文章编号:1673-5196(2020)02-0013-06

AM60B 镁合金微弧氧化膜的电化学腐蚀行为

马 颖,刘金忠,安凌云,王兴平,孙 乐,王 晟

(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:在硅酸盐体系中对 AM60B 镁合金进行微弧氧化处理,采用循环伏安(CV)法、Tafel 极化曲线和电化学阻抗 谱(EIS)研究膜层在 3.5% NaCl 介质中的电化学腐蚀行为.结果表明:AM60B 镁合金经微弧氧化处理后,膜层耐蚀 性得以显著提高.相比低电压下的膜层,高电压下获得膜层微孔略大,但微孔数量明显较少,厚度显著增加,这使得 膜层在整个腐蚀过程中呈现了极强的电阻性和优异的耐蚀能力,甚至测试结束时腐蚀介质仍未渗透至膜基面,而 低电压下处理得到的膜层,腐蚀介质已渗透至膜基面且侵蚀了基体. 关键词: AM60B 镁合金; 微弧氧化; 腐蚀行为

中图分类号: TG174 **文献标志码**: A

Electrochemical corrosion behavior of micro-arc oxide film on AM60B magnesium alloy

MA Ying, LIU Jin-zhong, AN Ling-yun, WANG Xing-ping, SUN Le, WANG Sheng

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

Abstract: AM60B magnesium alloy was treated by means of micro-arc oxidation (MAO) in silicate system. The corrosion behavior of the film coated in 3.5 % NaCl medium was studied by using cyclic voltammetry (CV), Tafel polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The result showed that the corrosion resistance of the film on AM60B magnesium alloy would be significantly improved after MAO treatment. Compared with the film coated under low voltage, the micro-pore size in the film coated under high voltage would be slightly larger, but the number of micropores would significantly reduce, and the thickness of the film would obviously increase, so that making the film exhibit extremely strong resistance and excellent corrosion resistance in entire corrosion process. Even at the end of the test, the corrosive medium would still not penetrate the coating into the interface between the film and the substrate. Nevertheless, when the film was coated under low voltage, the corrosive medium would already penetrate the film to erode the substrate.

Key words: AM60B magnesium alloy; micro-arc oxidation; corrosion behavior

AM60B 镁合金作为一种压铸镁合金,因质量 轻、脆性低、变形能力强、抗冲击性能优等特点,被广 泛用作航空航天和汽车等的壳体和支架,但镁的化 学性质活泼,且第二相的引入易导致 AM60B 镁合 金发生电偶腐蚀,限制了其广泛应用,在使用前需进 行适当的表面处理^[1-3].微弧氧化(MAO)是一种新 型的表面处理技术,起源于传统的阳极氧化技术,但 突破了传统阳极氧化技术对于工作电压的限制,将 工作区由法拉第区引入到高压放电区,利用微弧放 电瞬间产生的高温烧结作用直接在 Mg、Al、Ti 及其 合金表面原位生成陶瓷质氧化膜,有效提高这些 Mg、Al、Ti 及其合金的耐蚀性能,成为国内外当前 最受欢迎的表面处理技术之一^[4-6].

目前,利用微弧氧化技术处理 AM60B 镁合金的研究较多,尤其是对获得膜层耐蚀性方面的研究, 取得了较为丰富的科研成果^[7-10].诸如 Liang 等^[11] 在硅酸盐和磷酸盐电解液中对 AM60B 镁合金进行 微弧氧化处理,指出经微弧氧化处理后,AM60B 镁 合金的耐蚀性大幅提高,且硅酸盐电解液中制备的 膜层因较致密的微观结构显现更为优异的耐蚀性

收稿日期:2019-03-22

基金项目:甘肃省创新研究群体计划(1111RJDA011)

作者简介:马 颖(1966-),女,青海西宁人,教授,博导.

