

# 氟化钾对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜的生长及微观结构的影响

董海荣, 马颖, 王晟, 安凌云, 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, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 通过在 NaOH 和 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 组成的基础电解液中, 分别不加及加入 KF, 对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化处理, 研究了 KF 的有无对镁合金微弧氧化膜的生长、微观结构及耐蚀性能的影响。结果表明: 与不加 KF 相比, 加入 KF 后, 试样的起弧电压明显降低, 击穿变得剧烈, 试样表面火花较大, 膜层的生长速率明显提高, 膜层厚度显著增大, 表面孔隙率稍有增大, 但表面微孔数量减少。KF 的加入有利于 MgF<sub>2</sub>、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的生成, 与同样来自电解液的 Si、O 两元素相比, F 更易被基体中的 Mg 所吸附, 也容易通过已成膜层迁移到膜层的内部。电解液中含有 KF 时, 膜层厚度显著增大, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 物相含量增加, 并生成新物相 MgF<sub>2</sub>, 这些都有利于膜层耐蚀性的提高。

**关键词:** AZ91D 镁合金; 微弧氧化; 氟化钾; 生长; 微观结构

**中图分类号:** TG174; TG146.2<sup>+2</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)01-0249-06

微弧氧化技术通过在镁、铝、钛等合金表面生成一层陶瓷膜, 可以显著地提高合金的耐磨及耐蚀性能<sup>[1,2]</sup>。与铝、钛合金相比, 镁合金更易发生腐蚀, 因而镁合金的微弧氧化处理及膜层的耐蚀性受到的关注较多。已有研究表明, 膜层的耐蚀性受到膜层的厚度、微观形貌及成分等多个因素的影响<sup>[3-6]</sup>, 而由于不同的微弧氧化处理工艺下膜层的生长存在差异, 使得膜层的厚度、微观形貌及成分等特性参量明显不同<sup>[7-10]</sup>。与改变电源电压、电流密度、频率及占空比等电参数相比, 由于电解质会参与成膜反应, 故电解液成分的变化对镁合金微弧氧化膜的生长及微观结构的影响更大、机理更复杂。目前, 国内外不少学者研究了镁合金在硅酸盐、铝酸盐、磷酸盐等体系电解液中所成微弧氧化膜的微观结构及耐蚀性问题<sup>[11-13]</sup>。同时, 各种添加剂对镁合金微弧氧化膜层的影响也受到了一定的关注<sup>[14-16]</sup>。而氟化物, 如 KF、NaF 等, 作为一种较常用的添加剂, 也受到了一定的关注, 少数学者对其进行了专门研究。文献[17]、[18]在硅酸盐体系电解液中分别就 KF、NaF 浓度的变化对 AZ31 镁合金微弧氧化膜微观结构及耐蚀性的影响开展了研究, 发现随着氟化物浓度的增大, 膜层表面微孔变大, 同时膜层厚度增大, 综合影响下, 膜层的耐蚀性呈增大的趋势。

为了进一步探讨氟化物对镁合金微弧氧化膜的影响, 本实验在 NaOH 和 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 所组成的基础电解液

中, 分别不加及加入 KF, 通过探讨 KF 有无时 AZ91D 镁合金微弧氧化过程起弧电压、火花形态等现象, 以及膜层的生长速率、微观形貌、物相组成、元素含量等特征参量及耐蚀性能的变化, 研究 KF 对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层的生长及微观结构的影响。

## 1 实验

所用基体材料为 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 ≤ 0.05%、Cu ≤ 0.025%、Ni ≤ 0.001%、Fe ≤ 0.004%, 其余的为 Mg。镁合金锭通过线切割加工成方片试样, 试样的尺寸为: 30 mm × 20 mm × 12 mm。微弧氧化处理前对试样进行一定的表面预处理, 将试样在 400# 的砂纸进行打磨, 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。

用去离子水配制两种不同的电解液, 其配方分别为: (1) 2 g/L NaOH + 15 g/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; (2) 2 g/L NaOH + 15 g/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + 13 g/L KF, 两电解液分别命名为 FN、FY, 实验过程中不断冷却电解液, 使其温度保持在 20~40 °C。实验时采用自制的双极性脉冲电源, 将试样分别放入 FN、FY 两种电解液进行微弧氧化处理, 逐步提高电源工作电压, 如图 1 所示。

收稿日期: 2017-01-09

基金项目: 甘肃省创新研究群体计划 (1111RJDA011)

