

MgF₂+MgO 微弧氧化膜层的组分质量比率、结构与性能

张伟一, 杜云慧, 王玉洁, 朱 宇, 陆 钦, 张 鹏

(北京交通大学, 北京 100044)

摘 要: 为了同时提高 AZ61 的 MgF₂+MgO 微弧氧化膜层的电化学腐蚀与磨损性能, 运用复合电介质顺序放电学术思想, 通过减弱击穿熔体的喷发, 使膜层进一步致密, 进而使其性能得到提高。膜层的 MgF₂+MgO 质量比率 α 、微观组织、电化学腐蚀与磨损性能的研究结果表明: $\alpha=1.2$ 时, 减弱击穿熔体喷发的效果显著好于 $\alpha=0.1$ 和 $\alpha=11.8$ 时, 膜层的内部致密层厚度可提高到 3.6 μm , 是现有微弧氧化膜层的 3 倍, 外部疏松层的阻抗可提高到 13 555 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 比 $\alpha=0.1$ 和 $\alpha=11.8$ 的大 30%。该膜层可将 AZ61 的自腐蚀电压 E_{corr} 由 -1.912 V_{SCE} 提高到 -0.455 V_{SCE} 、自腐蚀电流密度 I_{corr} 由 $378.6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 减小到 $0.453 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 、磨损率由 $921 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 降低到 $0.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 。

关键词: 微弧氧化膜层; 复合电介质顺序放电; 微观组织; 性能

中图分类号: TG178.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)01-0311-09

AZ61 是应用较为广泛的铸造与变形镁合金。镁合金是最轻的金属结构材料^[1], 由于成本低^[2]、可再循环利用^[3]、力学性能好^[4]、成形性优良^[5]、生物相容性与降解能力强^[6], 在汽车、航空、3C、生物医学等领域有着广泛的应用前景^[7-10], 有望成为 21 世纪轻量化的主力金属结构材料^[11,12]。

然而, 由于镁的 P-B 比(pilling-bedworth ratio)低、化学活性强, 导致镁合金的耐蚀性较差, 极大地限制了镁合金的应用^[13,14]。经过长期的研究, 目前主要采用 2 类方法提高镁合金的耐蚀性能。一类方法通过改善镁合金的微观组织来提高耐蚀性能, 主要包括: (1) 添加 Nd、Ce、CaO 等添加剂^[15-17]; (2) 采用热挤压、半固态加工等成形工艺^[18,19]; (3) 进行激光、高能电子束等表面改性处理^[20,21]。该类方法可使 E_{corr} 提高 30 ~ 250 mV。另一类方法通过涂覆膜层来提高耐蚀性能, 主要包括: (1) 喷涂、溶胶凝胶等物理方法^[22,23]; (2) 过氧化氢处理、转化膜等化学方法^[24,25]; (3) 电化学沉积、微弧氧化(micro-arc oxidation, MAO)等电化学方法^[26,27]。该类方法可使 E_{corr} 提高 100~300 mV。

在上述方法中, 微弧氧化膜层与基体结合牢固且耐磨^[28,29], 因此微弧氧化技术备受青睐。但是, 在微弧氧化时, 由于膜层以电子雪崩的模式击穿^[30], 电子雪崩的快速加热造成了击穿熔体的强烈喷发, 在膜层中留下大

量的空放电通道, 因此, 微弧氧化膜层总是由外部疏松层与厚度仅为 0.5~1.5 μm 的内部致密层构成^[31,32]。可见, 微弧氧化膜层只是有限地提高了镁合金的性能。

为了进一步扩大镁合金的应用, 目前, 主要采用封孔工艺来进一步提高微弧氧化膜层的耐蚀性能。封孔工艺主要包括溶胶凝胶、化学镀、高强脉冲离子束辐射等工艺^[33-35], E_{corr} 可提高 0.2~1.24 V_{SCE} , 其中, 1.24 V_{SCE} 由化学镀镍封孔工艺获得^[34]。

微弧氧化膜层耐蚀性主要由其内部致密层决定^[36], 而磨损性能主要由其外部疏松层决定。如果能够减弱微弧氧化时击穿熔体的强烈喷发, 则会有更多的击穿熔体留在放电通道内, 那么, 内部致密层可能会增厚, 外部疏松层可能会进一步致密, 也就是说, 膜层的耐蚀性能与磨损性能可能会同时得到进一步提高。为了减弱击穿熔体的喷发, 本研究运用复合电介质顺序放电学术思想, 在 KF-KOH 电解液中开展 AZ61 微弧氧化表面处理研究。通过调整膜层中 MgF₂ 与 MgO 的质量比率, 实现复合电介质顺序放电学术思想, 使膜层的内部致密层进一步增厚、外部疏松层进一步致密、电化学腐蚀性能与磨损性能可得到极大的提高。

1 实 验

1.1 实验材料

收稿日期: 2020-03-18

基金项目: 大学生创新创业训练计划资助项目(202010004006); 国家自然科学基金(50974010); 北京市自然科学基金(2162036)

作者简介: 张伟一, 男, 1999 年生, 北京交通大学机电学院, 北京 100044, 电话: 010-51682226, E-mail: 17221329@bjtu.edu.cn

试样材料为 AZ61 镁合金, 其化学成分(质量分数, %) 为 Al 5.8~7.2, Zn 0.4~1.5, Mn 0.15~0.5, Cu ≤ 0.05 , Fe ≤ 0.005 , Si ≤ 0.1 , Ni ≤ 0.005 , 余量为 Mg。试样尺寸为 60 mm×30 mm×5 mm, 其顶端钻有 $\Phi 2$ mm 的通孔用于连接阳极导线。试样采用环氧树脂封固, 留出 20 mm×20 mm 的工作面。该工作面需进行打磨、抛光、丙酮清洗和热风吹干等处理。

