

摘 要

微弧氧化是一种可以在阀金属表面原位生长出陶瓷氧化膜的表面处理技术。微弧氧化处理使镁合金的耐蚀性、耐磨性及综合性能有较大提高,而且处理工艺简单、易操作、处理效率高,在航天、航空、汽车、电子和机械等行业中具有巨大的推广潜力和应用前景。然而,镁合金基体耐蚀性差的先天不足、膜层的腐蚀机理复杂、镁合金专用微弧氧化处理溶液体系较少、溶液寿命短及处理工件的稳定性较差等问题,都是镁合金微弧氧化技术走向成熟及扩大镁合金应用有待解决的课题。

本文研究了 AZ91D 压铸镁合金微弧氧化处理工艺及膜层的生长规律;分析了膜层在不同介质中的腐蚀行为及膜层的抗蚀机理。主要得出以下结论:

研制出稳定性好、寿命长的锆盐(MZ)体系溶液。锆盐体系溶液微弧氧化处理后试样 MZ400 在不同腐蚀介质中的耐蚀性均优于硅酸盐(MS)体系和铝酸盐(MA)体系溶液制备的试样, MZ400 试样可耐盐雾腐蚀达 384h。锆盐体系溶液制备试样的耐蚀性随膜层厚度的增加而增加;

交流阻抗图谱及等效电路拟合建立的腐蚀模型表明, MZ 体系溶液制备试样的膜层腐蚀反应电阻 R_f 较大,腐蚀反应阻力大,难以发生腐蚀。腐蚀介质是均匀地渗入膜层,在腐蚀介质与膜层间界面发生均匀腐蚀。MS 体系和 MA 体系溶液制备的试样腐蚀模式为点腐蚀;

SEM 分析表明, MS 体系和 MZ 体系溶液制备的试样膜层具有网-孔状形貌特征,这种网状形貌是由相互间连接形成的网和微弧氧化反应形成的反应通道孔构成的; MA 体系溶液制备的试样膜层是通过颗粒相互堆积而形成的,具有颗粒状形貌特征; MZ400 试样的膜层厚度约为 30 μm ,其膜层比较致密,随着膜层生长的进行及其厚度的增加,初始形成的反应通道孔被覆盖填充,几乎观察不到垂直于表面的反应通道的残留现象;

XRD 分析表明, MZ 体系溶液制备微弧氧化膜层主要由 ZrO_2 相组成,这说明溶液中添加的 Zr 元素通过微弧氧化的复杂反应已经进入膜层中。该膜层显微硬度高于其它膜层,这主要源于膜层中的 ZrO_2 具有的优异性能。

关键词: 镁合金、微弧氧化、腐蚀行为、腐蚀机理、电化学、等效电路

Abstract

Micro-arc oxidation (MAO) is a kind of surface processing technique by which a ceramic film can be prepared in-situ on the light metals and its alloys surface. After treated by the technique, the corrosion resistance, wear resistance, and integrated property of the magnesium alloy can be improved significantly. Especially, due to its simple processing, easy and efficient operation, MAO has been widely applied in the field of airspace, automobile, electron, mechanical, and so on. However, some deficiencies of this technique, including poor corrosion resistance of magnesium alloy substrate, complicated corrosion mechanism of the films, few MAO solutions for magnesium alloy, short solutions lifetime and instability of the solutions, limit its further applications.

In this paper, both the MAO processing for AZ91D die-casting magnesium alloy and the growth mechanism of the films were investigated. On the other hand, both the corrosion behavior and the anti-corrosion mechanism of the magnesium alloy were analyzed. Through detail investigation, some results can be obtained as follows:

A steady and long lifetime zirconium-salt (MZ) solution was developed successfully. The corrosion resistance of the film MZ400 prepared in MZ solution is superior to that prepared in silicate (MS) and aluminate (MA) solutions. The lifetime of the specimens under salt spray condition reached maximum 384h. The corrosion resistance of the films prepared in MZ solution enhanced with the increasing of films thickness.

The electrochemical impedance spectrometry (EIS) and corrosion models fitted by equivalent circuit indicate that the corrosion reaction resistance R_t for the specimens produced in MZ solution is the highest. During testing, the uniform corrosion reactions occur at the interfaces between the medium and the films because the corrosion medium penetrates into the films uniformly. The pit corrosion occurs in the films produced in MS and MA solutions.

The surface of the films produced in MS and MZ solutions exhibits a net-pore shaped morphology, which is comprised of nets linked each other and pores acting as the channels of MAO reaction. The surface of the films produced in MA solution exhibits a grain-piled shape.

The MZ400 film, with 30 μ m thickness, exhibits a dense structure. The pores formed previously are filled with increasing of the film thickness. Therefore, no obvious pores retained in the film are observed.

XRD results show that ZrO₂ is the main phase in the films produced in MZ solution. This indicates that the zirconium added in the solution has diffused into the films through complex MAO reactions. The existence of ZrO₂ phase results in the high hardness of the films.

Keywords: magnesium alloy; micro-arc oxidation; corrosion behavior; corrosion mechanism; electrochemistry; equivalent circuit

第一章 绪论

近年来, 全球经济快速增长, 人类对能源的需求也与日俱增。一方面需要开发新能源, 另一方面要节能降耗, 而构件的轻量化是实现后者的重要途径。镁及其合金由于密度小, 比刚度、比强度高, 具备了目前结构材料发展大趋势所必备的特点, 因此受到世界范围的广泛关注, 而且应用领域也在不断扩大。但是阻碍镁合金应用的主要问题包括两个方面, 一是强度低, 二是耐蚀性差。世界范围内的关于镁合金的研究和开发都主要集中在这两个方面, 也取得了很多人鼓舞的进展^[1-5]。

1.1 镁的用途

一般情况下, 镁是以合金的形式出现。镁合金的主要特点是密度低、比刚度和比强度高^[6], 镁合金的主要应用领域有: 航空航天领域^[7-8]、军事领域、汽车工业领域、电子产品领域^[9]、生物医用材料领域^[10-25]、电极材料领域^[9]、冶金工业领域^[9]及能源工业领域^[9]。镁合金在主要应用领域的用途如表 1.1 所示。

表 1.1 镁合金在主要应用领域的用途

应用领域	用途
航空航天领域	飞机: 机身、发动机; 火箭、发射台、卫星、发动机; 仪器: 陀螺仪、罩、雷达零件及波导管、电气装置、地面控制;
原子能产业	外壳密封装置、辅助设备;
地面运输	汽车、卡车: 变速箱体、曲轴箱、传动箱、油盘、缸盖、轮毂、转向盘、刹车中踏板支架、车锁壳体; 自行车、摩托车: 链条罩、制动片、前导流罩、发动机零件、传动箱盖;
物流设备	大型敏捷用具、台车;
机械工具	爪卡盘及传动装置; 链锯及钻机、工艺装备板、水平仪、医疗器械;
纺织机	高速经轴、控制杆;
印刷	底版、滚筒、印刷板;
办公用品机器	打字机零件、电传印表机盖、电脑、笔记本电脑;
光学仪器	照相机壳、磁带卷轴、摄像机、电视、投影机;
消费用品	梯子、吸尘器零件、椅子、大型旅行箱架、眼镜、助听器、车椅、拐杖。

1.2 我国镁合金应用开发与产业化

1.2.1 丰富的镁资源

中国是世界上镁矿资源最丰富的国家之一，总储量居世界第一^[3]，不仅矿储量大，而且品位极高。因此，我国镁工业的发展具有巨大的潜力和前景。

1.2.2 我国镁产业发展状况

中国镁工业已经历了 50 多年的发展历程。近年来，中国镁工业的发展，得到了政府相关部门的高度重视和大力支持。与镁合金有关的国家十五攻关计划、863 计划、火炬计划、国家发改委产业化项目、省市科技攻关重大项目的资金投入雄厚，使我国镁合金的开发与利用生机勃勃。

“十五”期间，中国镁工业的发展十分迅速，世界最大的镁合金产业基地在重庆建成。从组装出世界第一辆镁合金概念摩托车，到实现摩托车单车用镁合金达到 3.5kg，创造了镁合金摩托车发动机装车达到 70 余万辆的世界第一，长安之星汽车单车用镁量达到 8.06kg 的中国第一，只用了短短 3 年多的时间。在生产方面，重庆镁业科技股份有限公司、西南铝集团、青海民和镁厂、青海民镁科技股份有限公司、湖北二汽集团、北京有色金属研究总院、山西广灵精华镁业科技有限公司等高新技术公司已形成了镁冶炼、镁压铸、镁挤压、镁机加工、镁表面处理、镁应用、镁回收利用等自主创新体系和完整的镁合金产业链，产品远销美国、意大利、日本、德国、加拿大。在研究开发方面，清华大学创建的镁合金产业化成套设备及关键技术示范及孵化基地、宁夏建成的国家高品质镁合金生产基地和示范区、重庆大学的重庆镁合金工程技术中心开展了镁合金的组织与性能的研究、结构再设计技术、压铸工艺技术、变形加工工艺技术、表面防腐处理工艺技术、机加工工艺技术等。上海交通大学、北京科技大学、太原理工大学、中南大学、中科院金属研究所等一大批大专院校和科研院所都已加入镁合金及其应用研发之中。摩托车和轻型汽车用镁合金及其零部件；“3C”产品电子类产品用镁合金制品；高纯镁特种镁合金；铸造和挤压镁牺牲阳极；镁合金铸造设备及其工艺技术；运用半固态加工技术联合开发镁合金的汽车零部件；新型镁合金及精密成型技术等一系列项目的开发、产业化、商业化使我国的镁工业正朝着世界前列的方向迈进。

1.3 镁的腐蚀特点

正常情况下,随着外加电位或电流的正,一般腐蚀电极上的阴极反应速度变小而阳极反应速度增大。将腐蚀电位下的自然析氢速度 I_0 ,与其在一定的外加阳极电流 I_{appl} 下测到的析氢反应速度 I_H 之差,定义为 Δ ,可由式(1.1)表示。

$$\Delta = |I_0| - |I_H| \quad (1.1)$$

Δ 即为差数效应^[26],它是阴极反应速度在不同的极化条件下的差异。当 $\Delta > 0$ 时,为正差数效应,而当 $\Delta < 0$ 时则为负差数效应。

对于大多数金属而言,如在酸性介质中,极化电位正移将导致阴极析氢速度减少,即 $\Delta > 0$ 。因此对于一般金属而言,都具有正差数效应。然而对于金属镁,析氢行为却与这些普通金属不同,随着极化电位的正移或阳极电流的增加,析氢反而加速,即 $\Delta < 0$,

为负差数效应。几乎所有的镁或镁合金在腐蚀时都有这种负差数效应。

镁在许多水溶液中都出现了析氢随极化电位或电流变正而增大的现象。可以说,负差数效应是镁腐蚀的一种普遍效应。关于析氢速度随极化电位的正移而增大这一负差数效应的特征,在实验中有时也被称为“阳极析氢”,因为这种析氢在表现上与阳极极化紧密相关。实际上,这种“阳极析氢”行为是由镁的阳极溶解引起的,它只发生于镁表面的腐蚀溶解处。因此从本质上说,“阳极析氢”或负差数效应都是与镁的腐蚀破坏紧密相关的^[27-30]。

镁合金同样存在“阳极析氢”与负差数效应。如 α 相、 β 相,压铸的 AZ91D 合金等都能发生负差数效应。镁合金的负差数效应或“阳极析氢”都与其腐蚀行为紧密相关。当 MEZ_u 与 MEZ_r 被阴极极化到 $-1.8 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ (仍是阴极电位)时,较少的晶粒内部与晶界上都出现了阴极析氢 (CHE)。当阴极极化电位正移到 $-1.7 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ (仍是阴极电位)时,较少的晶粒内部与晶界出现阴极析氢 (CHE),且析氢的速度也较小了。到此,尚未观察到“阳极析氢” (AHE)。当极化电位变成阳极电位为 $-1.4 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,原来所观察到的阴极析氢几乎完全停止。同时在合金表面的其他一些位置出现了镁合金激烈阳极溶解,并在腐蚀溶解处可观察到激烈的“阳极析氢” (AHE)。电极电位越正,该处的镁合金的腐蚀

溶解也越激烈，对应的“阳极析氢”（AHE）也就越强烈。当极化电位再次变成阴极电位时，镁合金表面上的阴极析氢（CHE）又再次变强，同时“阳极析氢”（AHE）则变弱。直到极化电位变得很负，达到 $-2V \cdot s^{-1}$ 时，原来的阳极腐蚀溶解停止，相对应的发生于腐蚀处的“阳极析氢”（AHE）也就完全停止。

阴极析氢主要是发生于合金未被腐蚀的区域，而“阳极析氢”则与镁合金中基相的阳极腐蚀溶解紧密相关。阴极析氢随电极电位的变正而减弱，随电极电位的负移而增强，“阳极析氢”则刚好相反，与基相的溶解一起随电极电位的变正变得更为激烈，随电极电位的负移而减弱甚至停止。这种“阳极析氢”决定于电位的行为只能用镁腐蚀综合机理加以解释。

实验观察结果也证明了“阳极析氢”或负差数效应与镁合金腐蚀之间的内在关系。负差数效应越小的镁合金其耐蚀性也就越好。另外，以上所描述的镁合金腐蚀与析氢过程与纯镁腐蚀中的析氢行为完全一致。这再次证明了镁腐蚀的综合机理的合理性。它也说明了镁合金腐蚀与析氢是相似的机理，这与纯镁也是相似的。