作者简介: 董海荣, 男, 1984 年生, 博士生, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2976688, E-mail: donghairong@163.com

采用 SG-23 型多参数测试仪对电解液的电导率进行测量。微弧氧化过程中火花变化采用佳能相机进行拍摄。用 TT260 型涡流测厚对膜层的厚度进行测量，膜层的表面及截面形貌分别采用 JSM-6700F 型、JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行表征，表面微孔的大小及孔隙率采用 Image J 软件进行统计。采用日本理光的 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对膜层物相进行检测，扫描角度为  $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ ，扫描步长为 0.02，检测时采用铜靶。膜层中元素含量及分布使用 EPMA-1600 型电子探针 (EPMA) 进行检测分析。膜层的耐蚀性采用三电极体系进行检测，试样作为工作电极，饱和甘汞电极作为参比电极，铂电极作为辅助电极。检测前先将试样表面裸露出面积为  $1 \text{ cm}^2$  大小的区域并浸入质量分数为 3.5% 的氯化钠溶液中，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，电位扫描的范围为  $-1.75 \sim -1.25 \text{ V}$ ，扫描速率为  $0.005 \text{ V/s}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微弧氧化过程火花现象

表 1 为不同电解液的电导率及试样的起弧电压。从中可以看出，与无 KF 时相比，加入 KF 后，电解液的电导率增大，试样的起弧电压从 340 V 下降到 240 V，下降十分明显，表明当电解液中含 KF 时，击穿更容易发生。击穿发生时试样表面将布满火花，图 2 为两电解液中微弧氧化不同阶段火花的形态，从中可以看出，随着微弧氧化的进行，两电解液中火花均逐渐变大，颜色由亮白色逐渐变为桔黄色；相同阶段相比，加入 KF 后，火花较大，特别是微弧氧化的后期，火花明显偏大。分析两电解液中起弧电压及火花不同的原因，与无 KF 时相比，含 KF 时，电解液的电导率较大，表明其等效电阻较小，相同工作电压下，电解液中

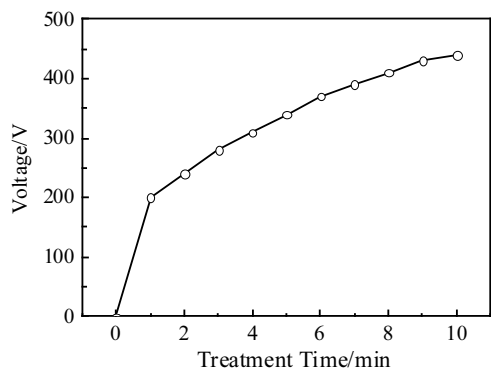


图 1 不同处理时间下对应的工作电压

Fig.1 Power voltages corresponding to different treatment time

的分压必然较小，那么试样表面击穿介质两端的分压必然较大，因而电场强度也较大，击穿更容易发生，故起弧电压明显下降；同时，由于电场强度较大，击穿时产生能量较多，击穿过程更剧烈，因而火花也较大。

### 2.2 膜层厚度及生长速率

表 2 为不同电解液中微弧氧化膜层的厚度及平均生长速率。从中可以看出，无 KF 时，膜层的厚度较小，加入 KF 后，膜层的厚度显著增大，膜层的平均生长速率也明显提高。此外，也可推知，由于起弧电压的降低，微弧氧化过程所消耗的电源能量将减少。分析膜层生长速率增大的原因，与无 KF 时相比，加入 KF 后，试样表面火花较大 (图 2)，相同时间下，击穿发生得更多，从而促进了成膜反应的进行，膜层生长加快。此外，通过对图 5 膜层截面元素分布的分析可知，KF 中的 F 易被基体中的 Mg 所吸附，同时也容易克服已成膜层的阻碍迁移到膜层的内部，从而发生成膜反应，这也在一定程度上促进了膜层的生长。

### 2.3 膜层微观形貌

图 3 为不同电解液中微弧氧化膜的表面及截面微观形貌。从图 3 可以看出，无 KF 时，膜层表面及膜层中微孔较小，加入 KF 后，微孔有所变大。而从膜层表面微孔的统计结果 (表 3) 可知，加入 KF 后，膜层表面孔隙率有所增加，微孔的平均孔径稍有增大，但其尺寸依然很小，同时微孔的数量明显减少。微孔的大小与微弧氧化过程中的击穿、特别是后期的击穿有关，与无 KF 时相比，有 KF 时，试样表面火花明显偏大 (图 2c、2f)，说明击穿进行的更剧烈，因而产生的热量较多，从而使得击穿通道周围更多的成膜物质被熔融，导致膜层表面微孔变大，同时也会使得相邻较近的微孔合并在一起，导致微孔数量的减少。不可忽视的一点是，电解液中加入 KF 后，膜层平均生长速率的明显提高，使得膜层厚度增加了 2 倍多 (表 2、图 3b、3d)。