电解液为 KF-KOH 电解液, 采用 KF·2H₂O、KOH 和蒸馏水(分析纯)等按照所需配比配制。

1.2 微弧氧化实验与复合电介质顺序放电学术思想

微弧氧化示意图如图 1 所示, 带有控制系统的松田 PKT-650-5 直流电源(恒压控制模式)通过导线分别与支架上的试样和带有氧气喷嘴(喷氧速度为 0.01 L/s)的 20 L 不锈钢容器相连, 试样为阳极, 不锈钢容器为阴极。循环冷却系统(循环速度为 0.1 L/s)用于冷却电解液, 使其保持在设定的温度。电解液调整系统用于调整电解液浓度。向不锈钢容器内的电解液中喷氧 1 min 后, 将试样的 20 mm×20 mm 工作面完全浸入到电解液中, 接通电源, 即可开展微弧氧化处理。为了及时排出高温电解液, 试样与电解液出口之间的距离为 20 mm。微弧氧化后, 试样要进行丙酮超声波清洗、蒸馏水冲洗和热风吹干等处理。

在本微弧氧化系统中, 喷入电解液中的氧气会在试样工作面上聚集, 所以从接通电源的初始时刻始, 即可产生高温微弧放电, 并且在试样表面发生如下反应^[37,38]:

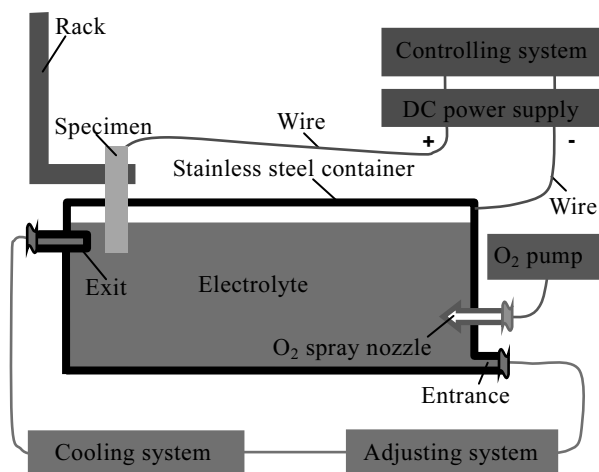


图 1 微弧氧化示意图

Fig.1 Schematic diagram of MAO process

也就是说, 膜层的最终产物为 MgF₂ 和 MgO, 这样, 通过调整 KF·2H₂O 与 KOH 的浓度就可实现对 MgF₂ 和 MgO 生成量的控制。

由电解质放电理论可知, 微弧氧化膜层以电子雪崩的模式击穿^[30]。对于以 MgO 或 MgF₂ 为主的微弧氧化膜层(图 2a 和 2d), 电子雪崩的快速加热造成了击穿熔体的强烈喷发(图 2b 和 2e), 只有很少的击穿熔体留在放电通道内, 因此, 膜层由外部疏松层与很薄的内部致密层构成(图 2c 和 2f)。对于由 MgF₂+MgO 复合电解质构成的微弧氧化膜层(图 2g), 一方面, 在某一电场作用下, 电子雪崩首先发生在介电常数小(5.45)的 MgF₂ 区域, 而介电常数大(9.7)的 MgO 区域还未发生电子雪崩, 也就是说, 此时 MgO 会阻挡 MgF₂ 电子雪崩的正常进行(图 2h), 因此, 由被阻挡了的电子雪崩造成的 MgF₂ 击穿熔体的喷发得到了削弱; 另一方面, 经过 MgF₂ 击穿熔体加热后的 MgO, 随后在电热耦合场下较易导电, 不会发生强烈的喷发, 因此, 较多的击穿熔体可留在放电通道内, 这样内部致密层可望进一步增厚、外部疏松层可望进一步致密(图 2i), 这就是利用复合电解质顺序放电来减弱击穿熔体喷发进而使微弧氧化膜层致密化的学术思想。

1.3 微观组织与成分分析

利用带有 EDS 的 JEOL JSM-5600 扫描电镜(20 kV)和 M18XHF-SRA X 射线衍射仪(40 kV, 铜靶)研究微弧氧化膜层的微观组织与成分。在采用环氧树脂封固后, 对膜层截面 SEM 试样依次进行丙酮超声波清洗、打磨、抛光、喷金等常规处理。为了消除膜层放电孔的影响, 在 XRD 测试前, 采用机械方法将膜层剥离, 利用玛瑙钵研磨成粉末; 在 XRD 测试时, 扫描角度为 20°~70°, 扫描步长为 0.02°, 扫描速度为 1°/min。所有结果都是 5 个实验值的平均值。

1.4 电化学测试

采用 CHI660E 电化学工作站研究微弧氧化膜层的电化学腐蚀行为。极化曲线和电化学阻抗谱(EIS)采用三电极体系进行检测, 其中试样为工作电极, 测试面积为 10 mm×10 mm, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂片为辅助电极。腐蚀介质为 3.5% (质量分数) 氯化钠溶液(pH 值 7.0), 温度为 22 °C。测试前需将试样浸入腐蚀介质 30 min 以稳定开路电位。在极化曲线测试时, 扫描速率为 0.5 mV/s, 扫描区间为 -250 ~ 250 mV。在 EIS 测试时, 频率范围为 100 kHz 到 10 mHz, 正弦电位信号的振幅为 5 mV。采用 ZView2 软件对 EIS 数据进行分析。