镁合金的腐蚀总是从基相开始，且表现为点腐蚀。即使是单相镁合金，在外加极化时，也主要发生局部腐蚀。这些主要与镁合金表面膜的不完整性有关，很大程度上是因为镁合金本身的不均匀性造成膜的不完整性。一般镁合金在中性或碱性盐溶液中易发生点腐蚀。重金属污染物能加快点腐蚀过程。

从电化学的角度看，镁合金的点腐蚀有其必然性。如在 NaCl 溶液中 AZ 镁合金的局部腐蚀电位常常负于其自腐蚀电位，因此 AZ 镁合金必然自发地发生局部腐蚀破坏，而不是均匀腐蚀。但也应该提出，镁及其合金的点蚀与普通意义的点蚀不大相同，与我们常说的其他一些金属材料的点蚀在机理上有较大的不同。其他金属的点蚀，是闭塞孔内由于介质的酸化而使腐蚀被催化加速。而镁合金腐蚀处（如蚀孔内）介质的 pH 值会因腐蚀而大大升高，这对孔内的腐蚀有一定的抑制作用。推动点蚀发展的主要动力是蚀孔处因无膜而析氢与溶解都比较容易。所以从机理上讲，镁及其合金的点蚀并非真正意义上的点蚀。当然，有些含铝的镁合金有时出现的蚀孔很深，这不一定是孔蚀的作用，而可能是合金中的 β 相对 α 相的电偶效应所致^[9]。

1.4 镁合金的表面处理技术

防止腐蚀的一个最有效的方法就是对基体进行涂覆。涂覆可以在金属和环境之间提供一个屏障来保护基体,或者在基体上形成一个抗化学腐蚀的膜。因此涂覆层必须均匀、结合力好、无孔隙,使用过程中出现物理破坏时能够自愈合。目前有许多方法可用于镁的涂覆,包括电镀、化学镀、转化膜涂层、阳极氧化、有机物涂层和气相处理等^[31]。

1.4.1 电化学镀

为了改善工件的表面性能,如耐蚀性、耐磨性、可焊性、导电性和表面装饰性等,常可通过在金属表面获得一种具有某种或某几种性能的涂层来实现。其中最有效的和最简单的在基体上获得薄膜的方法是电化学镀。电化学镀可分为电镀和化学镀。在这两种情况下,处于溶液状态的一种金属盐被转变为它的金属形式附着于工件表面。在电镀中,分解电子由外部提供,在化学镀中,缓释电子由溶液中的化学缓释剂来提供,或者是在浸入的情况下,由衬底本身提供。

镁的电镀可用于很多场合,例如 Cu-Ni-Cr 镀层在大气环境条件下都具有较好的耐蚀性^[32]。但是,电镀的方法获得的涂层在海水或盐渍条件下不能使用,因而限制了其在汽车、航空和航海等方面的应用。化学镀镍涂层被证明在计算机和电子工业中应用时,耐蚀性和耐磨性较好,并有较好的可焊性和稳定的电子接触性能 Ni-Cu 涂层也被应用于许多的空间领域,改善构件的导电性和光学反射比^[33]。

Gu 等^[34]研究表明在对 AZ91D 镁合金上直接化学镀镍时,通过直流电沉积镍纳米镀层,镀层的颗粒大小约为 40nm 左右,其结构细密,孔隙率小,镀层表面致密,硬度显著高于基体。由于镍纳米镀层的抗腐蚀性和强度都很高,有望促进镁合金的应用。

朱立群等^[35]利用电沉积和低温热处理的方法在 AZ91D 镁合金表面获得复合膜层。将膜层镀 Zn 后,再进行镀 Sn,得到具有好的结合力的 Zn-Sn 复合镀层和均匀的表面,然后在 $190\pm 10^{\circ}\text{C}$ 下进行 12h 的热处理。复合镀层经热处理后,由于 Sn 的扩散,形成了 3 层结构:(1) 内层,由致密的 Sn 和 Mg_2Sn 组成;中间层,由 Zn 和 ZnO 组成;外层,主要成分是疏松 Sn。这种由 3 层结构组成的镀层比 Zn-Sn 镀层具有更高的耐蚀性。

由于镀层比镁合金基体具有更正的电位,镀层相对于镁合金是阴极,一旦发生破损,镁合金易发生电偶腐蚀。要达到镁合金的腐蚀防护要求,要使镀层均匀、无孔并且要有

一定厚度。纳米复合镀将是镁合金表面防护的一个崭新的方向。

1.4.2 化学转化处理——化学转化膜

转化膜一般是通过化学或电化学的方法在金属表面处理后获得一种金属衬底的氧化物或铬酸盐、磷酸盐或者其他的化合物的表面涂层^[36,37]。这种化学转化膜提供了比自然形成保护膜更好的保护效果,更重要的是它使表面膜从碱性转变为中性,使进一步的涂装保护变得容易。化学转化膜单独提供的保护虽然十分有限,但是对运输和贮存过程中产生的腐蚀进行防护还是有效的,特别是对机械加工表面的长期防护^[38]。转化膜保护基体金属不被腐蚀的原因在于,它在金属表面和环境之间形成了一种低溶解性的绝缘屏障^[39],或者其中存在富有阻止腐蚀的化合物。

目前对镁合金化学转化方面的研究较多,最成熟的是铬酸盐转化,但是 Cr^{6+} 有毒,不但危害人体健康而且污染环境。近年来,开发了一系列新型环保的转化工艺,这些转化工艺大体上可为两类:无机盐溶液和有机化合物溶液转化处理。前者包括磷化^[40-42]、锡酸盐转化^[43]、氟化物转化^[44,45]、磷酸盐-高锰酸盐转化^[46-48]、稀土转化膜^[49-51]和磷酸-碳酸锰-硝酸锰^[52]转化等;后者包括植酸转化^[53]、硅烷衍生物转化^[54]、羧酸盐转化^[55]等。

目前常用的铬酸盐化学转化处理方法中,主要以美国道屋(DOW)化学公司开发的一系列铬酸盐钝化处理液为主。其中著名的 DOW7 工艺采用铬酸钠和氟化镁,在镁合金表面生成铬盐及金属胶状物这层膜起屏障作用,减缓了腐蚀,并且具有自修复能力。铬酸盐处理工艺成熟,性能稳定,但处理液中所含的六价铬毒性高、且易致癌,随着人们环保意识的增强,六价铬的使用正受到严格的限制,因此急需开发低毒、无铬的化学转化处理工艺。

日本学者在高锰酸钾体系中的无铬转化膜方面作了很多工作。梅原博行等人采用高锰酸钾在氢氟酸存在的条件下,于 AZ91D 镁合金表面生成保护性转化膜。经测定,膜中主要成分为锰的氧化物和镁的氟化物,并且膜具有非晶态结构^[56]。

加入稀土元素可以形成保护膜。Rudd 等人研究了铈(Ce)、镧(La)和镨(Pr)的硝酸盐在 WE43 镁合金上的成膜特性,发现转化膜在 pH 值为 8.5 的侵蚀性溶液中浸泡 60min 后,膜的保护性能变差^[57]。

周婉秋等人研究发现, AZ31D 镁合金在锰盐和磷酸盐组成的体系中,在对镁有缓蚀作用的添加剂存在的条件下,可以形成保护好、硬度和厚度均超过铬酸盐膜的转化

膜。该转化膜在 5% 氯化钠溶液中侵蚀后, 具有自愈合能力^[58]。

1.4.3 液相沉积与溶胶凝胶涂层

利用液相沉积法 (LPD) 和溶胶凝胶方法可以在镁合金表面获得无机、有机及无机-有机复合膜层的研究还处于尝试阶段, 一些学者还通过这些方法在镁合金表面获得了纳米氧化物膜层, 这是镁合金表面处理的一个新方向。

(1) 液相沉积

液相沉积是在金属的氟化物的水溶液中生成氧化物薄膜的方法, 通过添加水、硼酸或铝使金属氟化物缓慢水解成金属氧化物, 从而沉积到基体镁合金表面。

胡俊华等^[59]采用 LPD 方法首次在 AZ31 镁合金表面制备锐钛矿型的 TiO_2 薄膜, 薄膜表面由 150nm~200nm 的颗粒构成, 薄膜的平均粒径为 100nm, 薄膜的厚度约 7 μm 。研究发现, 较低的水解温度和较短的沉积时间有利于提高薄膜的耐蚀性。

(2) 溶胶凝胶涂层

关于溶胶凝胶方法制备有机-无机杂化材料以及无机复合材料的研究非常活跃。利用溶胶凝胶涂层的方法可以提高金属的耐蚀性, 但是在镁合金表面却很难实现, 原因是镁合金易与溶胶中的一些成分发生反应, 使涂层的结合力变差。

Khramov 等^[60]用含磷酸酯基团的硅氧烷对硅溶胶进行改性研究, 在 AZ31B 镁合金表面制得备有机-无机杂化膜, 膜层中的成分能与镁合金基体发生化学反应, 并生成 P-O-Mg 键, 使膜层的结合力和耐蚀性都得到大幅度地提高。

Phani 等^[61]利用溶胶凝胶技术在镁合金上制备了 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 复合膜层, 将纳米复合物 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 弥散于 SiO_2 基体中, 分别经 180 $^\circ\text{C}$ 、140 $^\circ\text{C}$ 退火处理后, 膜层的硬度和弹性模量分别达 4.5GPa、98GPa, 耐盐雾腐蚀时间可达 96h。研究认为, CeO_2 的作用主要是提高了膜层的耐蚀性, Al_2O_3 则可以提高膜层的结合力和耐磨损性。将阳极氧化和溶胶凝胶方法联合使用, 利用阳极氧化膜多孔的特点能大大提高溶胶凝胶膜层的结合力。Tan^[62]等对 AZ91D 镁合金阳极氧化处理后, 将制备的溶胶喷涂到镁合金表面, 经多次喷涂后膜层厚度可达 57 μm , 镁合金的自腐蚀电位提高到 -0.8V。

1.4.4 自组装单分子膜

将金属或金属氧化物浸入含活性分子的稀溶液中, 通过化学键吸附在基体上形成取向规整、排列紧密的有序自组装单分子膜。其制备方法简单而且具有很高的稳定性。目

前,已经在铁、铜、铝等金属上成功地制备出了自组装单分子膜,由于镁极易氧化,因而在镁及其合金上制备自组装膜比较困难,国内仍有学者对其进行了尝试性研究。

Liu 等^[63]使用羧酸盐的乙醇溶液在 AZ91D 镁合金制备了定向排立的致密自组装单分子膜,保护效率值高达 98.5%。研究表明,烷基链越长,组装时间越长,自组装膜的耐蚀性越好。

1.4.5 阳极氧化处理

阳极氧化处理是一个电解过程,目的是在金属或者合金表面上产生一个厚的、稳定的氧化物薄膜。这些薄膜可以用于改善喷漆与基体金属的粘合性,作为染色的关键步骤,或者是作为一种钝化处理。工艺过程包括:(1)机械预处理;(2)除油、清洗和酸浸;(3)发亮处理或者抛光;(4)使用直流电或者交流电阳极化处理;(5)着色或者后处理;(6)封装。这种氧化物薄膜在金属-涂层界面形成一个薄的阻隔层和一个网状层。每一个单元都包含有孔隙,其尺寸依电解质的类型及浓度、温度、电流密度和使用的电压而变化。所有单元的尺寸和密度决定了阳极氧化薄膜的封装质量和范围。阳极氧化薄膜的颜色可以在阳极氧化后通过吸收有机染色剂或者无机的颜料进入薄膜,然后通过无机金属氧化物和氢氧化物电解沉积于薄膜的孔隙中,或者通过整体着色阳极氧化的工艺来处理。整体是通过给阳极氧化电解质中添加有机组元,在工艺过程中使之分解,形成微粒,从而在生长过程中沉积于薄膜中^[64]。着色也可以通过干涉着色的工艺来控制。这种工艺通过控制孔隙结构,利用从孔的顶部和底部反射的光的干涉效应产生颜色,但这个工艺在生产上控制是非常困难的。

为了获得一个耐磨和耐腐蚀的薄膜,阳极氧化薄膜的封装是必要的。多孔的氧化物薄膜要通过孔隙内部氢氧化物基金属的析出来密封,可以通过在热水中煮沸、蒸汽处理、二铬化物处理封装或者瓷漆封装来完成^[64]。这些薄膜如果作为最终唯一的表面处理是不合适的,但是它们提供了腐蚀保护体系和优良的漆基性能。

阳极氧化薄膜的硬度和耐磨性可以通过在较低的电解温度和较高的电流密度下得以改善,这个工艺被称为硬质阳极氧化,可以通过结合固体薄膜润滑剂^[65](例如,聚四氟乙烯或者二硫化钼)来进一步改善硬质阳极氧化涂层的性能。

在镁合金上得到结合性能好的、耐腐蚀的阳极氧化薄膜的主要问题之一是合金中相分解而产生的电化学不均匀性,以及来自机械预处理所引起的缺陷、孔隙率和夹杂都会

导致沉积层的不均匀。更为困难的是形状复杂，特别是有深凹槽、狭窄的孔洞和尖锐拐角的工件上得到完全均匀的薄膜；如果涂层有缺陷，可能会加速腐蚀^[66]。这个技术的另一个缺点是在处理的过程中，表面的局部加热会影响基体金属的疲劳强度，特别是在薄膜较厚的部位^[67]。还有一个缺点是产生的涂层是一种脆性的陶瓷材料，它的力学性能较差。