表 1 不同电解液的电导率及试样的起弧电压

Table 1 Solution conductivity and breakdown voltage of samples in different electrolytes

Electrolyte	Conductivity / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	Breakdown voltage/V
FN	22.5	340
FY	32.5	240

表 2 不同电解液中膜层厚度及平均生长速率

Table 2 Thickness and average growth rate of MAO coatings fabricated in different electrolytes

Electrolyte	Thickness/ $\mu\text{m}$	Average growth rate/ $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$
FN	5.7	1.1
FY	19.0	2.4

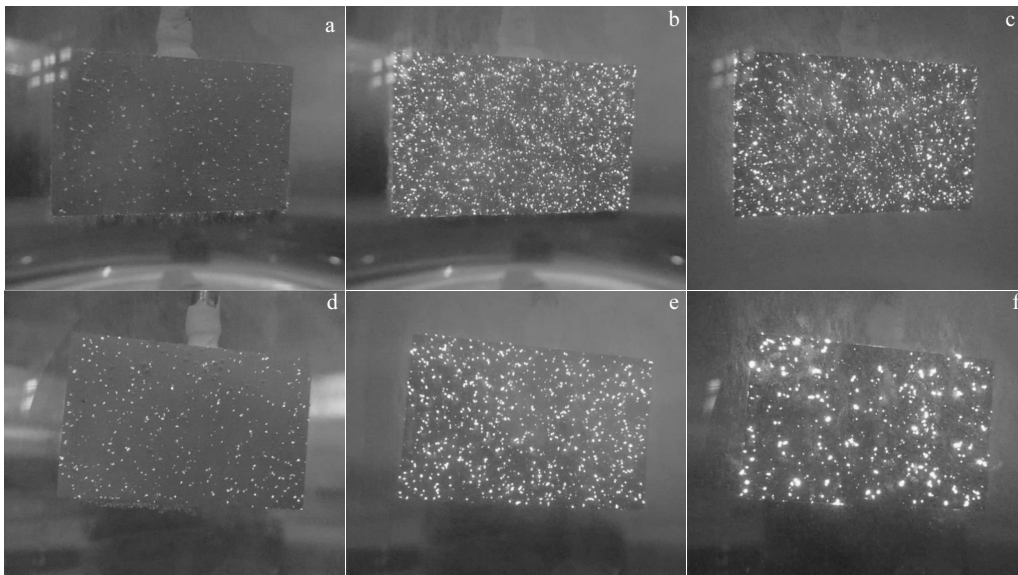


图 2 不同电解液中微弧氧化不同阶段试样表面火花变化

Fig.2 Spark appearance on surface of specimens treated at earlier (a, d), middle (b, e) and later (c, f) stages of micro arc oxidation in different electrolytes: (a~c) FN electrolyte; (d~f) FY electrolyte

