液中加入 15 g/L 的四硼酸钠时,微弧氧化膜层的厚度达到最大值(10.8 μm),较未添加四硼酸钠的电解液中生成的膜层厚度 3.2 μm 增加了 2.3 倍。随着电解液体系中四硼酸钠浓度的增加,沉积于阳极表面的高阻抗特性的偏硼酸镁逐渐增多,微弧放电发生后,偏硼酸镁沉积层通过提高等脉宽恒峰值电流条件下的放电电压而增强了单脉冲的放电强度,进而加快了微弧氧化膜层的生长速度。

由于在不同四硼酸钠含量的电解液体系中制备的微弧氧化膜层的厚度不同,为了使微弧氧化膜层生长过程中的能量消耗更具有可比性,对图 4 所示的微弧氧化过程中的电压-时间曲线进行积分,计算微弧氧化膜层的单位厚度能耗,结果如图 5 所示。从微弧氧化膜层单

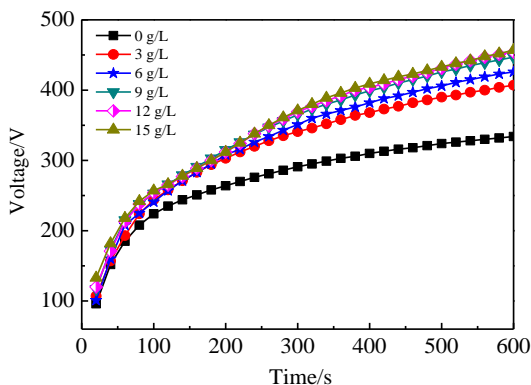


图 4 四硼酸钠浓度对微弧氧化工作电压的影响

Fig.4 Influence of Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> concentrations on working voltage of MAO

表 1 四硼酸钠浓度对膜层厚度的影响

Table 1 Influence of Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> concentrations on ceramic layer thickness

Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Concentrations/g L <sup>-1</sup>	0	3	6	9	12	15
Thickness/μm	3.2	6.0	8.1	9.9	10.5	10.8

位厚度能耗(生长单位厚度膜层所需要的能量)与四硼酸钠浓度的关系图可以看出,随着硅酸盐电解液中四硼酸钠浓度的增加,微弧氧化膜层的单位厚度能耗逐渐降低。当四硼酸钠的添加量达到 15 g/L 时,生长单位厚度微弧氧化膜层的能耗最小,仅为 15.08 kJ/μm。分析可见,微弧氧化膜层生长过程中的单位厚度能耗受平均电流、微弧氧化时间、电压和膜厚 4 个参量的影响,其中平均电流和微弧氧化时间为固定参量,所以单位厚度能耗主要由电压与膜厚共同决定。阳极表面高阻抗特性的偏硼酸镁提高了等脉宽恒峰值电流条件下的放电电压,进而增加了微弧氧化膜层生长过程中的能耗。微弧放电发生后,等脉宽恒峰值电流条件下放电电压的提高增强了单脉冲的放电强度,进而加快了膜层的生长速度,但是微弧氧化膜层生长过程中的能耗增加速率小于膜层的生长速率,所以膜层的单位厚度能耗随电解液中四硼酸钠加入量的增多呈减小趋势。

### 2.2.3 四硼酸钠浓度对膜层表面形貌的影响

采用扫描电镜观察不同浓度四硼酸钠电解液体系中微弧氧化膜层的表面形貌如图 6 所示。对比图 6a~6d 发现,在未加入四硼酸钠的硅酸盐电解液中制备的微弧氧化膜层微孔孔径最小,表面相对平整;随着四硼酸钠含量的进一步增大,微弧氧化膜层表面由于击穿放电形成的微孔孔径明显增大、微孔数量逐渐减少、微孔周围熔融物逐渐增多。这些现象表明,随着微弧氧化电解液体系中四硼酸钠含量的增加,沉积于阳极表面的高阻抗特性的偏硼酸镁提高了等脉宽恒峰值电流条件下的放电电压,进而增强了单脉冲的放电强度,使微弧放电发生后输出至样品表面的总能量增加,更多的能量导致形成较大的放电微孔、微孔周围产生较多的熔融物,从而在快速冷却凝固过程中增加微弧氧化膜层的厚度;但是,微弧氧化膜层的增厚导致微弧