1.5 磨损实验

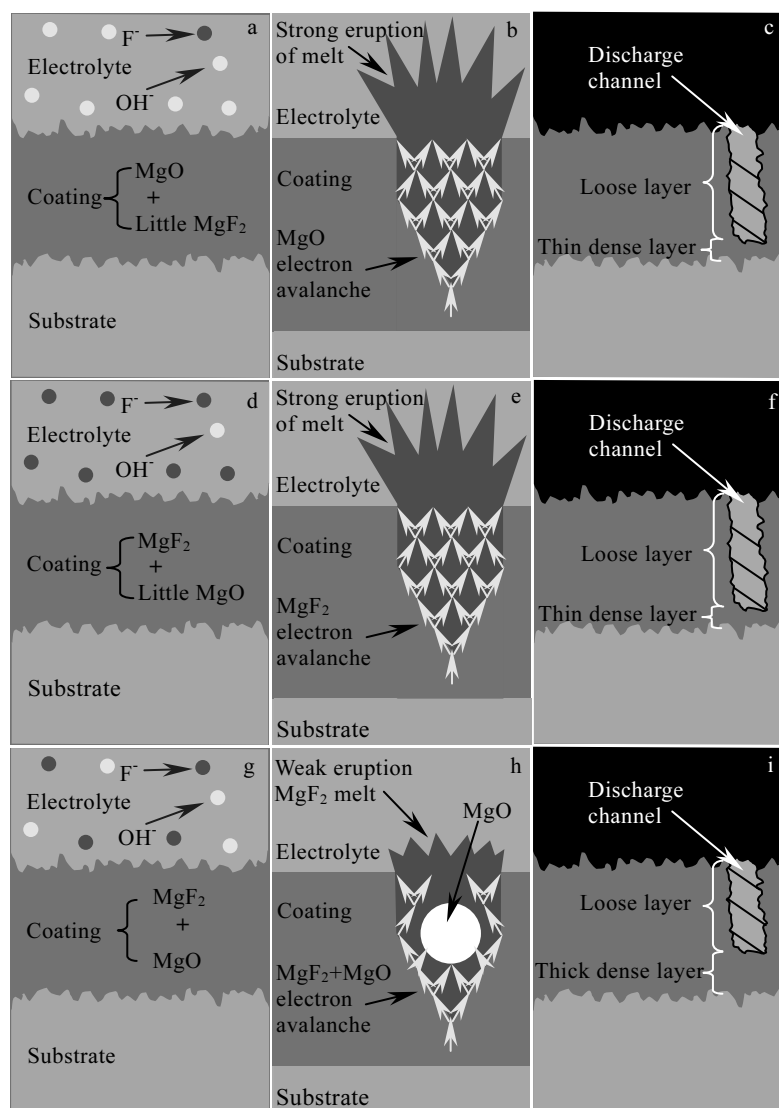


图 2 微弧氧化膜层的击穿与结构

Fig.2 Breakdown and structure of MAO coatings: (a, d, g) different coatings; (b, e, h) electron avalanche in different coatings; (c, f, i) structure of different coatings

利用球-盘滑动磨损试验测量微弧氧化膜层的磨损性能, 试验温度为 $22\text{ }^{\circ}\text{C}$, 湿度为 $35\%\sim 40\%$ 。球为 $\Phi 5.99\text{ mm}$ 的 ZrO_2 陶瓷球, 盘为 AZ61 和微弧氧化处理试样的抛光盘 ($R_a=0.1\text{ }\mu\text{m}$)。对于微弧氧化处理试样, 膜层的厚度为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 。为了消除表面粗糙度的影响, 膜层厚度被打磨、抛光到 $30\text{ }\mu\text{m}$ 左右。磨痕轨迹直径为 20 mm , 载荷为 5.5 N , 转速为 300 r/min , 滑动时间为 10 min 。磨损率 k 由 Archard 公式确定^[39]:

$$k=V/FI \quad (7)$$

其中, 总磨损量 $V=\pi dS$, d 是磨痕轨迹直径, S 是由表面轮廓曲线仪 (TR200) 确定的每个磨痕的横截面积, F 是载荷, l 是总滑动距离。所有结果都是 5 个实验值的平均值。

2 结果与讨论

2.1 成分分析

采用 XRD 对微弧氧化膜层进行成分分析, 典型膜层的 XRD 图谱如图 3 所示。对于这种 MgF_2+MgO 膜层, 质量比率 α 能够由下式确定:

$$\alpha = \frac{I_{\text{MgF}_2}}{I_{\text{MgO}}} \times \frac{\text{RIR}_{\text{MgO}}}{\text{RIR}_{\text{MgF}_2}} \quad (8)$$

其中 I_{MgF_2} 与 I_{MgO} 分别为 XRD 图谱中 MgF_2 与 MgO 的最强峰值, $\text{RIR}_{\text{MgF}_2}$ 与 RIR_{MgO} 分别为 MgF_2 与 MgO 的 RIR 值 (RIR 为参比强度比值)。图 4 为通过调整 KF-KOH 电解液浓度得到的膜层 α 值。可见, 本研究

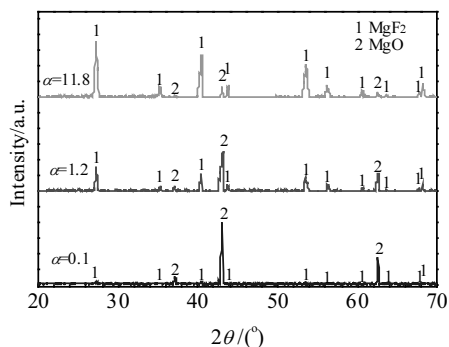


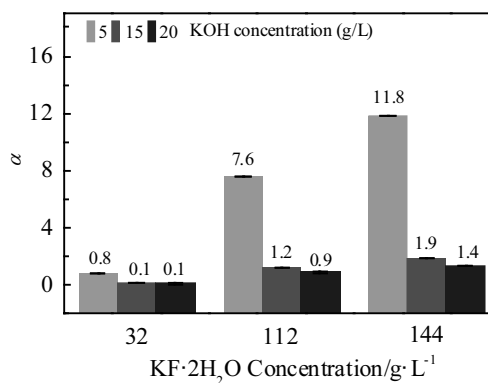
图 3 典型微弧氧化膜层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of typical MAO coatings ($\alpha=0.1, 1.2, 11.8$)

通过改变电解液中 $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 KOH 的浓度可以很方便地实现膜层 α 值的调整。

2.2 微观组织

本研究分别采用 $\alpha=0.1, 1.2, 11.8$ 微弧氧化膜层开展研究。 $\alpha=0.1$ 对应于以 MgO 为主的膜层（处理条件： KOH 浓度为 20 g/L ， $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 32 g/L ，电压为 130 V ，处理时间为 10 min ）， $\alpha=1.2$ 对应于由 MgF_2+MgO 复合电解质构成的膜层（处理条件： KOH 浓度为 15 g/L ， $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 112 g/L ，电压为 130 V ，处理时间为 6 min ）， $\alpha=11.8$ 对应于以 MgF_2 为主的膜层（处理条件： KOH 浓度为 5 g/L ， $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 144 g/L ，电压为 130 V ，处理时间为 9 min ）。图 5 和图 6 分别给出了 $40\text{ }\mu\text{m}$ 厚膜层的表面与截面形貌。由图 5 可见，膜层表面分布着微弧氧化产生的火山口状的放电孔， $\alpha=1.2$ 的放电孔尺寸明显小于 $\alpha=0.1$ 和