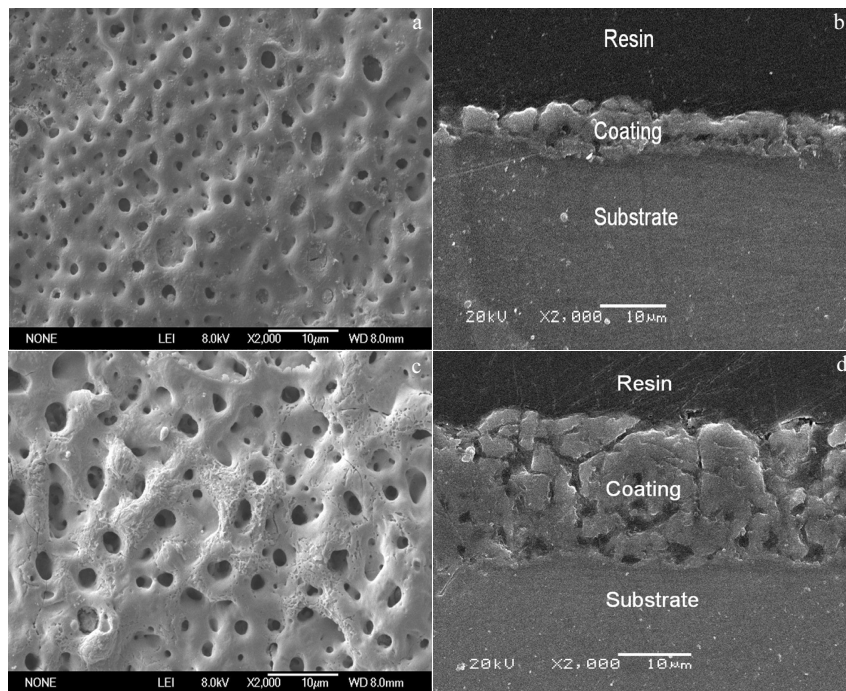


图 3 不同电解液中微弧氧化膜层表面及截面 SEM 照片

Fig.3 Surface (a, c) and cross-section (b, d) morphologies of micro arc oxidation coatings obtained in FN (a, b) and FY electrolytes (c, d)

表 3 膜层表面微孔数量、平均尺寸及孔隙率

Table 3 Amount and average size of micro-pores and surface porosity of MAO coatings

Electrolyte	Amount of micro-pore	Average diameter of micro-pores/ $\mu\text{m}$	Surface porosity/%
FN	200	1.1	4.59
FY	124	1.7	6.99

## 2.4 膜层成分

图 4 为不同电解液中微弧氧化膜的 XRD 图谱。从中可以看出，无 KF 时，膜层中含有  $\text{MgO}$ 、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  等物相，加入 KF 后，膜层中物相又增加了  $\text{MgF}_2$ 。 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  为 AZ91D 合金基体中的物相。

进一步分析膜层中元素的含量及分布,表 4、图 5 分别为电子探针分析得到的不同电解液中膜层的元素含量及含 KF 时各元素在膜层截面中的分布。从表 4 中可以看出,无 KF 时,膜层中含有 O、Si、Mg、Al、Zn 等元素,其中 O、Si、Mg 3 元素的含量较多,说明膜层中 MgO、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 的量较多;加入 KF 后,新出现了 F 元素,Mg 元素含量增多,O、Si 两元素含量下降,同时 Al 元素含量略有增多。这表明 KF 的加入有利于 MgF<sub>2</sub>、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的生成。

从图 5 中可以看出,上述 5 元素在膜层截面中的分布规律存在差异;其中来自电解液的 Si、O、F 3 元素的分布规律明显不同, Si 元素在膜层外部的分布明显多于内部, O 元素在膜层外部分布略多,而 F 元素在膜层内部分布明显较多;来自基体的 Mg、Al 2 元素的分布也不同, Mg 在膜层内部及外部均匀分布,但在膜基面处分布明显多于膜层中, Al 元素则表现为从膜层内部到外部分布逐渐减少的趋势。根据电解液成分可推知,膜层中的 Si 元素来自 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, O 元素可能来自 NaOH 和 H<sub>2</sub>O,而 F 元素则来自 KF。与 Si、O 2 元素相比, F 元素在膜层内部分布较多是因为,与 SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及 OH<sup>-</sup>等离子相比, F<sup>-</sup>更容易被基体中的 Mg 所吸附,同时,也容易通过已成膜层迁移到膜层的内部。

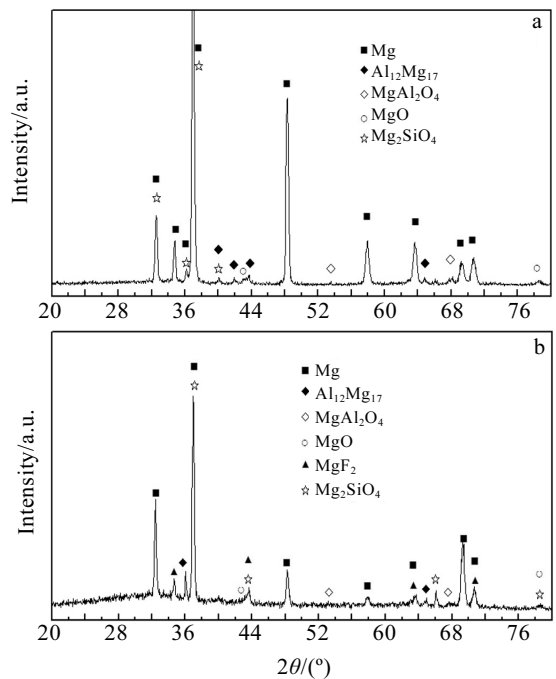


图 4 不同电解液中微弧氧化膜的 XRD 图谱  
Fig.4 XRD patterns of MAO coatings fabricated in FN (a) and FY (b) electrolytes