能.Hussein 等^[12] 在不同的电流模式下对 AM60B 镁合金进行了微弧氧化处理,发现先单极后双极模 式下制备的膜层,拥有更致密的内层,故其耐蚀性最 好.为了进一步探索 AM60B 镁合金微弧氧化膜在 中性氯化钠介质中的腐蚀行为,本文用较高和较低 两种电压对 AM60B 镁合金进行微弧氧化处理,结 合膜层的微观形貌,研究了膜层在中性 3.5% NaCl 介质中的电化学腐蚀行为.

1 实验

1.1 制备

实验所用的基体材料为 AM60B 镁合金锭,其 名义化学成分(质量分数)见表 1.AM60B 镁合金锭 经线切割加工成 20 mm×30 mm×8 mm 的块状试 样,并在微弧氧化处理前,经过一系列的砂纸打磨、 水洗和吹干,待用.采用自制的双极性脉冲电源,在 20 g/L Na₂SiO₃、2 g/L KF 和 8 g/L NaOH 组成的 电解液中,利用 450 V 和 300 V 恒电压模式进行微 弧氧化处理,处理试样为阳极,不锈钢片为阴极.处 理频率和占空比分别为 700 Hz 和 20%,处理时间 为 20 min,且在整个处理过程中,电解液温度通过 循环冷却水控制在 20 ℃以下.

表 1 AM60B 镁合金名义化学成分

Tab.1 Nominal chemical compositions of AM60B magnesium alloy

成分	Al	Mn	Zn	Si
质量分数/%	5.5~6.5	0.24~0.6	≤ 0.22	≤ 0.01
成分	Cu	Ni	Fe	Mg
质量分数/%	≤ 0.01	≤ 0.002	≤ 0.005	其余

1.2 表征

用 TT260 数字式涡流测厚仪测量微弧氧化膜 层厚度.选用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM) 研究膜层的微观形貌.利用 CHI660C 型电化学工作 站测试试样循环伏安(CV)、动电位极化(Tafel)曲 线和电化学阻抗谱(EIS)以评估膜层的腐蚀行为.选 用标准三电极体系,其中试样为工作电极,铂片为辅 助电极,饱和甘汞电极(Ag/AgCl)为参比电极.试样 裸露的表面积为 1 cm²,腐蚀介质为质量分数为 3.5 % NaCl 溶液,试样浸泡 30 min 后进行测试.测试循 环伏安曲线时,选用阳极扫描,在 $-1.9 \sim 0$ V 扫描, 扫描速率为 0.01 V/s,扫描段数为 2 段.测试动电位 极化(Tafel)时,在 $-2 \sim 0$ V 扫描,扫描速率为 0.01 V/s.交流阻抗在试样持续浸泡 0.5、3、6、10、24、48、 72 h 时,在 10⁵ $\sim 10^{-2}$ Hz 频率,开路电位下进行测 试,施加的正弦扰动信号为 10 mV.采用 ZSimpWin3.2 软件对交流阻抗谱数据进行拟合.

为确保数据的可靠性,测试 CV 和 Tafel 曲线 时,每个工艺方案选取 8 个采样点;测试 EIS 时,每 个工艺方案选取 2 个采样点.

2 结果与讨论

2.1 膜层生长特性曲线及厚度

图 1 所示为 AM60B 镁合金在不同电压下进行 微弧氧化处理时,电流与氧化时间关系.图 2 为制备 的膜层厚度.从图 1 可知,在整个膜层的制备过程 中,两电压下的电流随时间变化规律相似.在处理电 压未达到预定电压(300、450 V)时,随氧化时间延 长,电流快速增加,(*I* 表示电流,*t* 表示氧化时间). 当处理电压达到预定电压时,电流也达到了最大值. 随后在电压保持恒定过程中,膜层不断增厚,膜层电 阻不断增大,电流逐渐减小,并最终趋于稳定.



此外,如图 1 所示,当加载电压为 450 V时,对应 的电流高于 300 V电压下的电流,说明在同一时间 下,450 V时参与成膜的电荷量较高,如式(1)所示.这 意味着电压为 450 V时制备的膜层其生长速率较高, 膜层较厚.结合图 2 可知,450 V电压下制备的膜层厚 度为 24.2 μ m,而 300 V电压下的为4.6 μ m.