图 4 α 与 KF-KOH 电解液浓度的关系Fig.4 Relationship between α and the concentration of KF-KOH electrolyte

$\alpha=11.8$ 。由图 6 可见，膜层由外部疏松层与内部致密层构成， $\alpha=1.2$ 的内部致密层厚度为 $3.6\text{ }\mu\text{m}$ ，明显大于现有微弧氧化膜层的 $0.5\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ ^[31,32]，而 $\alpha=0.1$ 和 $\alpha=11.8$ 的内部致密层厚度约为 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ ，与现有微弧氧化膜层的相当。

图 7 和图 8 分别给出了不同处理条件下的 α 为 $0.1, 1.2$ 与 11.8 的膜层厚度与内部致密层厚度值，可见，在其它条件不变的情况下，膜层厚度随着处理时间的延长而增大，并且分别在 $\alpha=1.2$ 、电压为 130 V 时达到最大值；此外， α 对内部致密层厚度影响很大， $\alpha=1.2$ 的内部致密层厚度明显大于 $\alpha=0.1$ 和 $\alpha=11.8$ 。从图 5~8 可见，由 MgF_2+MgO 复合电解质构成的膜层明显比以 MgO 或 MgF_2 为主的膜层致密。

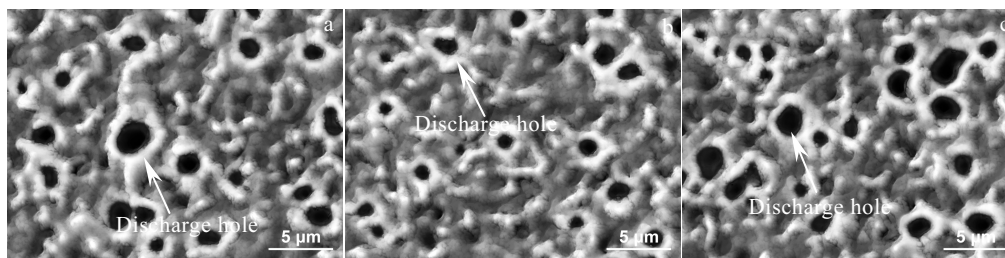


图 5 微弧氧化膜层的表面形貌

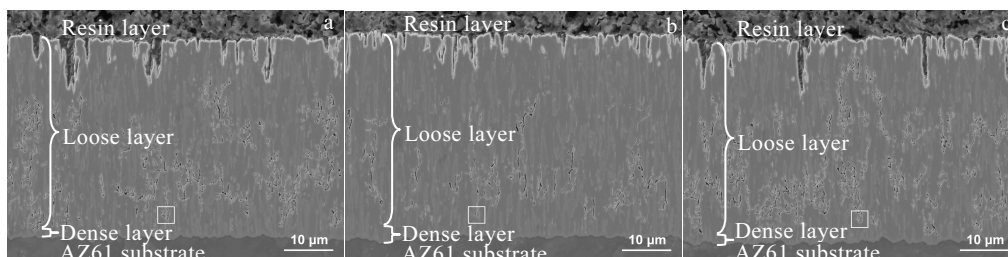
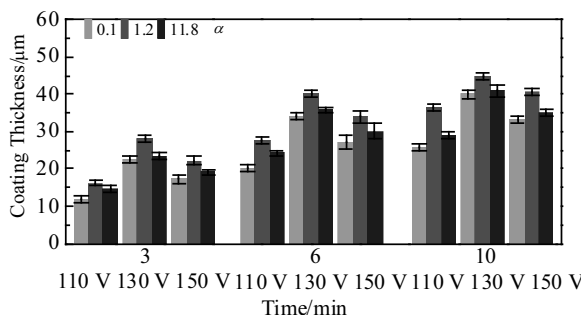
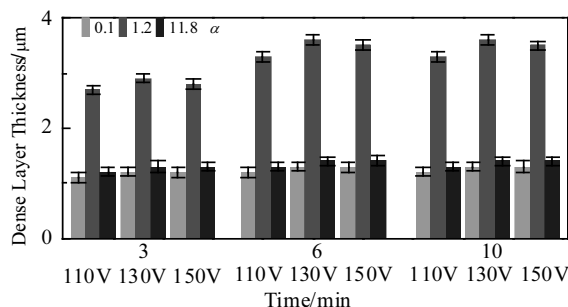
Fig.5 Surface morphologies of MAO coatings: (a) $\alpha=0.1$, (b) $\alpha=1.2$, and (c) $\alpha=11.8$ 

图 6 微弧氧化膜层的截面形貌

Fig.6 Cross-sectional morphologies of MAO coatings: (a) $\alpha=0.1$, (b) $\alpha=1.2$, and (c) $\alpha=11.8$

图7 不同 α 、处理时间及电压条件下的膜层厚度Fig.7 Coating thickness of MAO coatings with different values of α , treatment time, and voltage图8 不同 α 、处理时间及电压条件下的内部致密层厚度Fig.8 Inner dense layer thickness of MAO coatings with different values of α , treatment time and voltage

在微弧氧化膜层放电时, 由于电子雪崩的快速加热, 导致击穿熔体从放电通道向电解液中喷发, 在膜层表面留下放电孔^[40]。放电后, 留在放电通道中的击穿熔体开始凝固, 在膜层中形成如 Curran 等人所报道的外部疏松层和内部致密层^[41]。

微弧氧化膜层及其内部致密层可以认为是式(1)~(6)微弧氧化反应和击穿熔体喷发的综合结果。微弧氧化反应不断产生膜层组分(MgF_2 和 MgO), 使膜层增厚; 而击穿熔体的喷发会造成膜层组分的不断损失, 使膜层和内部致密层减薄。在不同处理时间下, 随着处理时间的延长, 微弧氧化反应产生的膜层组分不断增多, 因此, 在其它条件不变的情况下, 随着处理时间的延长, 膜层不断增厚(图7)。

在不同电压下, 随着电压的增大, 一方面, O、F 和 Mg 的扩散逐渐加速, 促进了微弧氧化反应, 产生了更多的膜层组分; 另一方面, 击穿熔体的喷发逐渐变强, 造成了更多膜层组分的损失。在其它条件不变的情况下, 当电压在 130 V 左右时, 膜层组分的净增