表 4 不同电解液中微弧氧化膜层的元素含量

Table 4 Element content of MAO coatings fabricated in different electrolytes

FN Electrolyte			FY Electrolyte		
Element	Mass fraction/%	Mole fraction/%	Element	Mass fraction/%	Mole fraction/%
O	43.622	56.048	Mg	36.195	30.684
Si	27.744	20.306	O	32.295	41.593
Mg	26.556	22.461	Si	15.335	11.250
Al	1.191	0.907	F	12.840	13.926
Zn	0.886	0.278	Al	3.335	2.547

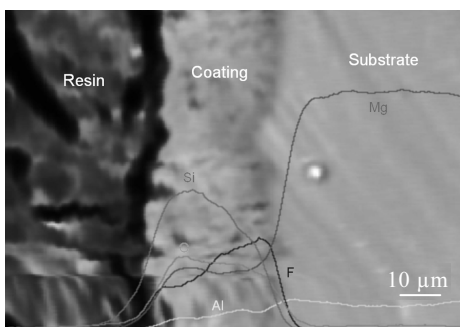


图 5 含 KF 电解液中膜层截面中元素分布  
Fig.5 Distribution of elements on cross-section of the coating fabricated in FY electrolyte

### 2.5 膜层耐蚀性

图 6 为不同电解液中微弧氧化处理试样的动电位极化曲线,表 5 为通过极化曲线拟合得到的腐蚀电流密度  $I_{corr}$  和线性极化电阻  $R_p$  的结果。从图 6 和表 5 中可以看出,与无 KF 时相比,加入 KF 后,试样的  $E_{corr}$  增大,  $I_{corr}$  减小,同时  $R_p$  增大,表明膜层的耐蚀性增大。膜层的耐蚀性主要受膜层的厚度、微观形貌及物相组成等因素的影响。与无 KF 相比,加入 KF 后,一方面,虽然膜层表面孔隙率有所增加,微孔的平均孔径稍有增大,但从表 3 中的数据可知依然是尺寸较小的微孔,同时微孔的数量明显减少,另一方面,膜层的厚度增加十分明显,膜厚约为不含 KF 时的 3 倍多,

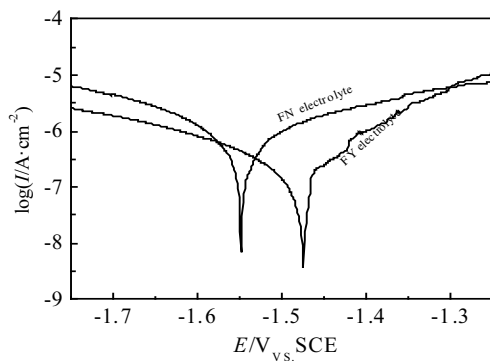


图 6 不同电解液微弧氧化试样动电位极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves measured on coated samples treated in different electrolytes

表 5 不同电解液微弧氧化试样动电位极化曲线拟合结果

Table 5 Fitted values of potentiodynamic polarization curves shown in Fig.6

Electrolyte	$E_{\text{corr}}/V$	$I_{\text{corr}}/A \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_p/\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$
FN	-1.55	$9.54 \times 10^{-7}$	$4.32 \times 10^4$
FY	-1.48	$2.81 \times 10^{-7}$	$1.12 \times 10^5$

这大大增加了腐蚀介质穿过膜层腐蚀基体的难度。此外,膜层中新出现的  $\text{MgF}_2$  可以抑制膜层的腐蚀溶解<sup>[19]</sup>,还有  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的生成增加,这些对提高膜层的耐蚀性都有一定的帮助。因此,在上述因素的综合影响下,电解液中含 KF 时膜层的耐蚀性得到了提高。

### 3 结 论

1) NaOH 和  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  组成的基础电解液中, KF 的有无对 AZ91D 镁合金微弧氧化的生长有较大的影响。加入 KF 后,起弧电压明显降低,击穿变得剧烈,试样表面火花较大。膜层的生长速率显著提高,约为无 KF 时的 2 倍多,微弧氧化处理的能耗将会减少。