美国 Evangelides 开发的 HAE 工艺和 DOW 化学公司研制的 DOW17 工艺^[68]是镁合金阳极氧化的典型工艺。早期的阳极氧化处理主要是使用含铬的有毒化合物，目前发展了可溶性硅酸盐、氢氧化物和偏铝酸盐的阳极氧化工艺。在镁合金阳极氧化溶液的成分显著地影响阳极氧化膜的结构和组成，不同的溶液可以得到不同性能的阳极氧化膜。

曹发和等^[69]对不同溶液得到的阳极氧化膜的微观结构及其耐蚀性进行了研究，认为溶液成分和阳极氧化处理电压对膜层的微观结构及性能有重要的影响。在含有 NaAlO_2 和 Na_2SiO_3 的碱性溶液中，协同作用下，得到的氧化制备的膜层耐蚀性优异，腐蚀电流密度达到 $1.87 \times 10^{-7} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，未进行封孔的膜层耐中性盐雾腐蚀时间超过 500h。周玲玲等^[70]研究了一种新型环保阳极氧化工艺，膜层的显微硬度值高达 558.4HV，膜层的耐蚀性明显优于传统含 Cr 的 DOW17 工艺所制备膜层的。

1.4.6 喷涂

(1) 热喷涂涂层

涂层材料可选择金属、陶瓷、金属陶瓷或者聚合物，输送到喷枪中，并加热到高于或者接近其熔化温度，形成的液滴在气流的加速作用下喷向基体，液滴形成薄的片状的微粒并且粘合到基体上形成涂层^[71]。这种涂层技术还可分为火焰喷涂、金属丝喷涂、爆炸枪沉积、等离子体喷涂和高速氧乙炔喷涂。

这种技术的优点是几乎能够形成所有金属的涂层，涂层材料熔化但不分解，因此沉积过程中减少了衬底的加热。同时破损的和毁坏的涂层可剥去、重新涂覆而不改变部件的性能和尺寸^[72]。这种工艺的主要缺点是直线性的，一些小的深孔，特别是如果孔的表面处于平行于喷涂的方向是很难涂覆的。出于涂层本身具有孔隙，还要经过机加工以获得表面光洁度，所以这些涂层也要求封装处理。另一个缺点是处理过程存在的轻微的辐射以及灰尘、烟气和噪声所带来的健康和方面的问题。

对于大多数表面处理，为了保证结合性能，基体必须进行预处理；同样在热喷涂之

前基体必须进行清洗和粗糙化处理。

这种工艺可用来涂覆用作卫星部件的镁合金^[73]。在热喷涂之前，基体要经过清洗和通过喷砂粗糙化，然后通过热喷涂喷铝，再用铬转化膜密封，这样处理的涂层不仅耐腐蚀，并具有较好的导电性能。

Chiu 等^[74]在 AZ31 镁合金表面电弧喷涂铝，形成的 Al 涂层再经热处理和阳极氧化又生成了一层 Al_2O_3 ，大大提高了耐蚀性。利用超音速火焰喷涂(HVOF)技术在镁合金上沉积致密的 WC-12Co 涂层^[75]，WC-Co 高的动能会产生自粗糙效应，跟基体有良好的结合力，但未经密封处理的 WC-Co 涂层不能对基体起到防护作用，反而会加速腐蚀，如果预先喷涂一层 Al，双涂层结构就会大大提高镁合金的耐蚀性。另外在喷涂 WC-Co 后再用有机涂料密封也是一种有效的防腐蚀方法。

(2) 冷喷涂

冷喷涂技术是近年来出现的新型喷涂工艺，它是利用电能把高压气流(N_2 、He 等保护性气体)加热到一定的温度，该气流再经拉瓦尔管加速产生超音速的束流，用该束流加速粉末粒子，以超音速撞击到基体的表面，通过固体的塑性变形形成涂层。冷喷涂层是形变组织，经特殊条件下的处理后，可得到纳米结构的组织。

对镁合金表面进行冷喷涂，可以防止喷涂过程中镁合金表面的氧化。国内学者^[76]首次研究了在 AK63 镁合金表面冷喷涂快凝 Zn-Al 合金粉末，得到致密的涂层，喷涂层与基体结合界面无烧结、熔化现象，涂层与镁合金基体结合力强，并且大大提高了镁合金的硬度。

1.4.7 气相沉积

(1) 物理气相沉积 (PVD)

物理气相沉积是指金属原子从气相中沉积凝聚在镁合金表面的过程。根据不同的防护要求采用物理气相沉积工艺在镁合金表面沉积金属氮化物膜研究的较多^[77-79]，最初是为了提高镁合金的强度和耐磨性，目前主要作为防护性膜层的应用。

用真空气相沉积的方法可在镁合金表面沉积一层表面膜，如在 AZ91D 表面得到 Cr 与 CrN 表面层，该表面层与基体镁合金具有良好的结合力，其表面层又具有较高的耐磨性。

真空物理气相沉积技术的主要缺点是沉积温度需要控制在镁的稳定温度 $180^\circ C$ 以

下。

(2) 化学气相沉积 (CVD)

化学气相沉积 (CVD) 是通过气相化学反应在加热的表面沉积一层固体物质。这个技术的优点是耐火材料能够在其熔点以下沉积, 可以获得接近理论密度的涂层, 控制晶粒尺寸和位向, 在大气压下加工并具有好的结合性能^[80]; 这个工艺并不像其他大多数的物理气相沉积工艺那样是直线性的, 所以深的凹槽、大的方向比的孔洞和复杂的形状都可以涂覆; 由于这种工艺有较高的沉积速率, 所以可以获得厚的沉积层。但是, 这个工艺的反应温度不低于 600°C , 所以要求在这个温度下, 基体具有热稳定性, 这样使工艺的应用受到限制。人们正在努力降低温度的要求, 采用等离子体和有机金属 CVD 工艺可能会解决这个问题。这个工艺的另一个缺点是化学前驱体有毒, 要求使用封闭的体系, 反应后也可能产生有毒的固体副产物, 带来产物处理的高成本。这个工艺由于需要高的沉积温度并且有时效率较低, 因此能源成本较高^[81]。

(3) 等离子体增强化学气相沉积 (PECVD)

PECVD 是依靠冷等离子体中电子的动能去激活气相的化学反应, 具有沉积温度低和沉积速率高等优点, 特别适用于镁合金。Voulgaris 等^[82]采用射频(RF)PECVD 从四乙基原硅酸盐(TEOS)中在镁合金表面沉积 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ 薄膜, 膜层覆盖率好、光滑和耐蚀性有所提高。利用 PECVD 制备类金刚石(DLC)膜, 可显著提高镁合金的硬度和耐磨性, 有效降低摩擦系数, 并能改善耐腐蚀性能^[83-85]。

1.4.8 激光表面处理

激光表面处理可在镁合金表面形成亚稳态的固溶体。处理过程中被激光快速熔化的镁合金局部表面, 冷却速度高达 $1010^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 。可以在镁合金表面形成一层逐渐过渡非平衡相, 与基体相有极好的结合力。对 AZ61 镁合金进行激光表面处理, 发现表面的晶粒被细化, β 相呈弥散分布, 微观组织变得均匀细致。

激光表面处理时, 还可以在表面加入其他合金化元素, 从而使镁合金表面的成分得到改变, 或者在表面生成一层不同于基体成分的表面层, 以提高镁合金的耐蚀性、耐磨性等性能。

1.5 镁合金微弧氧化处理

1.5.1 微弧氧化技术的研究现状

镁合金的表面处理方法很多,但目前还不能达到理想的处理效果。膜层与基体的结合强度、膜层的孔隙率是影响膜层防腐性能的重要因素。微弧氧化(Micro-arc Oxidation, 简称 MAO)技术,又被称等离子体氧化技术,是一种可以在金属表面制备陶瓷氧化膜的新兴表面处理技术。利用该技术可以在铝、镁、钛、铌、锆等金属表面原位生长一层陶瓷膜^[86-100]。通过对微弧氧化处理溶液和工艺参数进行控制,可以提高膜层的耐磨性、耐蚀性、硬度和绝缘电阻。与其它表面处理技术相比,膜层的综合性能有较大地提高,而且工艺简单、易操作、处理效率高,因此在航空、航天、汽车、机械和电子等行业中具有巨大的推广潜力和应用前景^[101]。

目前,在世界范围内,各种电源模式同时并存,各研究单位也各具特色。他们在微弧氧化的机理、过程、参数控制、彩色膜层及微弧氧化膜的结构、性能、应用等方面都做了大量的研究和探讨。但无论国外还是国内,都没有进入大规模的工业应用阶段。

20世纪30年代初,Gü 和 Betz^[102]首次报道了将施加高压电场的金属浸入在一定的溶液中,在金属表面会发生火花放电现象,而且火花对金属表面形成的氧化膜具有破坏作用。随后的研究发现,通过控制处理参数和调整处理溶液,可以利用这种金属表面火花放电的现象在金属表面制备出一层氧化膜,此技术首先应用于镁合金防腐方面^[103]。目前,镁合金的微弧氧化技术仍处在研发阶段。

20世纪70年代开始,德国、美国和前苏联都相继开始了微弧氧化方面的研究,其中比较著名的有德国的卡尔马克思工业大学,美国的伊利诺大学和前苏联的无机化学研究所^[104]。俄罗斯在研究规模和水平上处于世界领先地位。早期对微弧氧化技术方面地研究工作各自独立,各国的命名也不尽相同,该技术分别被称为阳极火花沉积(anodic spark deposition)、火花放阳极氧化(anodische oxidation unter funkenentladung)和微弧氧化(micro-arc oxidation),但现在都趋向于称为微弧氧化或微等离子体氧化。20世纪80年代,德国学者 Kurze 利用火花放电在纯铝表面获得含 α - Al_2O_3 的硬质膜层,微弧氧化技术在处理设备、溶液体系、处理工艺等方面取得了很大进展。进入90年代以来,美、德、俄、日等国都加快了这方面的研究工作,发表的学术论文数量不断攀升,但总数也只有约300篇。

我国科研工作者对微弧氧化技术的研究是从 90 年代开始的，在引进吸收俄罗斯技术的基础上，现在也开始逐渐走向实用阶段。国内从事微弧氧化技术研究的单位主要有，北京师范大学低能核物理研究所、北京有色金属研究总院、北京航空材料研究院、西安理工大学、长安大学、燕山大学、哈尔滨工业大学、西北有色金属研究院等。其中，以北京师范大学低能核物理研究所在这方面的工作较为系统，他们最早对铝合金微弧氧化的制备过程、工艺条件、膜层的形貌结构及微弧氧化机理进行了研究。

国内对微弧氧化的研究大多集中在铸铝及硬铝合金上，对镁合金的微弧氧化则研究较少。研究内容大多是关于膜层性能，如厚度、耐磨性、硬度等；成膜因素分析；复合膜层，如减磨膜层的制备；微弧氧化理论介绍及探索性文章^[105]。目前国内外，微弧氧化技术都没有进入大规模的工业应用阶段，要掌握这项技术，并进一步扩大其应用领域，还需要进行大量的理论研究和实践工作。

1.5.2 微弧氧化技术的基本原理

微弧氧化技术在较高的电压下进行，完全超出了阳极氧化的电压范围，将处理电压由 Faraday 区引入到高压放电区域。微弧氧化反应包括化学氧化、电化学氧化和等离子氧化反应，陶瓷氧化膜的形成过程非常复杂，所以研究难度较大，至今还没有形成一个全面合理的模型。

20 世纪 70 年代初，Vigh^[106]研究了火花放电产生的原因，提出“电子雪崩”模型，并对放电过程中的析氧反应进行解释。Van 等^[104]研究了火花放电的整个过程，指出“电子雪崩”总是在氧化膜最薄弱的区域首先进行，产生“电子雪崩”的主要动力是放电时的巨大热应力。1977 年，Ikonomisov^[107]首次用定量的理论模型来解释微弧放电的机理，他还首先提出膜的击穿电位 V_B 的概念，并建立了 V_B 与溶液参数之间的关系。1984 年，Albella 等^[108]又提出放电的高能电子是来源于进入氧化膜的溶液，他还进一步完善了 Ikonomisov 的定量理论模型，指出 V_B 不仅与溶液有关，还与膜层厚度和所加电压之间存在一定关系。同年，Dittrich 等^[109]提出了 MAO 的工作电压和膜层关系模型。Krysmann 等^[110]和 Nikolaev 等^[111]则分别提出了火花沉积模型和微弧放电模型。

微弧氧化处理时将铝，镁，钛等阀金属浸在一定的溶液中，以阀金属为阳极，以镍板或不锈钢板为阴极，在阴阳极之间施加较高的处理电压和适当的电流^[112]。接通电源后，在金属表面立即生成一层很薄的初始氧化膜，这是进行微弧氧化处理的必要条件。

随着电压的升高,超过临界值后,最初形成的氧化膜被击穿,发生微区弧光放电现象,微弧瞬间形成超高温区域^[113],可以使氧化物和基体金属被熔融甚至气化。当熔融物与溶液接触后,由于激冷而形成陶瓷膜层。由于微弧总是在氧化膜相对薄弱的部位发生,当氧化膜被击穿后,该部位又会形成新的氧化膜,微弧则转移到其它相对薄弱的区域,所以微弧氧化膜层是均匀的。