2.2 膜层表面、截面形貌

AM60B 镁合金经不同电压进行微弧氧化处理 后,获得的表面形貌如图 3 所示.膜层表面呈现典型 的多孔结构,这些孔洞为微弧氧化处理过程中阴阳 离子的迁移和反应提供了通道.450 V 电压下制备 的膜层,其表面微孔孔径大小不一,存有细小的微裂 纹.同时,膜层表面出现了熔融物流淌、烧结、封孔形 成的大面积平坦光滑区,这有助于阻挡腐蚀介质渗 透进入膜层.300 V 电压下制备的膜层,表面微孔孔 径较小,分布较均匀,且存有沟壑状特征,这归因于 膜层较低的厚度和良好的仿形性.





图 4 为不同电压下制备的 AM60B 镁合金微弧 氧化膜截面形貌,由图可知,450 V 电压制备的膜层 明显较厚,且膜层中存有些许微孔和微裂纹.300 V 电压制备的膜层较薄,但膜层相对致密,膜层中微孔 略小且少.



图 4 微弧氧化膜层截面形貌 Fig.4 Cross-section morphology of MAO film

2.3 微弧氧化膜的电化学腐蚀行为

2.3.1 循环伏安测试

图 5 为 450 V 和 300 V 电压下制备的微弧氧化 膜层的 CV 曲线.由图 5 可知,450、300 V 电压下制 备的膜层,其 CV 曲线所围成的环形面积分别为 5.86×10⁻³、3.14×10⁻² A • V,说明 450 V 电压下 制备的膜层耐点腐蚀能力优于 300 V 电压下制备膜 层的耐点蚀能力.

2.3.2 动电位极化测试

图 6 给出了未经处理和经过微弧氧化处理的



图 5 AM60B 镁合金微弧氧化膜循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammetry curves of MAO film on AM60B magnesium alloy

AM60B 镁合金动电位极化曲线.表 2 为通过 Tafel 外推法获得的自腐蚀电位(E_{corr})、腐蚀电流密度 (i_{corr})、阳/阴极 Tafel 斜率(b_a 和 b_c),以及通过式 (2)计算得到的线性极化电阻(R_p).

$$R_{\rm p} = \frac{b_{\rm a}b_{\rm c}}{2.303(b_{\rm a} + b_{\rm c})i_{\rm corr}}$$
(2)

从图 6 和表 2 可知, AM60B 镁合金基体在微弧 氧化处理前, 其 E_{corr} , i_{corr} 和 R_p 分别为一1.571 V、 3.771×10⁻⁶ A • cm⁻² 和 548 Ω • cm², 经 450、 300 V电压处理后, 其 E_{corr} 分别正移了 135、2 mV, i_{corr} 分别降低了 3 个和 2 个数量级, R_p 分别增加了 3 个和2 个数量级, 表明 AM60B 镁合金经微弧氧化处 理后其耐蚀性大幅提高, 且 450 V 电压下制备的膜 层比 300 V 电压下的具有更优良的耐蚀性能.



- 图 6 基体和微弧氧化膜在 3.5% NaCl 溶液中的动电位 极化曲线
- Fig. 6 Potentiodynamic polarization curves of substrate and MAO film in 3.5% NaCl solution

表 2 动电位极化曲线拟合结果

Tab.2 Fitting result of potentiodynamic polarization curves

试样	$E_{ m corr}$ /V	$i_{\rm corr}/$ ($\mu { m A} \cdot { m cm}^{-2}$)	b_{a} b_{c}		$\frac{R_{\rm p}}{(\Omega \cdot \rm cm^2)}$	
450 V	-1.436	0.005 095	1.178	0.821	393 107	
300 V	-1.569	0.399 7	1.105	0.639	63 640	
基体	-1.571	37.71	1.133	0.875	548	

2.3.3 交流阻抗测试

图 7 所示为在 450 V 电压下制备的微弧氧化膜 层的电化学阻抗谱,为了比较,AM60B 镁合金基体 的电化学阻抗谱也绘制在其中.在整个腐蚀过程中, 相图(图 7b)中显示的相位角均为负值,对应的 Nyquist 图(图 7c)由两个容抗弧组成,表明有两个 时间常数^[13-14],故采用图 8 所示的等效电路图来拟 合膜层在整个腐蚀过程中的 EIS 曲线.在等效电路 图中, R_s 为溶液电阻; R_p 代表膜层外部疏松层电 阻,与常相位元件 Q_p 并联; R_b 表示膜层内部致密 层电阻,与常相位元件 Q_b 并联.根据等效电路拟合 的 EIS 结果列于表 3.