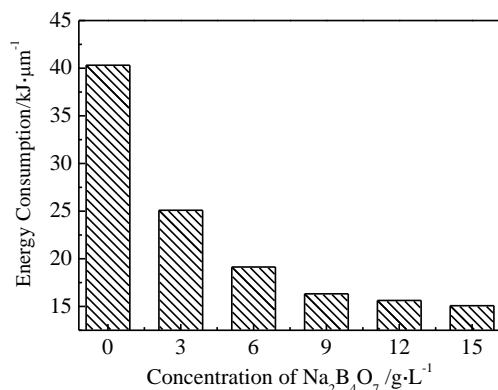


图 5 四硼酸钠浓度对生长单位厚度微弧氧化膜层能耗的影响

Fig.5 Influence of Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> concentrations on energy consumption per thickness in MAO process

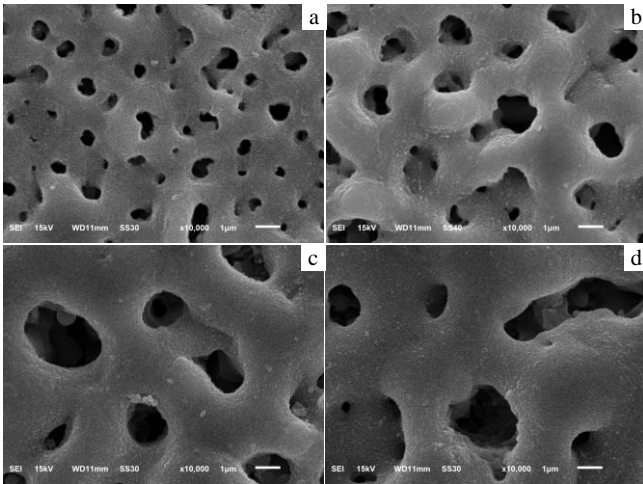


图 6 不同四硼酸钠浓度的膜层表面形貌

Fig.6 SEM morphologies of ceramic layer with different Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> concentrations: (a) 0 g/L, (b) 6 g/L, (c) 9 g/L, and (d) 12 g/L

氧化过程中击穿放电更加困难,只能在样品表面某些薄弱区域或缺陷位置发生击穿放电,所以随着微弧氧化膜层的增厚表面由于击穿放电形成的微孔数量逐渐减少。

### 2.2.4 四硼酸钠浓度对膜层动电位极化曲线的影响

图 7 所示为在添加不同浓度四硼酸钠的电解液体系中制备的微弧氧化膜层在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线,其相应的腐蚀电位和腐蚀电流密度值如表 2 所示。腐蚀电流密度越小,材料的抗腐蚀性能越好。从表 2 可以看出,含有四硼酸钠的电解液体系中制备的膜层腐蚀电流密度降低了 1 个数量级,说明抗腐蚀性能得到显著提高。对比不同浓度四硼酸钠电解液体系中制备的微弧氧化膜层的极化曲线可见,当四硼酸钠浓度由 0 g/L 增加至 9 g/L,腐蚀电流密度由 1.050×10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup> 降低至 2.170×10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup>,降低了 1

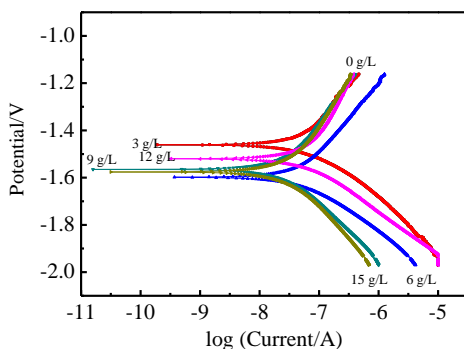


图 7 不同四硼酸钠浓度下极化曲线

Fig.7 Polarization curves with different Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> concentrations

表 2 膜层腐蚀电位和腐蚀电流密度

Table 2 Corrosion potential and corrosion current density of MAO coatings

Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> concentrations/g L <sup>-1</sup>	Corrosion potential/V	Corrosion current density/A cm <sup>-2</sup>
0	-1.55	1.050×10 <sup>-7</sup>
3	-1.46	4.844×10 <sup>-8</sup>
6	-1.60	3.932×10 <sup>-8</sup>
9	-1.56	2.170×10 <sup>-8</sup>
12	-1.52	2.256×10 <sup>-8</sup>
15	-1.57	4.899×10 <sup>-8</sup>