微弧氧化处理时,在试样表面出现无数个游动的弧点和火花。弧点存在的时间很短,没有固定位置,并在材料表面形成大量等离子体微区。这些微区的瞬间温度可达 $10^3 \sim 10^4$ K,压力可达 $10^2 \sim 10^3$ MPa^[112]。高的能量作用为引发各种化学反应创造了有利条件。

微弧氧化过程通常可以分为4个阶段:阳极氧化阶段、火花放电阶段、微弧氧化阶段和弧光放电阶段^[114,115]。

(1) 阳极氧化阶段

试样放入微弧氧化溶液,通电后,工件(阳极)表面和阴极表面出现细小均匀的白色气泡。气泡尺寸随电压增加而逐渐变大,气泡的生成量也不断增加。这一阶段与传统的阳极氧化相似,处理电流较大,电压较低(尚未达到击穿电压),被称为阳极氧化阶段。在此阶段,电压迅速上升,电流迅速下降。工件表面形成一层很薄的初始表面膜(钝化膜)。

(2) 火花放电阶段

当处理电压达到击穿电压时,在工件表面出现细小的银白色微区弧光放电的弧点。这些弧点的密度较小,但分布较为均匀,微弧形成时伴随的反应声。这一阶段属于火花放电阶段。进入此阶段后,工件表面开始形成微弧氧化膜,但由于电压较低,金属发生微弧氧化反应成膜的速度较低,膜层生长速度缓慢。

(3) 微弧氧化阶段

进入火花放电阶段后,随着电压继续增加,微区弧光放电的弧点逐渐变大变亮,密度增加。弧点在工件的表面还不断地进行游动,直至覆盖工件的整个表面。随电流密度的增加,弧点会由银白色变为橙黄色,并伴有强烈的爆鸣声。这时进入微弧氧化阶段,在此阶段单个弧点具有很高的能量,微弧氧化膜层生长速度较快。

在微弧氧化阶段,随着时间的延长,电压的升高,工件表面的弧点逐渐发生聚集,形成大而稀疏的弧斑。此时,电压增加缓慢,电流不断下降并趋近于零。

在微弧氧化过程中，当工件表面的弧点均匀分布时，对氧化膜的生长最有利，膜层的生长大部分在此阶段进行；当弧点聚集成为弧斑时，对膜层的生长作用不大，但可以提高氧化膜的致密性并降低表面粗糙度。微弧氧化阶段是成膜的主要阶段，对膜层的厚度、表面粗糙度和综合性能都起到决定性作用。

(4) 弧光放电阶段

在微弧氧化阶段末期，当电压达到一定值，膜层的生长将出现两种现象：一种是弧点越来越少，最终消失，微弧氧化反应的爆鸣声停止，微弧氧化过程也随之结束。这一阶段称为熄弧阶段。另一种是工件表面的整体弧点几乎完全消失，但在个别部位突然出现较大的弧斑，形成连续的击穿放电。这些较大的弧斑能量极高，并且长时间持续不动，产生大量气体，反应爆鸣声增强。该阶段称为弧光放电阶段。

试样表面发生弧光放电时，氧化膜会遭到破坏，基体也会出现烧蚀现象。因此弧光放电阶段对于氧化膜的形成尤为不利，在实际操作中应尽量避免该现象的发生。

1.5.3 微弧氧化膜层的性能

将微弧氧化与阳极氧化工艺及所得膜层的性能对比，可以得出，微弧氧化工艺克服了阳极氧化的缺点，极大的提高了膜层的综合性能，综合起来，由以下特点^[96]：

- 1) 孔隙率低，从而提高了膜层的耐腐蚀能力；
- 2) 含高温转变相，使膜层硬度高、耐磨性好；
- 3) 膜层具有高韧性；
- 4) 陶瓷层从基体生长，因此与基体结合紧密，不易脱落；
- 5) 通过改变工艺条件和在溶液中添加胶体颗粒，可以很方便地调整膜层的微观结构、特征和获得新的微观结构，从而可实现膜层的功能设计；
- 6) 能在内外表面生成均匀膜层，扩大了微弧氧化的适用范围；
- 7) 陶瓷层厚度易于控制，最大厚度可达 200~300 μm ，提高了微弧氧化的可操作性；
- 8) 处理效率高：一般阳极氧化获得 50 μm 左右的膜层需 1~2h，而微弧氧化只需 10~30min；
- 9) 操作简单，不需真空或低温条件，前处理工序少，性能价格比高，适宜于自动化生产；
- 10) 对材料的适应性宽，除铝、镁合金外，还能在 Ti、Zr、Ta、Nb 等金属及其合

金表面生长陶瓷层。

此外，与阳极氧化比较，微弧氧化工艺简单，对环境污染小，可满足联合国环境保护组织提出的清洁工艺的要求。

1.5.4 镁及其合金的微弧氧化

目前微弧氧化技术的研究多集中于铝合金，有关镁合金的研究相对较少。镁合金因其密度、能量衰减系数大等优点，愈来愈受到航空航天、电子、汽车制造等领域的关注。但由于其极活泼的化学活性，导致其耐蚀性极差。所以镁合金微弧氧化技术的研究多是针对提高其耐蚀性而进行的。传统的化学氧化和阳极氧化存在着膜层薄、耐蚀性差、工序复杂及环境污染严重等问题，因此镁及其合金的微弧氧化技术具有巨大的开发价值和广阔的应用前景。

(1) 镁合金微弧氧化机理

镁合金在微弧氧化处理时，在较低电压下，都会经历传统阳极氧化阶段。阳极氧化膜的形成过程类似于钝化膜的生成过程。镁与溶液反应生成初始表面膜，在较强的阳极电场作用下，镁离子与溶液中的阴离子进行成膜反应，同时膜层也在溶液的化学和电化学作用之下发生溶解反应。当电压升高时，膜层的生长速度大于溶解速度，这时，膜层不断增厚。在溶液中，镁合金初始表面膜的主要成分为 $Mg(OH)_2$ ，但是在较高的电压和强电场作用下， $Mg(OH)_2$ 中的质子可能会被排斥出膜层以外，进而使 $Mg(OH)_2$ 转变为 MgO 。

当处理电压足够高时，在镁合金表面会产生微区弧光放电现象，通常被称为微弧氧化。此时，镁合金表面膜出现强烈地电荷交换和离子迁移，这种反应使镁合金表面的微区温度大幅度升高，导致等离子反应发生。这时对应的电压被称为“起弧电压”。起弧后，在镁合金微区火花放电处与溶液之间，产生微区弧光放电的反应通道，镁合金成为局部的阳极，溶液成为局部阴极。等离子反应产生的气体在通道内被离子化，形成等离子体。

微弧氧化过程实际上就是阳极表面膜层内气体放电过程。通过对微弧氧化层表面形貌照片的分析以及已有的试验数据显示，微弧氧化层表面微孔直径约为 $5\sim 25\mu m$ ，而最小的放电微区的直径是 $100\mu m$ 。微弧氧化层表面微孔的大小与氧化层的厚度有关，而氧化层的厚度在微弧氧化处理过程中电流密度和电解液不变的条件下，仅与时间有关，即

随着时间增加厚度增大。同时，微弧氧化层表面微孔直径亦增大。

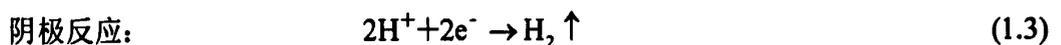
微弧氧化过程中微区弧光放电主要集中在微弧氧化膜层的表面微孔内。微弧氧化膜层表面微孔内放电是在约束条件下进行的，因此，当微区温度升高时，放电过程向外膨胀的力也更大，放电结束后容易形成所谓的“火山锥”状的放电痕迹；并且，观察到的微弧氧化层表面微孔尺寸仅是微区放电后残留尺寸^[116]。微区弧光放电使镁合金表面产生的局部高温，并将镁合金表面熔化气化和氧化，因此微弧氧化膜层一般为多孔状的陶瓷。微区弧光放电在膜层产生局部击穿的同时，还对膜层产生烧结作用，并使膜层中微孔烧结而封闭。

镁合金经微弧氧化处理后，陶瓷膜的结构也由疏松层和致密层组成。膜层与基体的交界面犬牙交错，呈微区冶金结合；致密层没有气孔，缺陷较少；致密层外侧是疏松层，层中孔洞及其它缺陷较多。膜层相组成主要为 MgO ， $MgSiO_3$ ， $MgAl_2O_4$ 和无定型相，而且沿膜层厚度方向，各相成分存在一定的变化和起伏，其中 MgO 的含量随陶瓷层厚度的增加而增加，无定型相则反之。

(2) 镁合金微弧氧化膜层的耐蚀性

对 MB8 变形镁合金微弧氧化耐蚀性的电化学分析方面的研究已经得出一些喜人的结果。通过对试样在 5%NaCl 溶液的电化学阻抗分析表明，镁合金经过微弧氧化处理后的电化学阻抗比未经处理原始的电化学阻抗高 3 个数量级。在镁合金表面进行的微弧氧化处理，使镁合金的电化学阻抗大幅提高。同时，对于不同厚度的微弧氧化试样，其电化学阻抗也表现出一定的差异：微弧氧化膜层厚度为 $10\mu m$ 时，在 $1\sim 30kHz$ 频率范围内的电化学阻抗值最高，在 $30k\sim 100k$ 频率范围内的电化学阻抗值略低于膜层厚度为 $20\mu m$ 的。膜层厚度为 $5\mu m$ 的电化学阻抗值在 $1\sim 100kHz$ 频率范围内是最低的。这说明，厚度为 $5\mu m$ 试样的耐蚀性较厚度为 $20\mu m$ 和 $10\mu m$ 试样的耐蚀性差。

镁合金在中性 NaCl 溶液中发生的阴极和阳极反应分别为式 (1.2) 和 (1.3) 所示。



在阳极上进行的是金属 Mg 失去电子的活性溶解，在阴极上进行的析氢反应。试样的 I/E 曲线表明，在阳极上发生了活化极化——金属离子 (Mg^{2+}) 进入溶液里的速度小于电子从阳极迁移到阴极的速度，阳极上有过多的带正电荷金属离子 (Mg^{2+}) 的积累，

由此引起电极双电层上负电荷的减少，于是阳极电位就向正方向移动。

在 5%NaCl 溶液中的极化曲线测试表明，试样的腐蚀电流 I_{corr} 分别为： $I_{\text{corr}5\mu\text{m}}=81.1\mu\text{A}$ ， $I_{\text{corr}10\mu\text{m}}=39\mu\text{A}$ ， $I_{\text{corr}20\mu\text{m}}=51.7\mu\text{A}$ ，腐蚀电流强度间的关系为： $I_{\text{corr}10\mu\text{m}} < I_{\text{corr}20\mu\text{m}} < I_{\text{corr}5\mu\text{m}}$ ，试样的腐蚀电流的大小是试样腐蚀速度的反应，因此得出不同厚度试样腐蚀速度 V_{corr} 的关系为： $V_{\text{corr}10\mu\text{m}} < V_{\text{corr}20\mu\text{m}} < V_{\text{corr}5\mu\text{m}}$ 。故厚度为 $10\mu\text{m}$ 试样的耐蚀性最好，腐蚀速度最小；厚度为 $5\mu\text{m}$ 试样的耐蚀性最差，腐蚀速度最大；厚度为 $20\mu\text{m}$ 试样的耐蚀性居中。由试样厚度与耐蚀性之间的关系不难发现，试样的耐蚀性与厚度之间并非简单的线性关系，相反在微弧氧化处理过程中存在一个最佳厚度，当达到这个最佳厚度时，试样的耐蚀性是最好的^[117]。

在相同条件下，对微弧氧化膜和传统的经铬化处理得到的膜进行耐蚀性实验，通过比较发现：微弧氧化膜的耐蚀性大大优于经铬化处理的试样。而且膜中的 MgO 以晶态和非晶态两种形式存在，随膜厚度的增加，层内晶态氧化镁比例增加，非晶态比例下降，而非晶态的耐蚀性优于晶态氧化镁陶瓷层。

(3) 镁合金微弧氧化影响因素

镁合金微弧氧化处理电压对膜层的生长起重要作用。当起始微弧氧化处理电压相等时，膜层的厚度随微弧氧化处理的终止电压的升高而显著增加，膜层的表面粗糙度也随微弧氧化处理的终止电压的升高而增加；由陶瓷层微观组织结构分析，镁合金微弧氧化膜层表面是由一个个微小的、类似于“火山锥”状的物质相互结合所构成的。每个小“火山锥”中心都有一个小孔，这个小孔是溶液与基体反应的通道，同时也是微区击穿产生微弧时，熔融态的氧化物喷发出的通道。在微区弧光放电作用下，陶瓷层是以小孔为中心，通过生成的氧化物不断熔化、迅速凝固并相互结合而增厚的。而且随着微弧氧化时间的延长，表面已经形成许多大块颗粒，覆盖原有的微小的“火山锥”^[118]。随着陶瓷层的生长，形成微弧的击穿变得困难，所需的击穿电压也越高，生成的颗粒尺寸变大。因此终止电压越高陶瓷层厚度越厚，同时表面也越粗糙。