量达到了最大值, 因此, 膜层厚度最大。

在不同的 α 下, 当 α 太小(如 0.1)时, 只有很少的 MgF_2 均匀分散在大块 MgO 中(图9), 此时膜层可近似认为是 MgO 单一电介质。在膜层放电时, 电子雪崩的快速加热, 可导致击穿熔体的强烈喷发, 这样, 较多的击穿熔体从放电通道喷发到电解液中, 只有较少的击穿熔体留在放电通道中, 因此只能形成薄的膜层和内部致密层。随着 α 的增大, MgF_2 越来越多, 当 α 为 1.2 左右时, 膜层为 MgF_2+MgO 复合电介质, 而且膜层中的 MgF_2 与 MgO 交替分布(图10)。在膜层放电时, 一方面, 在介电常数小(5.45)的 MgF_2 中首先产生电子雪崩^[40,42], 而此时介电常数大(9.7)的 MgO 中未产生电子雪崩, 在这种情况下, MgO 会阻挡 MgF_2 中电子雪崩的正常进行(图2h), 因此, 由被阻挡了的电子雪崩造成的 MgF_2 击穿熔体的喷发得到了削弱; 另一方面, 经过 MgF_2 击穿熔体加热后的 MgO , 随后在电热耦合场下较易导电, 不会发生强烈的喷发, 可见, 对于这种交替分布的 MgF_2+MgO 复合电介质, 由介电常数的差异引起的顺序放电, 使较多的击穿熔体留在了放电通道内, 因此, α 为 1.2 左右时, 形成了较厚的膜层与内部致密层以及较小的表面放电孔。然而, 当 α 太大(如 11.8)时, 只有很少的 MgO 均匀分散在大块 MgF_2 中(图11), 此时膜层可近似认为是 MgF_2 单一电介质。在膜层放电时, 电子雪崩的快速加热, 可再次导致击穿熔体的强烈喷发, 这样, 较多的击穿熔体从放电通道喷发到电解液中, 只有较少的击穿熔体留在放电通道中, 因此只能形成薄的膜层和内部致密层。所以, 在其它条件不变的情况下, 当 α 约为 1.2 时, 膜层厚度、内部致密层厚度可达到最大值, 而且膜层表面的放电孔尺寸明显小于 $\alpha=0.1$ 和 $\alpha=11.8$ 的。

可见, 由 MgF_2+MgO 复合电介质构成的微弧氧化膜层明显比以 MgO 或 MgF_2 为主的膜层致密, 运用复合电解质顺序放电学术思想可解决微弧氧化膜层的进一步致密化问题。

2.3 性能研究

图12为 AZ61 与微弧氧化处理试样的极化曲线图, 图13为等效电路、频率-阻抗和频率-相位图, 表1为极化曲线和 EIS 的数据。表2为试样的磨损率, 图14为典型磨损表面。

由图12和表1可见, 微弧氧化膜层提高了 AZ61 的 E_{corr} 。 $\alpha=0.1$ 和 $\alpha=11.8$ 膜层的提高量约为 300 mV, 与现有微弧氧化膜层的相当^[27]。 $\alpha=1.2$ 膜层的提高量为 1457 mV, 约为现有微弧氧化膜层(100~300 mV^[26,27])的 5~15 倍, 超过了微弧氧化+化学镀镍封孔工艺得到

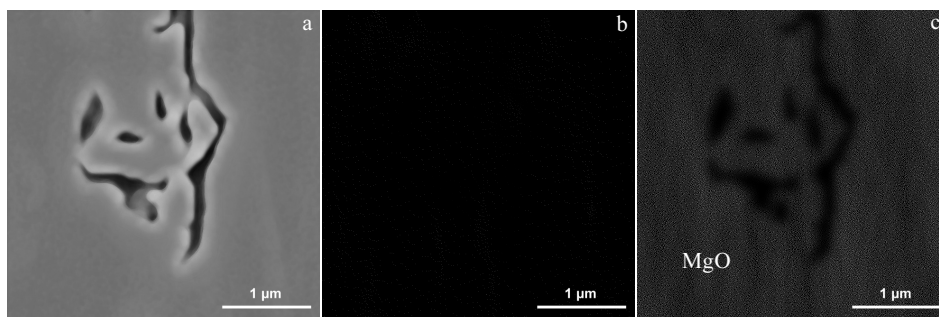


图 9 图 6a 中白框区域的形貌与元素分布

Fig.9 Morphology (a) and element F (b) and O (c) distribution of the area of white frame in Fig.6a

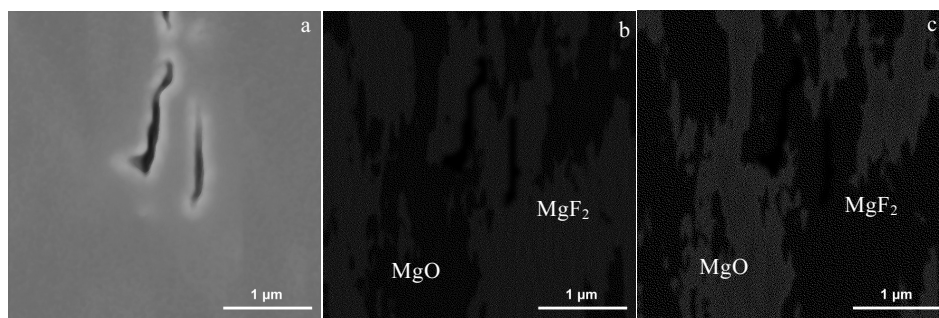


图 10 图 6b 中白框区域的形貌与元素分布

Fig.10 Morphology (a) and element F (b) and O (c) distribution of the area of white frame in Fig.6b