表 3 450 V 电压下制备的 AM60B 镁合金微弧氧化膜对应的 EIS 拟合结果 Tab.3 Fitting result of EIS plots of MAO film coated onto AM60B magnesium alloy under 450 V

时间/h	$R { m s}/(\Omega \cdot { m cm}^2)$	$Q_{ m p}/(\mu{ m F}\cdot{ m cm}^{-2})$	$n_{ m p}$	$R_{\rm p}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	$Q_{ m b}/(\mu{ m F}\cdot{ m cm}^{-2})$	$n_{ m b}$	$R_{\rm b}/(\Omega \cdot { m cm}^2)$
0.5	6.28	0.283 06	0.786 17	4337 8	1.353 2	0.576 85	651 950
3	7.168	0.461 32	0.746 69	35 257	1.403 3	0.623 02	439 540
6	5.408	0.3792 6	0.768 65	17 434	1.325 0	0.613 53	230 730
10	2.937	0.439 40	0.757 47	15 462	1.746 1	0.548 02	185 980
24	1.98	0.512 99	0.751 32	15 136	1.503 3	0.584 20	185 920
48	15.18	0.713 06	0.758 55	31 545	1.343 9	0.636 00	255 640
72	34.42	1.171 80	0.889 28	30 173	1.183 5	0.413 22	51 796



图 8 450 V 电压下制备的 AM60B 镁合金微弧氧化膜在 整个腐蚀过程中对应的等效电路

Fig. 8 Equivalent circuit of MAO film coated on to AM60B magnesium alloy under 450 V in entire corrosion process

结合图 7 和表 3 可知,450 V 电压下制备的膜层, 浸泡 0.5 h 后,具有相对较高的 R_p (43 378 $\Omega \cdot cm^2$) 和 R_b (651 950 $\Omega \cdot cm^2$)值,表明膜层的耐蚀性较 好.同时,膜层的 R_b 值比 R_p 值高一个数量级,说明 膜层内部致密层对其耐蚀性起着重要作用.随着浸 泡时间延长至 48 h,膜层 R_b 、 R_p 值均不断减小,说 明膜层耐蚀性逐渐降低.浸泡 48 h 后, R_b 和 R_p 值 不降反略有增加,这可能归因于生成的腐蚀产物填 充了微孔,堵塞了腐蚀介质流经的通道,对基体起到 了一定的保护作用.浸泡 72 h 后,膜层容抗弧的半 径仍大于 AM60B 镁合金的,且低频区的模值比基 体的高两个数量级(如图 7a 所示),表明此时的膜层 仍旧可有效地保护基体免受侵蚀.

在 300 V 电压下制备的微弧氧化膜层电化学阻 抗谱如图 9 所示.图 9b 显示,在浸泡初期(0.5~ 6 h),相位角为负值,且对应的 Nyquist 图(如图 9c 所示)由两个容抗弧组成,故可用图 10a 所示的等效 电路来拟合该阶段膜层的交流阻抗谱.当浸泡时间 超过 6 h 时,Bode 相图中低频区相位角变为正值, 对应的 Nyquist 图出现了感抗弧,表明膜层已被破 坏,基体发生了局部腐蚀^[15-16],需采用等效电路 R_s ($Q_f(R_f(C_dR_{ct}(LR_L)))$)(如图 10b 所示)来拟合, 其中, R_f 表示膜层电阻,与常相位元件 Q_f 并联; R_{ct} 、 C_d 分别为电荷传递电阻和双电层电容; R_L 表 示局部腐蚀对应的电阻,与电感 L 串联.根据等效电 路拟合的 EIS 谱的结果见表 4 和表 5.