当终止电压相等时，陶瓷层厚度随起始电压的升高而增加。由于起始电压的高低决定陶瓷层生长初期的能量大小，起始电压越高，则能量较高，故陶瓷层的厚度增长较快。终止电压相等说明，在微弧氧化处理终止时，击穿电压相等，因此生成陶瓷层的表面粗糙度相近。通过试验表明陶瓷层的表面粗糙度与起始电压的关系不明显。

需要指出,在试验过程中是研究陶瓷层在生长的最初 15min 内电压、时间、厚度以及表面粗糙度之间的关系。实际上,随着微弧氧化处理时间的延长,陶瓷层的厚度还将逐渐增加。上述的试验中表明,陶瓷层的厚度随微弧氧化处理的终止电压的升高而增加;试样的表面粗糙度也随微弧氧化处理的终止电压的升高而增加。因此为了提高陶瓷层表面质量,降低表面粗糙度,应选择较低的。然而,终止电压的降低又会导致陶瓷层厚度的降低。为了解决陶瓷层表面粗糙度与厚度之间的矛盾,可以通过延长微弧氧化处理的时间以获得一定厚度的陶瓷层,同时降低微弧氧化处理的电压以降低表面粗糙度,这样就可以获得表面质量好并具有一定厚度的陶瓷层^[119]。

微弧氧化溶液的成分和浓度直接影响到镁合金微弧氧化过程和膜层的性能。AZ91D 在碱性微弧氧化溶液中生成的膜层主要为 MgO。当溶液中含有铝酸盐时,Al 可以进入膜层并与 MgO 反应生成 $MgAl_2O_4$; 当溶液中含有硅酸盐时,膜层中就含有 $MgSiO_3$; 当溶液中含有氟化物时,则可在膜层中生成 MgF_2 ; 当溶液中添加钨酸盐时,膜层中就含有钨。

有报道认为溶液中的 F^- 离子能使镁合金更加溶液钝化成膜,减少微弧氧化前的阳极氧化阶段,并可以改变膜层的质地和色泽,但不影响膜层的厚度;磷酸盐能使膜层更加均匀;硼酸盐对膜层的厚度有作用,同时可以降低起弧电压;柠檬酸盐可以使微弧氧化变得更加均匀细密,并可以减少局部的击穿放电的破坏作用。陈同环等^[120]在以 $KMnO_4$ 为主着色盐的电解液中进行微弧氧化反应,试样在不同浓度的溶液中反应后,颜色由淡黄色→深黄色→咖啡色变化。经检测后发现显色的物相是 Mn_2O_3 。郭宏飞^[121]等研究了表面催化剂——十二烷基硫酸钠,二苯胺四磺基酸钠及十二烷基的苯基钠磺酸盐对镁合金微弧氧化陶瓷层表面形态的影响。研究表明,表面催化剂的加入对微弧氧化过程中陶瓷层的电子行为的作用可以忽略,并且不会改变陶瓷层的缺陷的自然形态,但是可以很大程度上降低气孔率。很明显,在电解液中加入表面催化剂会使镁合金在微弧氧化过程中生成一层低气孔率的陶瓷层。在以后的研究中,很有可能会把表面催化剂作为一个有用的辅助成分,以使在镁合金表面形成低气孔率的陶瓷层,提高表层的性能。

镁合金基体的成分会影响微弧氧化膜层的分成,部分镁合金中的合金元素可以氧化物、氢氧化物的形式进入膜层。镁合金基体对微弧氧化膜层的性能也产生影响,不同牌号的镁合金经相同的微弧氧化工艺处理,其耐蚀性存在明显差异。镁合金的热处理对微

弧氧化膜层也会产生影响, T6 处理后再进行微弧氧化处理的 AZ91D 比未经热处理的要耐蚀。镁合金基体的相结构能影响膜层的生长, 基体中的 β 相的分布决定了膜层的均匀性。但 β 相分布均匀, 相间距小于微区弧光放电点的尺寸时, 膜层则是均匀分布的。

此外, 有学者发现超声波能促进微弧氧化膜层的生长, 并对膜层结构产生调节作用, 使膜层生长更加均匀。电源的输出模式对膜层生长和致密性也产生影响。Fan 等对 AZ91D 镁合金采用的两种电源输出模式——直流模式和二元脉冲模式, 微弧氧化处理进行了研究和比较。结果表明两种模式得到的膜层的主要成分都是 MgO 。镁合金经过微弧氧化处理后相对于未处理的镁合金来说, 显微硬度提高同时磨损率下降。这种增强效果在二元脉冲模式中更明显。除了更大的氧化作用率之外, 二元脉冲模式得到的试样比直流模式得到的试样的致密度更好, 并且具有更高的显微硬度和更低的摩擦系数。二元脉冲模式生成的试样的优越性能可以归因于其更高的电流脉冲频率, 这种脉冲频率可以产生更短暂并且更有能量的微弧放电现象。

(4) 镁合金微弧氧化的应用

由于微弧氧化处理可以提高镁合金的耐蚀性和耐磨性, 因此被较为广泛的应用于镁合金产品的表面处理。早期比较成功的应用实例有 WE43 镁合金的直升机齿轮箱。近期的应用有, Keronite 应用于汽车的齿轮箱, 计算机、手机和电子产品的机壳, 运动器械上; Magoxid 被应用于汽车工业、办公室电子产品等; Tagnite 被用于航空航天与动力工具行业中。

(5) 镁合金微弧氧化技术存在的问题

目前, 针对镁合金微弧氧化处理的完整电解液体系、其中各成分在微弧氧化处理过程中所起的作用, 电参数对微弧氧化膜层结构、性能影响的研究报道较少。镁合金微弧氧化膜层耐蚀性还不是很理想, 对膜层腐蚀行为的研究还没有形成完整体系, 膜层抗蚀机理方面的研究更是没有形成统一的理论。因此, 使镁合金微弧氧化技术走向产业化应用, 对这些方面的研究仍需要进行更多的工作。

1.6 研究内容与方法

对铝、镁、钛等金属及其合金进行表面陶瓷化的微弧氧化技术, 是上世纪四五十年代在进行高压阳极氧化时被发现的。上世纪 90 年代我国的科研工作者开始此项技术的

研究,至今已经有十几年的研究历程了。在许多方面取得了重大突破,尤其是微弧氧化处理装备的研制与开发方面,已经处于国际领先水平。随着铝合金的微弧氧化处理工艺的日趋成熟,铝合金微弧氧化处理开始向产业化迈进,同时也推动力与其他技术的联系,进而使其应用领域不断扩展。由于我国在镁资源方面的优势以及国家在科研方面的投入与扶持,使镁合金微弧氧化方面的研究成为热点之一。然而,镁合金基体耐蚀性差的先天不足;镁合金经过微弧氧化后的腐蚀过程机理复杂;加之,镁合金专用微弧氧化处理溶液体系较少,并且溶液寿命问题对工件性能的稳定性影响显著;这些都是镁合金微弧氧化技术走向成熟及镁合金扩大应用有待解决的课题。

1.6.1 研究目的

镁合金的腐蚀与防护——微弧氧化技术研究,对于镁合金及其相关的应用来说,具有至关重要的意义。

首先,镁合金的腐蚀与防护是镁合金发展的必然。目前镁合金应用最主要的限制是它的力学性能与耐腐蚀性。历史上镁合金的研究开发与应用的几次兴起与衰落,也都与未能很好地解决其腐蚀问题有很大的关系。国际上最近一轮镁合金研究开发与应用的热潮始于20世纪90年代,从事镁合金开发以应用的科研人员与工业界人士已越来越多地意识到,要大力发展镁合金的应用,关键在于解决镁合金的腐蚀问题。

若按“水桶理论”,耐腐蚀性则已经是镁合金诸多性能中的最短的一根“木条”。要使镁合金得以顺利快速的发展,必须在镁合金研究中首先解决其腐蚀问题。这是镁合金发展的必然。

其次,镁合金的腐蚀与防护是我国的国情所需。我国有十分丰富和优质的镁矿资源,在镁合金相关的应用工业上,有一定的资源优势。我国的镁业在国际上占有重要的地位。目前我国的镁合金与及其相关的应用工业,虽然相对于国外发达国家起步稍晚,但落后于国际的水平并不大。我国于本世纪初始就加入到镁合金的这次热潮中来了,而且在镁合金的研究方面,我国投入科研经费的相对水平甚至远高于国外。如我国的“863计划”与“973计划”都对镁合金专门立项研究。而且这些专项研究都是较为长期的。因此从总体的科研战略看,我国已具有了在镁合金研究开发与应用等方面领先于国际水平的重要基础。目前关键在于,如何在具体的研究中抓住主要的核心问题,进行重点研究突破与解决。显然镁合金的腐蚀与防护是这一核心问题。

第三, 镁合金的腐蚀与防护是扩大镁合金应用的关键。镁合金具有许多优异的性能。这也是镁合金得以广泛应用的根本前提。但是, 镁合金在各种环境的应用, 必然产生腐蚀问题, 因为镁的化学活性决定了镁合金的耐蚀性不会太理想, 在各种应用环境中有可能因腐蚀而影响到其应用的效果或寿命。这就会大大提高镁合金的应用成本。当应用成本过高时, 镁合金的应用就会失去动力。可以说腐蚀问题是制约镁合金在各领域应用的关键因素之一。只有较好的解决镁合金的腐蚀问题, 才能消除镁合金及其相关产业的发展的阻力, 并使镁合金应用于原来的不大可能的领域中。

第四, 微弧氧化处理是镁合金解决腐蚀与防护问题重要途径。镁合金微弧氧化处理技术具有许多其他处理方法不可比拟优点: (1) 镁合金微弧氧化陶瓷膜具有优异的耐磨、耐蚀和绝缘性能; (2) 通过对工艺过程进行控制, 可以使生成的厚度、表面粗糙度、硬度可控的高质量膜层; (3) 通过调整微弧氧化溶液配方, 可获得各种改性的陶瓷膜层; (4) 与其它同类技术相比, 膜层的综合性能有较大提高; (5) 处理工艺简单, 易操作, 处理效率高, 在航天、航空、汽车、电子和机械等行业中具有巨大的推广潜力和应用前景。

第五, 镁合金微弧氧化处理技术的应用存在急待解决的瓶颈。镁合金微弧氧化膜层的性能主要决定于处理工艺和处理溶液。其中微弧氧化溶液的稳定性和溶液中添加有效的改性元素是保证膜层性能的关键。目前, 镁合金比较常用的微弧氧化溶液是硅酸盐体系和铝酸盐体系, 这两种溶液都存在溶液寿命短和膜层耐蚀性不理想的问题, 因此探索镁合金微弧氧化处理的新型溶液体系, 提高溶液寿命和膜层耐蚀性是镁合金微弧氧化技术走向产业化的出路。

本文的主要研究目的是提高镁合金微弧氧化膜层的耐蚀性。尝试在微弧氧化溶液中添加抗腐蚀物质, 以期提高膜层性能, 同时延长溶液寿命; 探究镁合金微弧氧化膜在酸性、碱性及盐类介质中的腐蚀过程, 建立镁合金腐蚀的物理模型, 分析腐蚀机理。

1.6.2 研究方法 with 内容

(1) 镁合金微弧氧化溶液研究: 比较溶液对 AZ91D 压铸镁合金微弧氧化膜层生长及表面状态的影响; 通过在微弧氧化溶液中添加抗蚀物质, 提高微弧氧化处理膜层性能, 同时提高微弧氧化溶液的稳定性, 探索长寿命的镁合金微弧氧化溶液;

(2) 镁合金微弧氧化电参数工艺研究: 探索电参数——脉冲频率、占空比及电压、

电流范围等对膜层生长及表面状态的影响；

(3) 镁合金微弧氧化膜层腐蚀试验：设计镁合金微弧氧化膜层在腐蚀介质中的浸泡试验；按国标进行微弧氧化膜层的 NaCl 中性盐雾腐蚀试验；利用电化学工作站在中性盐类、酸性及碱性介质中进行电化学腐蚀，测试膜层在各种介质中的极化曲线，研究微弧氧化膜层的腐蚀现象、腐蚀行为，并通过极化曲线的 Tafel 斜率分析，对比膜层在各种介质中的腐蚀电流 I_{corr} 、腐蚀电位 E_{corr} ，评价膜层的耐蚀性；

(4) 膜层腐蚀模型建立及拟合：测试膜层在腐蚀介质中的电化学交流阻抗图谱；建立膜层腐蚀模型等效电路并对其进行拟合，分析膜层腐蚀破坏过程及抗蚀原理；

(5) 膜层物相及微观分析：对膜层进行显微硬度测试、膜层表面形貌的 AFM 分析、膜层表面及截面形貌的 SEM 分析；膜层表面及截面元素的能谱分析；膜层物相组成的 XRD 分析，由此探索膜层的生长过程特征、物相组成等对膜层耐蚀性的影响；