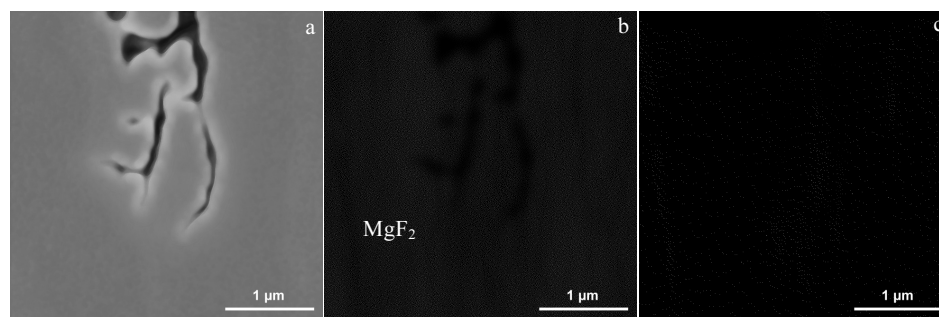


图 11 图 6c 中白框区域的形貌与元素分布

Fig.11 Morphology (a) and element F (b) and O (c) distribution of the area of white frame in Fig.6c

的现有最大值 1240 mV^[34]。膜层也相应地减小了 AZ61 的 I_{corr} , $\alpha=1.2$ 膜层将 I_{corr} 减小到最小值 0.453×10^{-6} A/cm²(而 AZ61 的 I_{corr} 为 378.6×10^{-6} A/cm²), 可见, $\alpha=1.2$ 微弧氧化膜层具有优异的电化学腐蚀性能。

由表 2 可知, 微弧氧化膜层使 AZ61 的磨损性能有了很大的提高。借助 $\alpha=0.1$ 和 $\alpha=11.8$ 膜层, 磨损率由 921×10^{-5} mm³/N·m 减小到 $1.9 \times 10^{-5} \sim 2.6 \times 10^{-5}$ mm³/N·m, 该值与现有膜层的最佳值 $1.48 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5}$ mm³/N·m 相当(表 3); 而 $\alpha=1.2$ 膜层的磨损率只有 0.5×10^{-5} mm³/N·m, 约为现有膜层最佳值的 1/3 ~ 1/10(表 3), 可见, $\alpha=1.2$ 微弧氧化膜层具有出色的磨损性能。

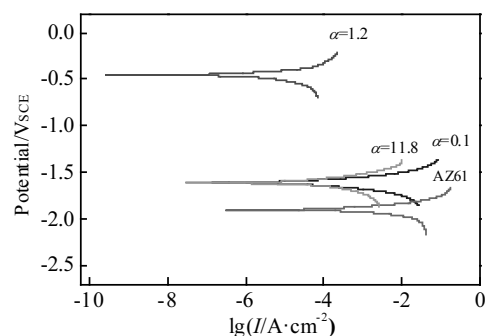


图 12 AZ61 及微弧氧化膜样品的极化曲线

Fig.12 Potentiodynamic polarization curves of bare AZ61 and AZ61 with MAO coating

微弧氧化膜层的耐蚀性能主要取决于内部致密层^[36]。由图6和图8可见, $\alpha=0.1$ 和 $\alpha=11.8$ 膜层具有1个阻抗为 $4.5016 \times 10^5 \sim 5.9136 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的薄($1.3 \mu\text{m}$)内部致密层(图13和表1), 而 $\alpha=1.2$ 膜层具有1个阻抗为 $52.243 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的厚($3.6 \mu\text{m}$)内部致密层(图13和表1), 因此, 借助 $\alpha=0.1$ 和 $\alpha=11.8$ 膜层, I_{corr} 仅可下降到 $10.7 \times 10^{-6} \sim 9.6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, E_{corr} 仅可提高约 300 mV; 而借助 $\alpha=1.2$ 膜层, I_{corr} 可下降到 $0.453 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, E_{corr} 可提高 1457 mV, 即 $\alpha=1.2$ 微弧氧化膜层具有优异的电化学腐蚀性能。

由于微弧氧化膜层的内部致密层较薄, 因此, 膜层的磨损主要发生在外部疏松层, 所以, 微弧氧化膜层的磨损性能取决于外部疏松层。在滑动磨损中, 外部疏松层越致密, 承受载荷的面积越大, 磨损性能越好。对于 $\alpha=0.1$ 和 $\alpha=11.8$ 膜层, 由于放电时击穿熔体产生了强烈的喷发, 只有很少的击穿熔体留在了放电通道中, 因此, 只能形成阻抗为 $10290 \sim 10291 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的外部疏松层(图13和表1)。对于 $\alpha=1.2$ 膜层, 由于放电时击穿熔体的喷发得到了削弱, 较多的击穿熔

体留在了放电通道中, 因此, 形成了阻抗为 $13555 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的外部疏松层(图13和表1), 该阻抗值比 $\alpha=0.1$ 和 $\alpha=11.8$ 的增大了约 30%, 可见, 其致密度得到了进一步的提高, 此结论亦可由前述膜层微观组织研究得出, 即 $\alpha=1.2$ 膜层表面的放电孔尺寸明显小于 $\alpha=0.1$ 和 $\alpha=11.8$ (图5和6); 另外, 由磨损面可直观呈现出膜层外部疏松层的致密情况(图14), 由图14可见, 在 $\alpha=0.1$ 和 $\alpha=11.8$ 的磨损面上, 存在着为数众多的由击穿放电形成的大孔, 说明膜层的外部疏松层相对疏松, 而在 $\alpha=1.2$ 的磨损面上, 由击穿放电形成的主要是裂缝, 说明膜层的外部疏松层实现了进一步的致密。因此, 借助 $\alpha=0.1$ 和 $\alpha=11.8$ 膜层, AZ61 的大磨损率 $921 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ (磨痕非常大, 图14a)可以减小到 $1.9 \times 10^{-5} \sim 2.6 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ (磨痕轻微, 图14b和14d); 而借助 $\alpha=1.2$ 的致密膜层, 可以减小到 $0.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ (磨痕微小, 图14c), 即 $\alpha=1.2$ 微弧氧化膜层具有出色的磨损性能。可见, 本研究提供了一种制备高性能微弧氧化膜层的新模式, 将对进一步扩大镁合金的应用发挥重要作用。