结合图9、表4和表5可知,300 V电压下制备



图 9 300 V 电压下制备的 AM60B 镁合金微弧氧化膜浸泡不同时间测得的 EIS 谱图及拟合曲线

Fig.9 EIS spectrogram and fitting curve of MAO film coated onto AM60B magnesium alloy under 300 V after different soaking time



图 10 300 V 电压下制备的 AM60B 镁合金微弧氧化膜在不同浸泡时间后对应的等效电路图 Fig.10 Equivalent circuit of MAO film coated onto AM60B magnesium alloy under 300 V after different soaking time

表 4 300 V 电压下制备的 AM60B 镁合金微弧氧化膜在浸泡 0.5~6 h 时对应的 EIS 拟合结果 Tab.4 EIS fitting result of MAO film coated onto AM60B magnesium alloy under 300 V and soaked for 0.5~6 h

	8			8	ť		
时间/h	$R { m s}/(\Omega \cdot { m cm}^2)$	$Q_{ m p}/(\mu{ m F}\cdot{ m cm}^{-2})$	$n_{\rm p}$	$R_{ m p}/(\Omega \cdot { m cm}^2)$	$Q_{ m b}/(\mu{ m F}\cdot{ m cm}^{-2})$	$n_{ m b}$	$R_{\rm b}/(\Omega\cdot{\rm cm}^2)$
0.5	8.07	1.306 0	0.705 48	12 151	0.692 29	0.741 17	308 540
3	15.62	1.763 2	0.713 84	13 382	0.572 58	0.834 81	250 320
6	24.9	1.555 5	0.741 64	11 080	0.731 87	0.821 07	239 640

表 5 300 V 电压下制备的 AM60B 镁合金微弧氧化膜在浸泡 10~72 h 时对应的 EIS 拟合结果 Tab.5 EIS fitting result of MAO film coated onto AM60B magnesium alloy under 300 V and soaked for 10~72 h

时间 /h	$R \mathrm{s}/$ $(\Omega \cdot \mathrm{cm}^2)$	$Q_{\rm f}/$ ($\mu { m F} \cdot { m cm}^{-2}$)	<i>n</i> _p	$R_{ m f}/$ $(\Omega \cdot m cm^2)$	$C_{\rm dl}/$ (μ F • cm ⁻²)	$R_{ m ct}/$ ($\Omega \cdot m cm^2$)	$R_{\rm L}/$ ($\Omega \cdot {\rm cm}^2$)	$L/{ m H}$
10	19.02	1.692 2	0.765 65	10 363	1.734	40 102	47 917	100 150
24	31.31	3.644 4	0.834 41	1 604	5.711	417.3	86.09	140.4
48	28.10	11.243	0.804 92	591.7	25.803	128.3	3.499	63.37
72	25.85	3.259 8	0.799 87	196.2	76.849	43.06	4.220	18.19

的膜层,在浸泡 0.5 h 后,膜层 R_p 和 R_b 值均较高, 分别为12 151、308 540 $\Omega \cdot cm^2$,却远低于 450 V 电 压下的,表明 450 V 电压下制备的膜层拥有更优异 的耐蚀性,这与上述 CV 和 Tafel 曲线测试结果一 致.随着浸泡时间延长至 10 h,膜层阻抗值急剧下 降,试样表面出现了点蚀坑.当浸泡时间从 10 h 延 长至 24 h 时,膜层阻抗值呈"断崖式"下降,低于 AM60B 镁合金的,说明膜层完全失效,丧失了对基 体的保护.之后,基体完全裸露于腐蚀介质中,并随 着浸泡时间延长,遭受的侵蚀越来越严重.

综上可知,在整个腐蚀过程中,450 V 电压下制 备的膜层,对 AM60B 镁合金基体一直具有良好的 保护作用,而且显现为均匀腐蚀.300 V 电压下制备 的膜层,先发生局部腐蚀,后经局部腐蚀变为全面腐 蚀且失效.此外,整个腐蚀过程中,450 V 电压下制 备的膜层比 300 V 电压下的具有更高的阻抗值,表 明 AM60B 镁合金经 450 V 电压处理后,具有更强 的耐蚀性能.