(6) 膜层腐蚀机理分析：结合膜层各项腐蚀试验结果、膜层物相及微观分析结果，探讨膜层腐蚀过程、腐蚀机理。

研究工作的技术路线如图 1.1 所示。

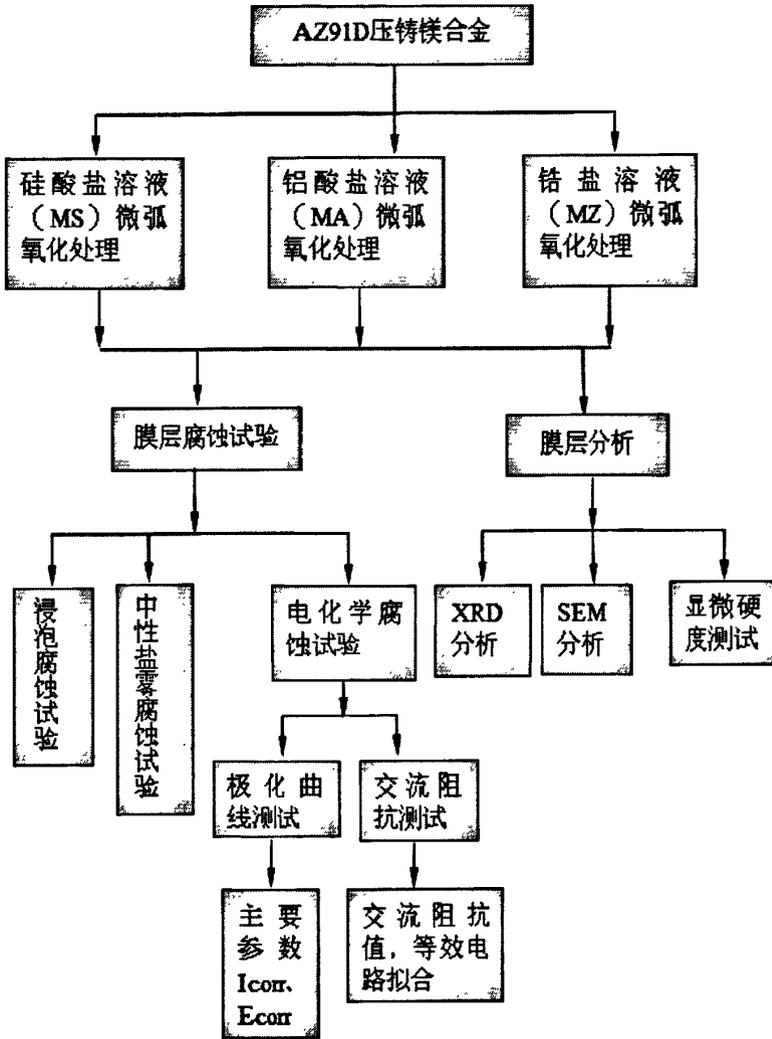


图 1.1 研究技术路线

第二章 微弧氧化工艺

镁合金在溶液介质中进行微弧氧化处理时，发生复杂的物理、化学及电化学反应，利用改变工艺条件和在溶液中加入改性添加剂，可以调整膜层的微观结构、特征，从而实现膜层的功能设计。因此，控制微弧氧化处理的工艺参数和探索适合微弧氧化处理的耐蚀添加剂是获得高质量镁合金微弧氧化膜层的关键。本章主要研究 AZ91D 压铸镁合金微弧氧化处理溶液体系；分析微弧氧化处理电参数及溶液体系对膜层生长和表面状态的影响。

2.1 镁合金试样的制备与微弧氧化处理

镁合金成型主要通过铸造和塑性变形两种方式。镁合金铸造方法有：砂型铸造、金属型铸造、熔模铸造、挤压铸造、低压铸造和高压铸造。其中高压铸造，即通常所说的压铸方法，特别适于镁合金铸造。现在 90% 左右的镁合金工程结构件都是通过压铸方法制造的^[122]。压铸生产中常由于在模壁上存在尖角，或润滑剂过量导致金属液飞溅或湍流造成压铸件表面形成流痕等表面缺陷，如图 2.1。镁合金压铸件的表面流痕对其耐腐蚀性产生影响^[123,124]

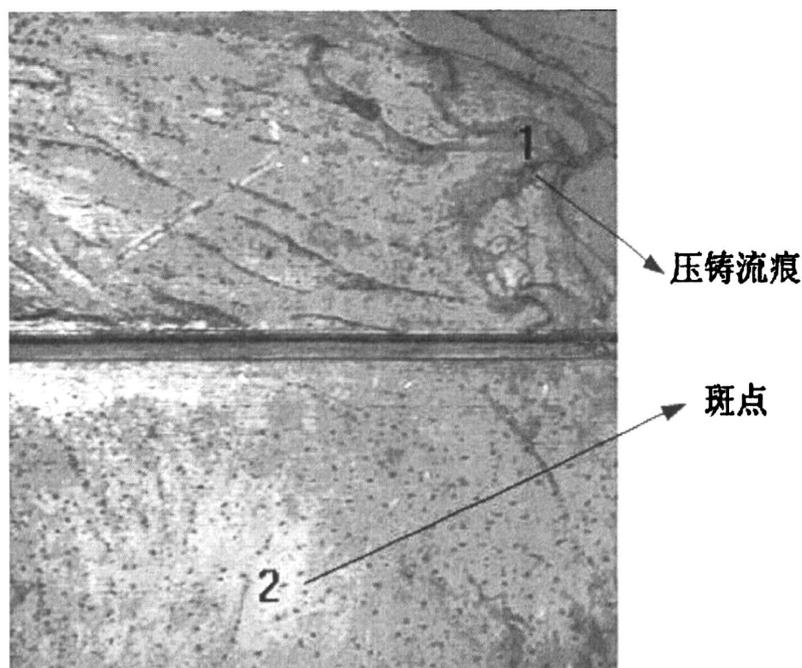


图 2.1 AZ91D 压铸镁合金的典型表面缺陷

2.1.1 镁合金试样

试验采用 AZ91D 压铸镁合金，其化学成分见表 2.1。试样尺寸为 25mm×25mm×3mm。为了研究镁合金压铸表面缺陷对微弧氧化膜层的影响，对一部分试样表面进行了打磨、抛光的前处理（简称为打磨样）；另一部分，则保留其表面流痕的原始状态（简称为原始裸样）。对试样的编号采用：前两位英文字母代表微弧氧化处理的溶液体系；之后的 3 位数字代表微弧氧化处理工艺；最后一位的“'”代表试样未经过打磨、抛光的前处理，最后一位没有“'”的代表试样经过打磨、抛光的前处理。

表 2.1 AZ91D 镁合金化学成分 (wt%)

元素	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Ni	Mg
化学成分	8.5~9.5	0.45~0.9	0.17~0.4	<0.05	<0.025	<0.004	<0.001	其他

AZ91 是含铝的镁合金的代表。其纯度对其腐蚀性有至关重要的影响，提高它的纯度，其耐蚀性能就能大大地提高。高纯的镁合金 AZ91E 的耐盐水腐蚀能力比普通纯度的镁合金要高出 10~100 倍，相当于或好于低碳钢和 380 压铸铝合金。AZ91E 比 AZ91C 的平均腐蚀孔深要小。AZ91 有较好强度、压铸性与耐腐蚀性等综合性能，它还有短期耐高温蠕变的能力，但长期在高于 100℃ 的温度下，它的抗蠕变性能会较差。压铸 AZ91 合金抗盐雾的腐蚀能力很好。例如 AZ91D 铸件在 5%NaCl（质量百分比）溶液中腐蚀 2h 后的形貌，可以看出铸件表面主要是局部的、不均匀的腐蚀^[9]。

2.1.2 镁合金微弧氧化处理

(1) 微弧氧化处理设备

镁合金微弧氧化处理采用的主要设备为自行研制的 MAO-100D 型全自动触摸式微弧氧化电源，其主要技术参数为：电压输出范围 0~750V，电流输出范围 0~150A，频率调节范围 100~2000Hz，占空比调节范围 5~95%；电源采用脉冲式方波输出波形，如图 2.2。辅助设备氧化处理槽，溶液冷却及循环搅拌系统。图 2.3 为微弧氧化处理设备原理图。

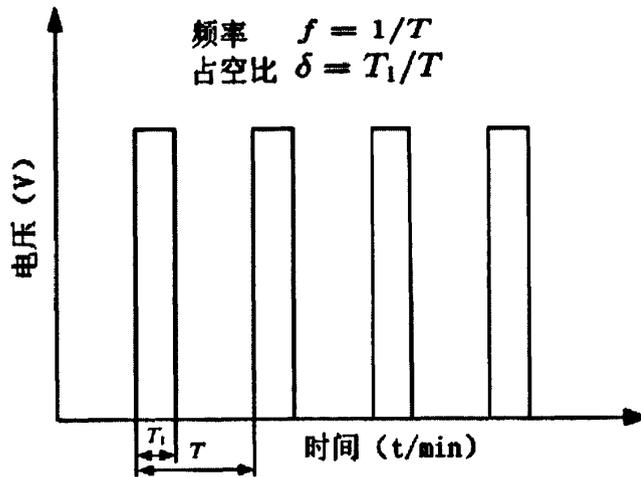


图 2.2 微弧氧化电源输出波形

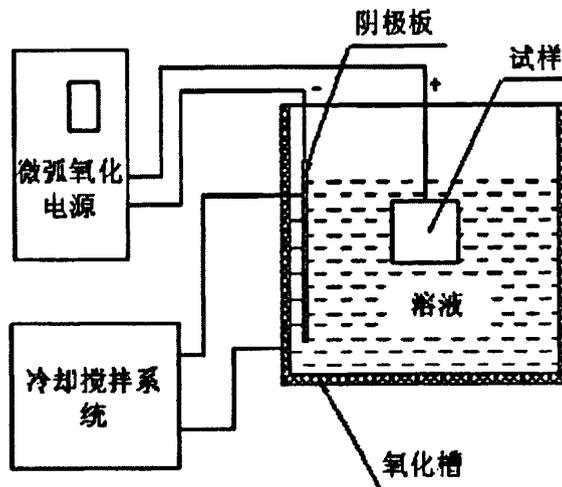


图 2.3 微弧氧化处理设备原理

(2) 镁合金微弧氧化处理工艺

镁合金微弧氧化处理工艺流程为：除油→清洗→微弧氧化→清洗→烘干。首先需要除去在试样制备过程中可能产生表面的油污；再用去离子水漂洗；然后将试样置于溶液中进行微弧氧化处理；处理完毕后，要将试样立即取出并用去离子水漂洗干净，最后烘干。

(3) 微弧氧化现象

将镁合金试样置于溶液中通电后，随着处理电压的升高，试样在处理过程中将经历三个阶段：首先，当微弧氧化电源电压由 0 逐渐升高时，在试样表面产生大量气泡，同时，试样表面的金属光泽逐渐消失，取而代之是表面形成一层很薄的钝化膜，如图 2.4 (a) 所示。图中可以观察到，此时试样表面还未形成完整的钝化膜。试样表面存在一

些划痕和缺陷，在这些部位附近聚集着大量的细小气泡，表明使该区域钝化的反应正在进行。这一阶段，由于微弧氧化处理电压较低，在试样表面不产生微区弧光放电现象，通常被称为“阳极氧化”阶段。

随着试样表面在阳极氧化阶段形成的钝化膜的扩展和增厚，膜层生长所需的处理电压的不断升高，膜层生长时的反应能量也不断增加。当处理电压达到一定的门槛值，在试样表面就可以观测到微区弧光放电现象，简称微弧现象，如图 2.4 (b) 所示，这时对应的电压值即为起弧电压 U_a 。微区弧光放电首先在钝化膜完整的区域出现，在钝化膜不完整的区域仍然进行着钝化反应。可见，微弧氧化起弧以前，在试样表面必须具备击穿电压达到起弧电压的钝化膜。通常，镁合金的起弧电压因镁合金材料及微弧氧化溶液体系的不同而异。

当处理电压大于起弧电压，并不断增加，试样表面产生的微弧将变得非常密集，布满整个表面，这时进入稳定微弧氧化阶段。稳定微弧氧化初期，如图 2.4 (c) 所示，微弧开始为银白色，随着处理电压的升高，微弧逐渐由银白色变为黄色、橙色、桔黄以及桔红色，同时微弧也由非常细小的弧点逐渐增大为弧斑，当形成弧斑后，微弧密度降低，这时，微弧氧化进入稳定微弧氧化末期（如图 2.4 (d)）。

微弧的颜色越深表明弧光区反应的能量越大，这表明随着微弧氧化处理的进行，膜层不断增厚所需的能量不断增大。当微弧氧化处理电压大于一定值时，在试样表面局部的弧斑将出现连续放电，使膜层表面出现烧蚀现象，此时进入击穿放电阶段。这一阶段是微弧氧化处理中应该避免的阶段。通常对于镁合金，处理电压不宜超过 450V。