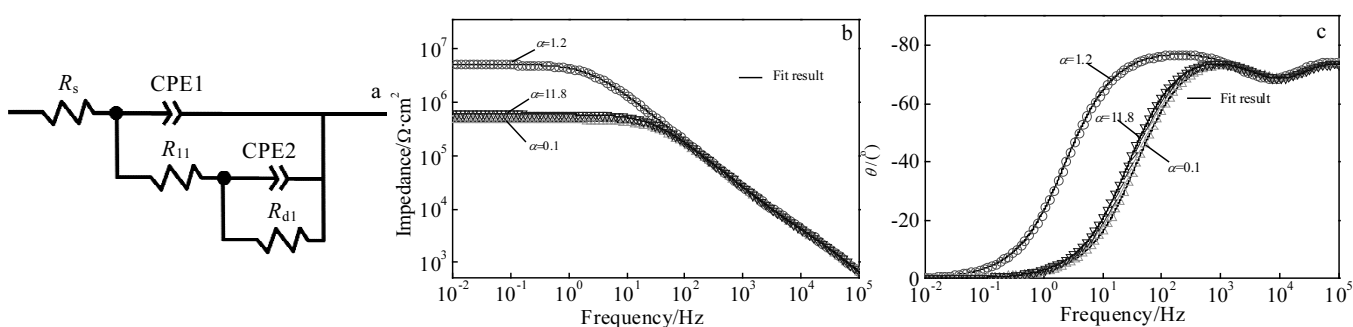


图13 微弧氧化膜层样品的 EIS 测试

Fig.13 EIS measurement of MAO coatings: (a) equivalent circuit, where R_s -the solution resistance between working and reference electrodes, R_{11} -the outer loose layer resistance paralleled with constant phase element CPE1, and R_{d1} -the inner dense layer resistance (including that of coating-substrate interface) paralleled with constant phase element CPE2; (b) impedance-frequency plots; (c) θ -frequency plots

表1 微弧氧化膜层样品的极化曲线与 EIS 数据

Table 1 Potentiodynamic polarization result and EIS data of MAO coatings

Sample	$E_{\text{corr}}/\text{V}_{\text{SCE}}$	$I_{\text{corr}}/\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{11}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{d1}/\times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$
Bare AZ61	-1.912	378.6	-	-	-
MAO coating ($\alpha=0.1$)	-1.611	10.7	45.86	10 290	4.5016
MAO coating ($\alpha=1.2$)	-0.455	0.453	51.85	13 555	52.243
MAO coating ($\alpha=11.8$)	-1.609	9.6	49.09	10 291	5.9136

表2 AZ61 与微弧氧化处理试样磨损率

Table 2 Wear rate of bare AZ61 and MAO treated samples ($\times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$)

Bare AZ61	MAO coating ($\alpha=0.1$)	MAO coating ($\alpha=1.2$)	MAO coating ($\alpha=11.8$)
921 ± 52.3	1.9 ± 0.3	0.5 ± 0.04	2.6 ± 0.6

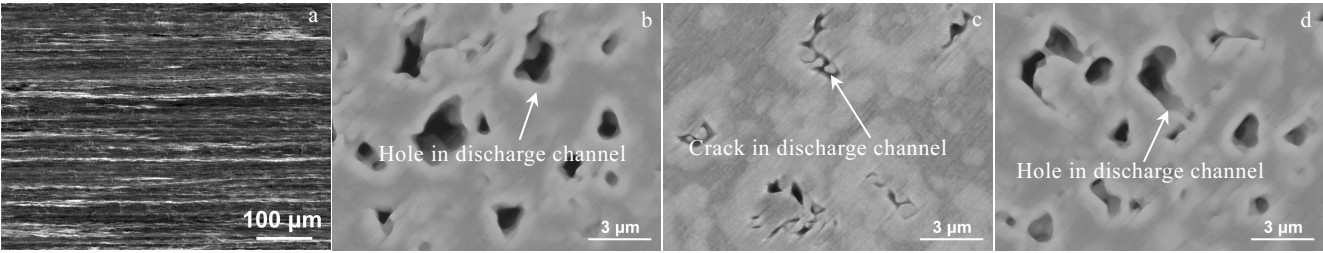


图 14 AZ61 及微弧氧化膜层的典型磨损面

Fig.14 Typical worn surfaces of bare AZ61 (a) and AZ61 with MAO coating of $\alpha=0.1$ (b), $\alpha=1.2$ (c) and (d) $\alpha=11.8$

表 3 镁合金表面微弧氧化膜层的磨损率

Table 3 Wear rate of MAO coatings on different Mg alloys			
Sample	Substrate	Coating component	Wear rate/ $\times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$
1#	AZ61	MgF ₂ and MgO ($\alpha=1.2$)	0.5±0.04
2 # ^[43]	AZ31B	MgO and Mg ₂ SiO ₄	1.48~616.67
3# ^[44]	Mg-2Zn-1Gd-0.5Zr alloy	MgO, Mg ₃ (PO ₄) ₂ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ and Gd ₂ O ₃	80±2.6
4# ^[45]	AZ91D	Mg ₂ SiO ₄ , MgO, Mg _{0.97} Zn _{0.03} and Mg ₁₇ Al ₁₂	5~200

3 结 论

1) 通过改变电解液中 KF·2H₂O 与 KOH 的浓度, 可实现微弧氧化膜层 α 值的调整。复合电介质的顺序放电可减弱击穿熔体的强烈喷发, $\alpha=1.2$ 的 MgF₂+MgO 微弧氧化膜层明显比 $\alpha=0.1$ 和 $\alpha=11.8$ 的致密, 内部致密层厚度可提高约 2 倍, 外部疏松层阻抗可增大约 30%。

2) $\alpha=1.2$ 的 MgF₂+MgO 微弧氧化膜层具有优异的电化学腐蚀性能, 该膜层可将 AZ61 的 I_{corr} 由 $378.6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 减小到 $0.453 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 、 E_{corr} 由 $-1.912 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 提高到 $-0.455 \text{ V}_{\text{SCE}}$, 提高量是现有微弧氧化膜层的 5~15 倍。

3) $\alpha=1.2$ 的 MgF₂+MgO 微弧氧化膜层具有出色的磨损性能, 该膜层可将 AZ61 的磨损率由 $921 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 降低至 $0.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$, 约为现有微弧氧化膜层最佳值 ($1.48 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$) 的 1/3~1/10, 可见, 本研究提供了一种制备高性能微弧氧化膜层的新模式, 将对进一步扩大镁合金的应用发挥重要作用。