3 结论

 AM60B 镁合金经微弧氧化处理后,耐蚀性 得到显著提高,尤其经450 V 电压处理得到的膜层, 在整个腐蚀过程中呈现了极强的电阻性和优异的抗 蚀能力,甚至测试结束时腐蚀介质仍未渗透至膜基 面,而300 V 处理得到的膜层,腐蚀介质已渗透至膜 基面且侵蚀了基体.

2) 经高电压处理获得的膜层微孔略大,但微孔 数量明显较少,膜层显著增厚,这使得膜层耐蚀性较 强,即膜层循环伏安曲线所围成的环面积约为低电 压下的 1/5,腐蚀电流密度比低电压的降低了近 1 个数量级,膜层电化学阻抗模值大幅升高.

参考文献:

- [1] 刘 英,李元元,张卫文,等.镁合金的研究进展和应用前景 [J].轻金属,2002(8):256-263.
- [2] SONG G L, ATRENS A.Corrosion mechanisms of magnesium alloys [J].Advanced Engineering Materials, 1999, 1(1):11-33.
- [3] FARHADI S S, ALIOFKHAZRAEI M, BARATI DARBAND G, et al. Corrosion and wettability of PEO coatings on magnesium by addition of potassium stearate [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2017, 5(2):210-216.

- [4] 马 颖,刘云坡,安凌云,等.三氧化钼和钼酸钠对镁合金微弧
 氧化膜的影响 [J].兰州理工大学学报,2018,44(3):6-11.
- [5] XIE H J, CHENG Y L, LI S X, et al. Wear and corrosion resistant coatings on surface of cast A356 aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation in moderately concentrated aluminate electrolytes [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(2): 336-351.
- [6] NABAVI H F, ALIOFKHAZRAEI M, ROUHAGHDAM A S.Morphology and corrosion resistance of hybrid plasma electrolytic oxidation on CP-Ti [J].Surface & Coatings Technology, 2017, 322(1):59-69.
- [7] 梁 军,郭宝刚,田 军,等.AM60B 镁合金微弧氧化膜层的结 构与性能研究 [J].材料科学与工艺,2007,15(3):309-312.
- [8] DA FORMO A, BESTETTI M. Effect of the electrolytic solution composition on the performance of micro-arc anodic oxidation films formed on AM60B magnesium alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(6):1783-1788.
- [9] HUSSEIN R O, NORTHWOOD D O, SU J F, et al. A study of the interactive effects of hybrid current modes on the tribological properties of a PEO (plasma electrolytic oxidation) coated AM60B Mg-alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 215(2):421-430.
- LI X, LIU X, LUAN B L. Corrosion and wear properties of PEO coatings formed on AM60B alloy in NaAlO₂ electrolytes
 [J].Applied Surface Science, 2011, 257(21):9135-9141.
- [11] LIANG J, HU L, HAO J.Characterization of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(10):4490-4496.
- [12] HUSSEIN R O, NORTHWOOD D O, NIE X. The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated am60b magnesium alloy [J].Journal of Alloys & Compounds, 2012, 541(22): 41-48.
- [13] 曹楚南,张鉴清,实验设计与数据处理 [M].北京:科学出版 社,2002.
- [14] 朱庆振,薛文斌,鲁 亮,等.(Al₂O₃-SiO₂)_{sf}/AZ91D 镁基复 合材料微弧氧化膜的制备及电化学阻抗谱分析 [J].金属学 报,2011,47(1):74-80.
- [15] LIU F, SHAN D, SONG Y, et al. Corrosion behavior of the composite ceramic coating containing zirconium oxides on AM30 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation [J]. Corrosion Science, 2011, 53(11): 3845-3852.
- [16] WEN L, WANG Y M, LIU Y, et al. EIS study of a self-repairing microarc oxidation coating [J]. Corrosion Science, 2011, 53(2):618-623.