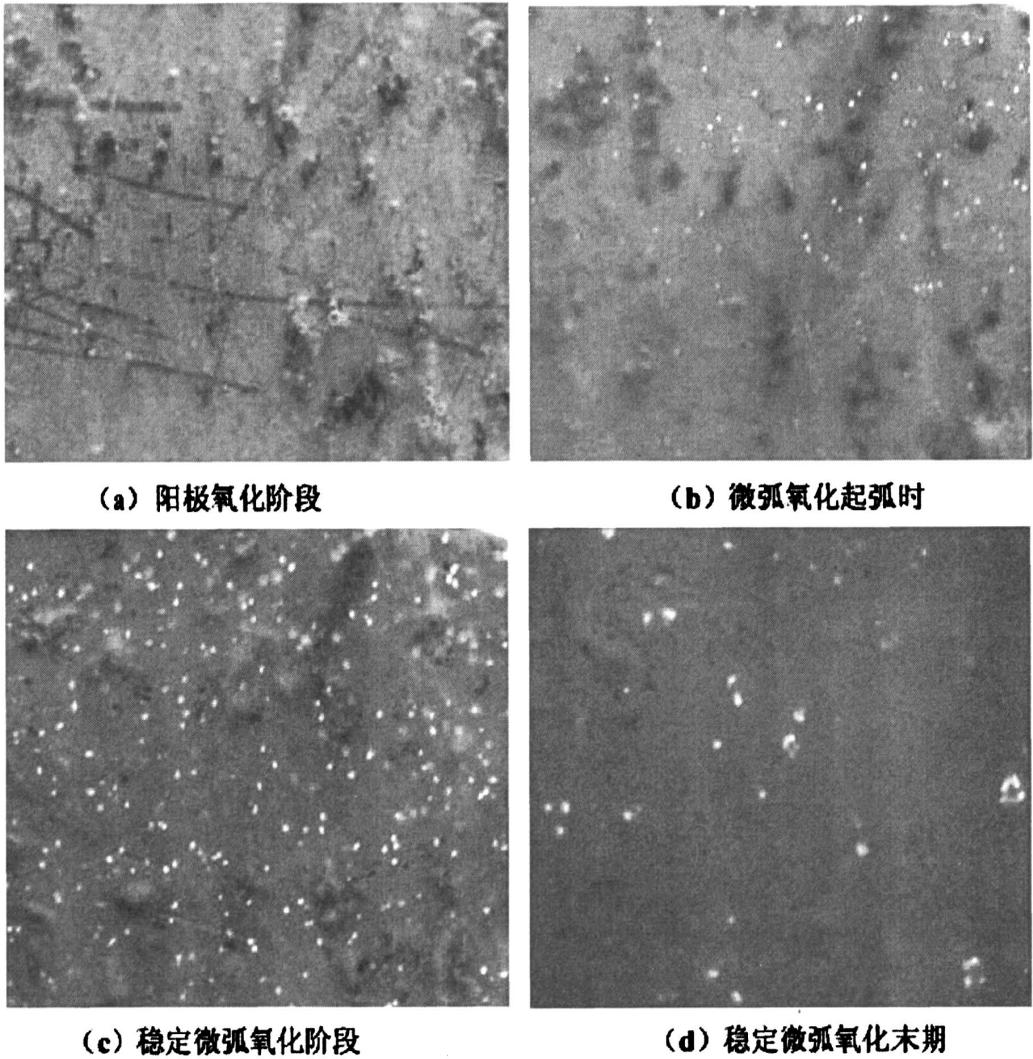


图 2.4 微弧氧化现象

2.2 微弧氧化溶液体系

2.2.1 硅酸盐溶液体系

表 2.2 硅酸盐溶液体系 (MS) 的主要成分

成分	Na_2SiO_3	钝化剂	pH 值调节剂	稳定剂
浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	45	2	5	3

硅酸盐溶液对于镁合金来说,是最容易起弧成膜的溶液体系,无论是变形镁合金还是压铸镁合金都是容易钝化成膜的溶液。在本试验中,对 AZ91D 压铸镁合金微弧氧化处理时,采用较成熟的硅酸盐溶液体系,其主要成分见表 2.2。在硅酸盐溶液中微弧氧化处理的试样编号均冠以字母“MS”。

2.2.2 铝酸盐溶液体系

选择较为成熟的镁合金微弧氧化处理的铝酸盐溶液,对 AZ91D 压铸镁合金进行微弧氧化处理,其主要成分见表 2.3。在铝酸盐溶液中微弧氧化处理的试样编号均冠以字母“MA”。

表 2.3 铝酸盐溶液体系 (MA) 主要成分

成分	NaAlO ₂	钝化剂	pH 值调节剂	稳定剂
浓度/g·L ⁻¹	30	5	10	5

2.2.3 锆盐溶液体系

由于镁合金及其氧化膜在耐腐蚀性方面存在的潜在问题,因此尝试在溶液中加入锆盐作为抗蚀添加剂,以期锆元素在微弧氧化处理中进入膜层,从而改善镁合金微弧氧化膜层的性能。

将锆盐作为抗蚀添加剂,主要依据以下两方面的考虑:

首先,锆最值得注意的性质之一是抗腐蚀性,特别是能耐盐酸和硫酸腐蚀,而且不溶于氢氟酸和王水。在这方面,锆甚至超过铌和钛这些抗腐蚀性很强的金属。如果把不锈钢浸在 5% 的盐酸中浸泡一年,它的厚度损失为 2.6mm;在同样条件下钛的损失约为 1mm;而锆的损失仅为 0.001mm。锆的耐碱性能更是出类拔萃,在这方面它超过了钽。由于锆有惊人的抗腐蚀性能,它在神经外科这个极其敏感的医学领域中已获得了用武之地。锆合金是良好的手术器械材料,有时在进行脑外科手术中用锆丝进行缝合。此外,锆还经常被用作耐腐蚀的容器和管道。

其次,微弧氧化膜层的物相组成大部分是金属氧化物。氧化锆具有高硬度,高强度,高韧性,极高的耐磨性及耐化学腐蚀性等等优良的物化性能,氧化锆已经在陶瓷、耐火材料、机械、电子、光学、航空航天、生物、化学等等各种领域获得广泛的应用。以此可以推断,一旦锆元素通过微弧氧化反应进入膜层,将很可能以其氧化物的形式存在于膜层中,并将提高膜层的性能。

在探索锆盐溶液体系过程中,主要存在两个障碍:第一,大部分的锆盐不溶解于水。不溶解于水,就不能形成锆盐的水溶液,在微弧氧化处理时锆元素就无法进入膜层。第二,如果能够形成锆盐的水溶液,该溶液是否能够使镁合金表面形成钝化膜,以保证微弧氧化顺利起弧。

表 2.4 铅盐微弧氧化溶液体系添加剂的选择及试验现象

序号	溶液配方及浓度/g.L ⁻¹	溶液状况	起弧状况	膜层表面状况
1	铅盐: 20; 助溶剂: 2	铅盐部分溶解, 溶液 有白色沉淀。	不起弧	试样表面“长毛” ^①
2	铅盐: 20; 助溶剂: 3	铅盐部分溶解, 溶液 有白色沉淀。	不起弧	试样表面“长毛”
3	铅盐: 20; 助溶剂: 4	铅盐全部溶解, 溶液 无色透明。	不起弧	试样表面“长毛”
4	铅盐: 20; 助溶剂: 4; 钝化剂 (I): 5	铅盐全部溶解, 溶液 无色透明。	不起弧	试样表面“长毛”
5	铅盐: 20; 助溶剂: 4; 钝化剂 (I): 8	铅盐全部溶解, 溶液 无色透明。	电压超过 250V 后起弧	电压低于 250V 时, 试 样表面“长毛”
6	铅盐: 20; 助溶剂: 4; 钝化剂 (I): 10	铅盐全部溶解, 溶液 无色透明。	电压超过 200V 后起弧	电压低于 200V 时, 试 样表面“长毛”
7	铅盐: 20; 助溶剂: 4; 钝化剂 (I): 10 ; 钝化剂 (II): 5	铅盐全部溶解, 溶液 无色透明。	电压超过 150V 后起弧	电压低于 150V 时, 试 样表面“长毛”
8	铅盐: 20; 助溶剂: 4; 钝化剂 (I): 10; 钝化剂 (II): 8	铅盐全部溶解, 溶液 无色透明。	正常起弧	电压高于 300V 后, 试 样表面“击穿放电” ^②
9	铅盐: 20; 助溶剂: 4; 钝化剂 (I): 8; 钝化剂 (II): 6	铅盐全部溶解, 溶液 无色透明。	正常起弧	电压高于 350V 后, 试 样表面“击穿打弧”
10	铅盐: 20; 助溶剂: 4; 钝化剂 (I): 5; 钝化剂 (II): 4	铅盐全部溶解, 溶液 无色透明。	正常起弧	电压高于 330V 后, 试 样表面“击穿打弧”, 局 部有白色凸起及花纹
11	铅盐: 15; 助溶剂: 4; 钝化剂 (I): 8; 钝化剂 (II): 6	铅盐全部溶解, 溶液 无色透明。	正常起弧	电压越高, 膜层越厚, 颜色越白。

注: ① “长毛”为微弧氧化时, 试样表面腐蚀, 形成类似绒絮的腐蚀产物。

② “击穿放电”为微弧氧化时, 试样局部在较高电压下出现的连续火花放电烧蚀的现象, “击穿放电”后膜层形成疏松凸起的氧化产物, 会破坏膜层的完整性。

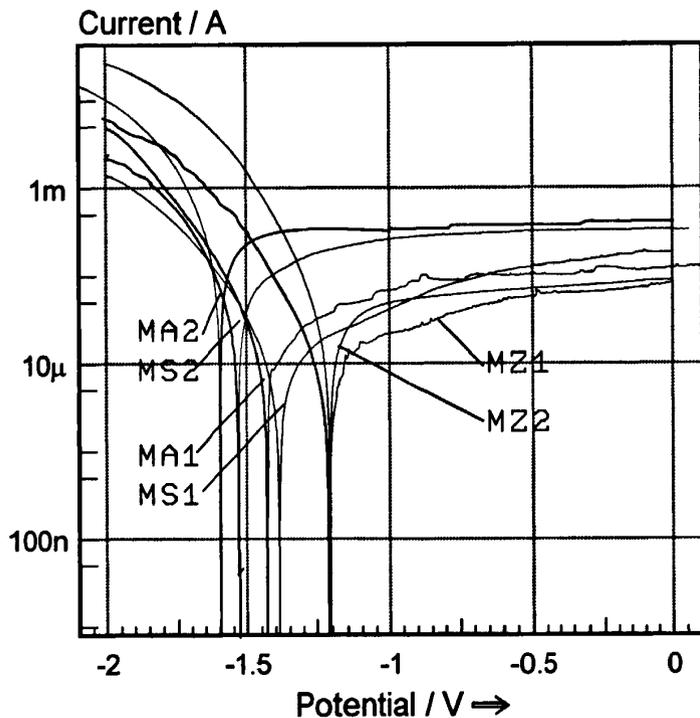
针对上述的两个障碍,采取了添加助溶剂和钝化剂的方法开发出锆盐微弧氧化溶液。添加助溶剂的目的是为了解决第一个障碍,使锆盐能完全溶解于水中。具体方法是将一定量的锆盐置于水中,逐步加入可以与锆盐发生化学反应并生成水溶液的助溶剂,直至锆盐溶液全部溶解。单纯添加助溶剂虽然能使锆盐溶解于水,但是在该溶液中镁合金无法正常起弧,在施加处理电压后,镁合金表面形成絮状腐蚀产物,将腐蚀产物去除后,发现镁合金表面已经发生明显腐蚀,局部还形成较深的蚀坑。这说明此时的溶液不能在处理过程中使镁合金表面形成钝化,因此还需要添加合适的钝化剂以解决第二个障碍。添加一种钝化剂的效果并不明显,因而选择了两种钝化剂。试验中还调整了添加剂与锆盐的浓度配比,添加剂的选择及试验现象见表 2.4。按照 11 号配方可制备表面质量良好的微弧氧化膜层。锆盐溶液成分为 11 号配方,即锆盐: $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 助溶剂: $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 钝化剂 (I): $8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 钝化剂 (II): $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 在锆盐溶液中微弧氧化处理的试样编号均冠以字母“MZ”。

2.3 溶液的老化失效分析

硅酸盐体系溶液是镁合金微弧氧化溶液中最佳的体系之一。由于在该溶液中起弧容易(对工件的前处理要求不高)、处理过程中弧光均匀、形成的微弧氧化膜层表面光滑细腻,该溶液通常作为镁合金微弧氧化处理的经典溶液配方。但是该溶液也存在显著的缺陷——溶液寿命短。通常状况下,该溶液的寿命在 7 天左右,常用的铝酸盐体系溶液的寿命也不过 10 天左右,通过添加补充溶剂或电化学活化等方法对其进行再生,其使用寿命也不超过 1 个月。当溶液失效后,处理时常常出现不能起弧、试样表面“长毛”或出现蚀坑、处理电流剧增等现象。因此,这些溶液在规模化生产时会出现产品质量稳定性及失效溶液排放等问题。在对锆盐溶液的试验中,发现此溶液在使用 6 个多月后,制备的镁合金微弧氧化试样与配制初始时制备的试样并无明显差异。

为了分析溶液的老化失效,采用电化学方法测量镁合金打磨样在新配制溶液和失效后溶液的极化曲线,如图 2.5 所示。将镁合金打磨样暴露出 1cm^2 面积的区域,在硅酸盐体系、铝酸盐体系以及锆盐体系的新配制溶液和经过试样微弧氧化处理或已经失效的溶液中测量极化曲线。电化学测量采用三电极体系:将镁合金打磨样作为研究电极,铂片作为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极。用开路方式测量,测量参数为:交流信号振

幅, 5mV; 频率, 1000Hz; 扫描速率 $V=2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; 交流信号振幅 10mV。