2) 由于 KF 对微弧氧化过程的影响,所成膜层的微观结构明显不同。加入 KF 后,表面孔隙率稍有增大,但表面微孔数量减少,且膜层厚度显著增大,是未加 KF 时的 3 倍多。

3) KF 的加入有利于  $\text{MgF}_2$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的生成;与 Si、O 两元素相比, F 更易被基体中的 Mg 所吸附,也容易通过已成膜层迁移到膜层的内部。

4) 加入 KF 后,膜层厚度的显著增大是使其耐蚀性得以提高的主要原因,新物相  $\text{MgF}_2$  的出现和  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  物相含量的增加对提高膜层的耐蚀性都有一定的帮助。

### 参考文献 References

- [1] Durdu S, Bayramoğlu S, Demirtaş A *et al.* *Vacuum*[J], 2013, 88: 130
- [2] Xin Shigang(辛世刚), Song Lixin(宋力昕), Zhao Ronggen(赵荣根) *et al.* *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2006, 21(1): 223
- [3] Dong Hairong(董海荣), Ma Ying(马颖), Guo Huixia(郭惠霞) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2015, 25(4): 844
- [4] Song X, Lu J, Yin X *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2013, 1(4): 318
- [5] Veys-Renaux D, Barchiche C E, Rocca E. *Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 251: 232
- [6] Wang L, Zhou J, Liang J *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 206(13): 3109
- [7] Xiong Wenming(熊文名), Ning Chengyun(宁成云), Gu Yanhong(顾艳红) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2011, 40(12): 2236
- [8] Hussein R O, Northwood D O, Nie X. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 541: 41
- [9] Zhang R F, Zhang S F. *Corrosion Science*[J], 2009, 51(12): 2820
- [10] Chang L, Cao F, Cai J *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(2): 307
- [11] Song Yulai(宋雨来), Wang Wenqin(王文琴), Liu Yaohui(刘耀辉). *Material Protection(材料保护)*[J], 2010, 43(11): 29
- [12] Guo H X, Ma Y, W J S *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(7): 1786
- [13] Liang J, Guo B, Tian J *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 199(2-3): 121
- [14] Sreekanth D, Rameshbabu N, Venkateswarku K. *Ceramics International*[J], 2012, 38(6): 4607
- [15] Zhu F, Wang J, Li S *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2012, 258(22): 8985
- [16] Luo Haihe(骆海贺), Cai Qizhou(蔡启舟), Wei Bokang(魏伯康) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2008, 18(6): 1082
- [17] Wang L, Chen L, Yan Z *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 480(2): 469
- [18] Chen H, Lv G, Zhang G *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 205: S32
- [19] Cai Q, Wang L, Wei B *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200(12-13): 3727

## Effect of Potassium Fluoride on Growth and Microstructure of MAO Coatings on AZ91D Magnesium Alloys

Dong Hairong, Ma Ying, Wang Sheng, An Lingyun, Hao Yuan

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

**Abstract:** AZ91D magnesium alloys were processed in the base electrolytes composed with sodium hydroxide and sodium silicate, not containing or containing potassium fluoride, by micro arc oxidation (MAO). Influence of potassium fluoride on growth, microstructure and corrosion resistance of the coatings was investigated. The results show that after potassium fluoride is added to the base electrolyte, the breakdown voltage of the specimen decreases but the breakdown process is more vigorous to form larger sparks on the specimen surface during micro arc oxidation. As a result, the growth rate of the coating significantly increases and the obtained coating has a remarkable improvement in terms of coating thickness. Meanwhile, the surface porosity of the coating somewhat increases but the amount of the micro-pores on the coating surface decreases. The addition of potassium fluoride into the electrolyte is helpful for the formation of  $MgF_2$  and  $MgAl_2O_4$  phases of the coating. Compared with silicate and oxygen elements from the electrolyte,  $F^-$  ion is more likely to be absorbed by magnesium in the substrate and also easily overcomes the obstacle of the generated coating to migrate into the inner of the coating. The corrosion resistance of the coating treated in the electrolyte with potassium fluoride is increased under the influence of significant increasing in coating thickness and the existence of favorable phases such as newly formed  $MgF_2$  and more  $MgAl_2O_4$ .

**Key words:** AZ91D magnesium alloy; micro arc oxidation; potassium fluoride; growth; microstructure

---

Corresponding author: Ma Ying, Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2976688, E-mail: maying@lut.cn