个数量级;再增加四硼酸钠的浓度,腐蚀电流密度又由 2.170×10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup> 增加至 4.899×10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup>,膜层的抗腐蚀性能呈现先增大后减小的变化趋势。当四硼酸钠浓度为 9 g/L 时,膜层的抗腐蚀性能最好。不添加四硼酸钠时,生成的微弧氧化膜层厚度较薄,膜层结构不完整,因而腐蚀电流密度较大,膜层的抗腐蚀性能较差。随着四硼酸钠浓度的增加,微弧氧化膜层的厚度逐渐增加,获得的膜层结构比较完整,抗腐蚀性能有所增加。但是,四硼酸钠加入量过高时,膜层增厚的同时使膜层表面缺陷增多,出现较大的孔洞,大孔洞的存在为腐蚀介质进入膜层提供了通道,导致腐蚀速度加剧,膜层抗腐蚀性又逐渐降低,因此膜层的耐蚀性能由膜层厚度和表面孔径共同决定。

## 3 结 论

1) 微弧放电发生前,(B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)<sup>2-</sup>与 Mg 离子结合于阳极表面形成难溶于水的偏硼酸镁;随着微弧氧化电解液体系中四硼酸钠含量的增加,沉积于阳极表面的偏硼酸镁结构由 3 g/L 时的颗粒状逐步过渡到 15 g/L 的网状结构;这些具有高阻抗特性的偏硼酸镁沉积层的形成为微弧放电过程的进行构建出了合适的电场条件。

2) 微弧放电发生后,沉积于阳极表面的偏硼酸镁通过提高等脉宽恒峰值电流条件下的放电电压而增强了单脉冲的放电强度,进而加快了微弧氧化膜层的生长速度。

3) 随着微弧氧化电解液体系中四硼酸钠加入量的增多,膜层表面微孔孔径逐渐增大,抗腐蚀性能呈

现先增大后减小的变化趋势，膜层的抗腐蚀性能由膜层厚度和表面微孔孔径大小共同决定。

#### 参考文献 References

- [1] Guo Huixia(郭慧霞), Ma Ying(马颖), Zhang Yufu(张玉福) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报)[J], 2013, 41(3): 382
- [2] Jiang Bailing(蒋百灵), Zhang Xianfeng(张先锋). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(3): 393
- [3] Wang Shuanqiang(王栓强). *Total Corrosion Control* (全面腐蚀控制)[J], 2013, 27(2): 35
- [4] Mu Weiyi(慕伟意), Han Yong(韩勇). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(7): 1129
- [5] Li Honglong(李红龙), Ning Chengyun(宁成云), Lao Yonghua(劳永华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2013, 42(8): 1707
- [6] Lu Sheng(芦笙), Xu Rongyuan(徐荣远), Chen Jing(陈静) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metal*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(10): 1868
- [7] Yang Wei(杨巍), Jiang Bailing(蒋百灵), Xian Linyun(鲜林云). *Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报)[J], 2009, 30(1): 157
- [8] Shen M J, Wang X J, Zhang M F. *Applied Surface Science*[J], 2012, 259: 362
- [9] Xia Yongping(夏永平), Wang Shuyan(王淑艳), Liu Li(刘莉). *Plating and Finishing* (电镀与精饰)[J], 2012, 34(10): 1
- [10] Wang S, Xia Y. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(2): 412

## Effects of Sodium Tetraborate in the Electrolyte Systems on Micro-arc Oxidation of Magnesium Alloy

Shao Wenting<sup>1</sup>, Jiang Bailing<sup>1</sup>, Fang Aicun<sup>2</sup>

(1. Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China)

(2. Nanjing HaoRang Environment Science & Technology CO. Ltd, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** The microstructure and corrosion resistance of ceramic coatings formed by micro-arc oxidation on magnesium alloys in electrolyte systems with different  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  concentrations was investigated by scanning electron microscopy and electrochemical workstation, respectively. The function of sodium tetraborate in the formation and growth process of micro-arc oxidation coatings was analyzed. The results show that a compound of  $(\text{B}_4\text{O}_7)^{2-}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  on the anode surface forms the water-insoluble material of  $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$  before the micro-arc discharge. As the concentrations of  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  increases from 3 g/L to 15 g/L, the morphology of deposited layer transits from granular to net structure gradually. The formation of  $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$  layer with a high impedance characteristic sets up a suitable electric field condition for MAO process. After micro-arc discharge,  $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$  on the anode surface enhances the strength of single pulse discharge by raising the discharge voltage under constant pulse width and peak current, and then speeds up the growth of micro-arc oxidation coatings.

**Key words:** magnesium alloy; micro-arc oxidation; sodium tetraborate; electrolyte

Corresponding author: Jiang Bailing, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, P. R. China, Tel: 0086-25-58139329, E-mail: jbl@xaut.edu.cn