参考文献 References

[1] Feliu S, Llorente I. *Applied Surface Science*[J], 2015, 347: 736

[2] Biswas S, Sket F, Chiumenti M *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2013, 44: 4391

[3] Lucci R, Padilla R L, Nicola P *et al. Procedia Materials Science*[J], 2012(1): 44

[4] Eisenmeier G, Holzwarth B, Höppel H W *et al. Materials*

Science and Engineering A[J], 2001, 319-321: 578

[5] Easton M A, Zhu S M, Abbott T B *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2016, 18(6): 953

[6] Mardali M, SalimiJazi H R, Karimzadeh F *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 465: 614

[7] Zhou Kai(周 恺), Xie Faqin(谢发勤), Wu Xiangqing(吴向清) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3753

[8] Wang Ping(王 平), Wu Ting(伍 婷), Xiao Youtao(肖佑涛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(5): 1260

[9] Dong Hairong(董海荣), Ma Ying(马 颖), Guo Huixia(郭惠霞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(6): 1656

[10] Zeng R C, Dietzel W, Witte F *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10(8): B3

[11] Shao Wenting(邵文婷), Jiang Bailing(蒋百灵), Fang Aicun(房爱存). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(4): 918

[12] Arrabal R, Mota J M, Criado A *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2012, 206(22): 4692

[13] Jin Jie(金 杰), Li Huan(李 欢), Li Xiaohan(李晓涵). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(5): 1202

[14] Song L W, Song Y W, Shan D Y *et al. Science China Technological Sciences*[J], 2011, 54: 2795

[15] Arrabal R, Mingo B, Pardo A *et al. Corrosion Science*[J],

- 2015, 97: 38
- [16] Liu Y H, Wang Q, Song Y L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 473(1-2): 550
- [17] Nam N D, Bian M Z, Forsyth M *et al. Corrosion Science*[J], 2012, 64: 263
- [18] Zhang T, Shao Y W, Meng G Z *et al. Corrosion Science*[J], 2011, 53(5): 1960
- [19] Mathieu S, Rapin C, Hazan J *et al. Corrosion Science*[J], 2002, 44(12): 2737
- [20] Saxena A, Raman R K S, Kannan M B *et al. Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2008, 61: 121
- [21] Li M C, Hao S Z, Wen H *et al. Applied Surface Science*[J], 2014, 303: 350
- [22] Wang Q, Biribilis N, Zhang M X. *Surface Engineering*[J], 2014, 30(5): 323
- [23] Ye X Y, Cai S, Dou Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2012, 259: 799
- [24] Gopi D, Bhalaji P R, Ramya S *et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2015, 23: 218
- [25] Höhn S, Virtanen S, Boccaccini A R. *Applied Surface Science*[J], 2019, 464: 212
- [26] Wilke B M, Zhang L, Li W P *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 363: 328
- [27] Ko Y G, Lee E S, Shin D H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 586(S1): 357
- [28] Wang L Q, Zhou J S, Liang J *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2014, 161(1): C20
- [29] Kuhn A. *Metal Finishing*[J], 2003, 101(9): 44
- [30] Hippel A V. *Transactions of Faraday Society*[J], 1946, 42: A078
- [31] Luo H H, Cai Q Z, Wei B K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 464(1-2): 537
- [32] Lv G H, Chen H, Li L *et al. Current Applied Physics*[J], 2009, 9(1): 126
- [33] Laleh M, Kargar F, Rouhaghdam A S. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2011, 59: 297
- [34] Lu P, Liu Y, Guo M Q *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2011, 31(7): 1285
- [35] Han X G, Zhu X P, Lei M K. *Surface & Coatings Technology*[J], 2011, 206(5): 874
- [36] Ryu H S, Mun S J, Lim T S *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2011, 158(9): C266
- [37] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 1999, 122(2-3): 73
- [38] Zhang R F, Zhang S F. *Corrosion Science*[J], 2009, 51(12): 2820
- [39] Yang X, Chen L, Jin X Y *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45(9): 12 312
- [40] Davidson A T, Yoffe A D. *Nature*[J], 1965, 206: 1247
- [41] Curran J A, Clyne T W. *Surface & Coatings Technology*[J], 2005, 199(2-3): 168
- [42] Church H F, Garton C G. *Nature*[J], 1948, 162: 301
- [43] Zhang D Y, Ge Y F, Liu G L *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(14): 16 164
- [44] Chen J X, Lu S H, Tan L L *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 352: 273
- [45] Lv W L, Chen T J, Ma Y *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2008, 18(S1): 354

Component Mass Fraction, Microstructure and Performance of MgF_2+MgO Micro-Arc Oxidation Coating

Zhang Weiyi, Du Yunhui, Wang Yujie, Zhu Yu, Lu Qin, Zhang Peng
(Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: In order to improve the electrochemical corrosion and wear performance of MgF_2+MgO MAO (micro-arc oxidation) coating on AZ61 simultaneously, dielectric ordinal discharge was used to weaken the eruption of breakdown melt and hence densify the coating and enhance its performance. α (MgF_2 - MgO mass fraction), microstructure, electrochemical corrosion and wear performance of coatings were investigated. The results show that the weakening effect on eruption of breakdown melt for coating with $\alpha=1.2$ is obviously better than that with $\alpha=0.1$ and 11.8. The thickness of inner dense layer is 3.6 μm , which is about three times as thick as that of the existing MAO coating. The impedance of outer loose layer is 13 555 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, which is about 30% larger than that of coating with $\alpha=0.1$ and 11.8. E_{corr} (corrosion potential) of AZ61 increases from -1.912 to -0.455 V_{SCE} , I_{corr} (corrosion current density) decreases from 378.6×10^{-6} A/cm^2 to 0.453×10^{-6} A/cm^2 and the wear rate reduces from 921×10^{-5} $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ to 0.5×10^{-5} $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ of this densified micro-arc oxidation coating.

Key words: micro-arc oxidation coating; composite dielectric ordinal discharge; microstructure; performance

Corresponding author: Zhang Peng, Ph. D., Professor, School of Mechanical, Electronic and Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, P. R. China, Tel: 0086-10-51682226, E-mail: pzhang1@bjtu.edu.cn