1—表示各种新配制的溶液; 2—表示已失效或经过长时间使用的溶液

图 2.5 试样在不同溶液中的极化曲线

试验表明镁合金打磨样在这三种新配制的溶液中, 从阴极曲线部分到阳极曲线部分, 从较负的电位向较正的电位整个电位范围内, 镁合金和铂片上没有明显反应发生, 测量完毕后观察镁合金表面均未出现点蚀现象, 并且光亮如初。而且阳极极化率大于阴极极化率, 在阳极区出现强烈的钝化现象。试样在硅酸盐体系溶液中的极化曲线, 其阳极曲线最低, 阳极电流小于 $10\mu\text{A}$ 。

对使用失效后的硅酸盐体系溶液、铝酸盐体系溶液以及在使用 6 个月后的铅盐体系溶液进行电化学测量后, 试验表明: 对前两者已经失效的溶液, 与在新配制溶液中测得的极化曲线相比, 其极化曲线发生了显著地变化——腐蚀电位向负方向移动; 腐蚀电流以及阴极曲线区和阳极曲线区的电流明显增大。尤其将试样置于失效的铝酸盐溶液中, 在试样和铂片表面立即产生大量细小气泡, 试样表面还有气体析出, 试样在测量过程中由光亮的金属色泽变为乌黑色。这说明镁合金在这种失效的溶液中发生腐蚀。相反, 在使用 6 个月后的铅盐体系溶液中, 极化曲线未发现显著变化, 而且没有出现点蚀现象。从溶液的实际使用情况和电化学测量结果均表明该溶液仍处于良好状态。

失效的溶液对于镁合金而言已成为腐蚀介质，当通电进行微弧氧化时，失效的溶液不仅没有起到对镁合金进行钝化成膜的作用，相反还在加速镁合金表面的腐蚀。因此，在失效溶液中进行微弧氧化时会出现处理电流增大、试样表面腐蚀以及不起弧等现象。

2.4 膜层生长及表面状态的影响因素

2.4.1 电压与电流

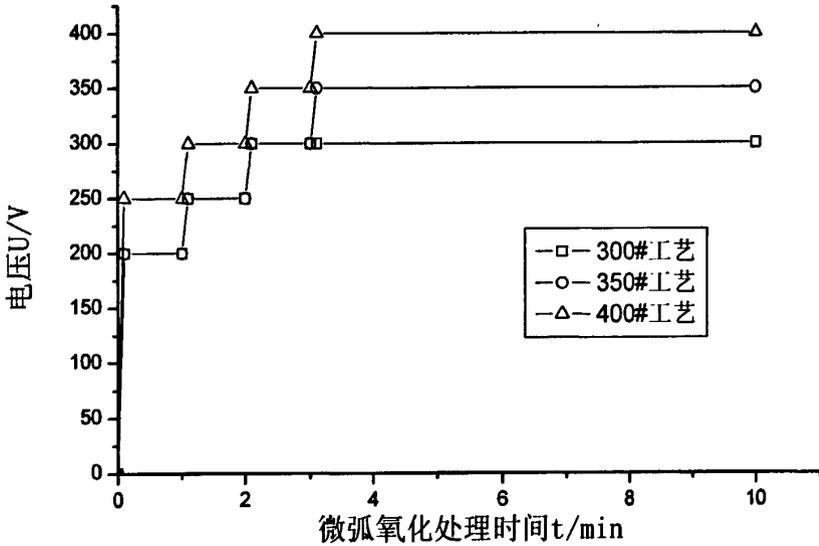


图 2.6 三种恒电压微弧氧化处理工艺

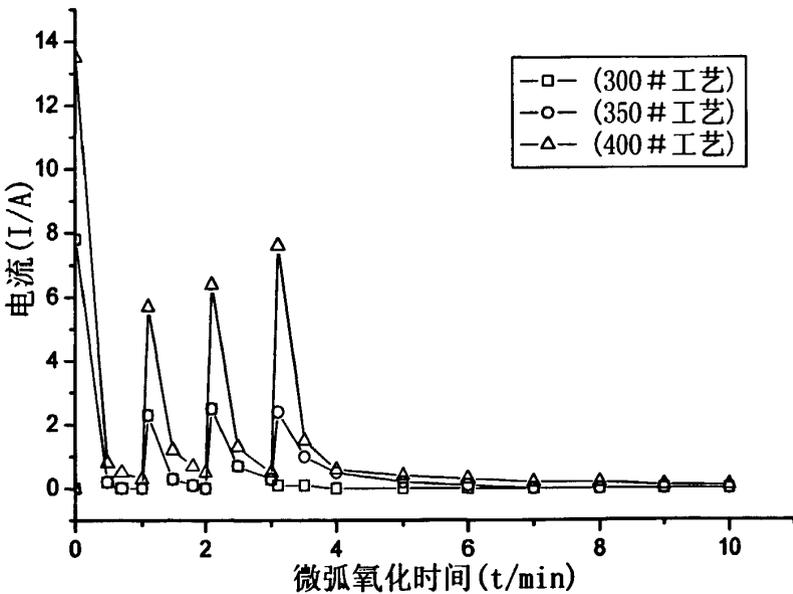


图 2.7 恒电压条件下电流随时间的变化规律

由于压铸镁合金的表面状态，如压铸表面的各种缺陷（氧化皮、流痕、斑点）、表

面粗糙度等对微弧氧化处理电流产生较大的干扰。在试验研究中,需要考察 AZ91D 压铸镁合金表面状态对其微弧氧化膜层的影响,因此在制备镁合金微弧氧化试样时,采取恒定电压的控制方式,减少处理电流的影响。将微弧氧化处理电压值分别设定为 300V、350V 以及 400V,按照图 2.6 工艺参数进行微弧氧化处理。(工艺编号采用“恒定电压值”+“#”表示,若在工艺编号末再加“'”则表示试样微弧氧化前未经打磨。)在压铸镁合金微弧氧化工艺中,为了防止电压骤升时膜层局部产生连续击穿放电,三种恒电压工艺中,电压的升高均采用阶梯升压方式。微弧氧化处理时间为 10min。

在恒电压微弧氧化过程中,试样在锆盐体系溶液的处理电流随时间变化规律如图 2.7 所示。由图可见,每次处理电压升高,都对应电流的增大。电流的变化出现“尖峰”,电流急剧升高后,经过一段时间又出现下降。在三种恒电压工艺中,电压越高,对应的电流“尖峰”越高。对于一条工艺,除了通电后首次施加电压外,随着电压值的逐渐阶梯式的增加,对应的电流“尖峰”越高,说明电压越高升高电压时对应的电流增大越显著,而且电流增大后降低所需的时间越长。这是由于在电压增加前,试样表面已经生长出一定厚度的膜层,要在一定膜厚的镁合金表面创造微区弧光放电的条件,必须对其施加更高的电压和能量,这导致电流逐级增加。

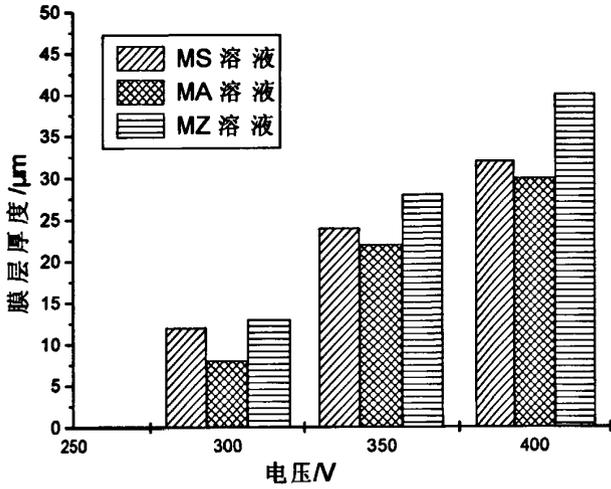
2.4.2 溶液对膜层的影响

(1) 溶液对膜层生长的影响

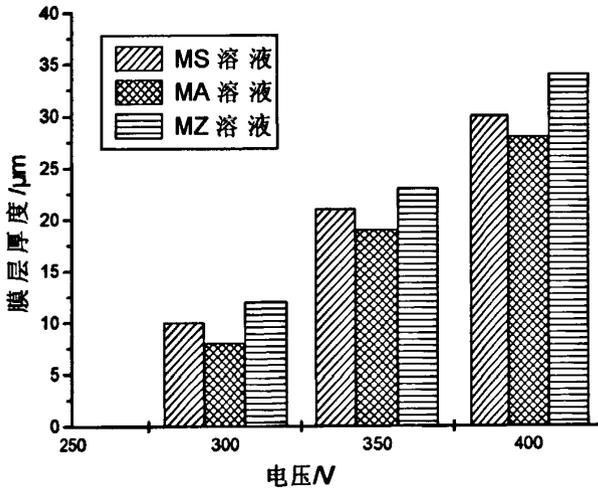
图 2.8 为不同溶液中膜层厚度与处理电压的关系。镁合金原始裸样按照图 2.6 所示的恒电压处理工艺进行微弧氧化,可得到如图 2.8 (a) 所示的膜层厚度与处理电压的关系。其中电源脉冲频率为 600Hz,占空比为 15%。对于硅酸盐体系、铝酸盐体系以及锆盐体系三种溶液处理的镁合金微弧氧化膜层,其厚度都随着处理电压的升高而增加。在相同的处理电压下,铝酸盐体系(MA)溶液处理的膜层厚度相对较薄,硅酸盐体系(MS)溶液处理的膜层厚度较硅酸盐体系的膜层略厚,锆盐体系(MZ)溶液处理的膜层厚度相对较厚。这种膜层厚度上的差异,随着处理电压的增加越来越显著。在恒压 400V 时,10min 内锆盐体系处理膜层的平均生长速率可达 $4\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$,这对于微弧氧化处理的膜层来说,生长速率是比较快的。

镁合金打磨样按照图 2.6 所示的恒电压工艺进行微弧氧化处理,可得到如图 2.8 (b) 所示的膜层厚度与处理电压的关系。该图的变化规律与图 2.8 (a) 相似,但总体上每个

试样的厚度都较图 2.8 (a) 试样的有所减少。此现象说明镁合金压铸表面的原始氧化皮、压铸流痕、斑点等缺陷对微弧氧化膜层的生长有影响。原始的缺陷夹杂到膜层中可能导致膜层疏松，在膜层厚度测量时，使测量厚度值较大。对比图 2.8 (a) 与 (b)，其中 MA 溶液制备的试样对这一现象最敏感，当试样表面打磨后，在各电压下制备的膜层厚度都有所减少。



(a) 原始裸样



(b) 打磨样

图 2.8 不同溶液中膜层厚度与处理电压的关系

(2) 溶液对膜层表面色泽及粗糙度的影响

按照恒电压 400# 工艺，在不同溶液中制备的试样表面色泽存在明显区别。在硅酸盐体系溶液中制备膜层色泽呈米色，其表面分布较量灰黑色的压铸流痕；在铝酸盐体系溶液中制备膜层色泽呈灰色，表面存在较多灰黑色压铸流痕。在铅盐体系溶液中制备膜

层色泽呈亮白色，表面压铸流痕不明显。

图 2.9 为不同溶液中膜层的表面粗糙度与处理电压的关系。由于微弧氧化膜层的表面粗糙度与基体材料表面的原始粗糙度有关，为了减少压铸镁合金表面原始粗糙度对测量结果的影响，在试验中采用的试样均为打磨样。在三种溶液中制备膜层的表面粗糙度均随处理电压的升高而增加，硅酸盐体系溶液制备膜层的粗糙度最小，锆盐体系溶液制备膜层的居中，铝酸盐体系溶液制备膜层的最大。可见 MS 系列试样较同等条件下 MZ 系列试样的膜层厚度略薄，但膜层表面粗糙度小，外表光滑；同等条件下 MA 系列试样，膜层最薄且表面较粗糙，这种溶液制备的试样在膜层生长速度和表面质量方面都不理想。

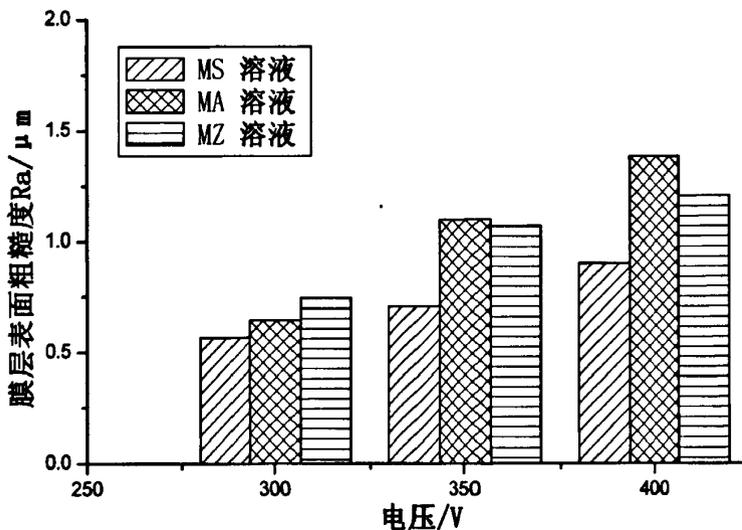


图 2.9 不同溶液中膜层的表面粗糙度与处理电压的关系

2.4.3 脉冲频率对膜层的影响

从总体上，电源的脉冲频率对膜层生长影响不明显。在 MS、MA 及 MZ 体系溶液中，以恒定电压 400V 和电流密度基本相同的条件下，通过调整微弧氧化处理时间，用四种不同频率获得膜层厚度为 30μm 左右的试样，测得的膜层表面粗糙度值 (Ra) 如图 2.10 所示。

由于频率越小，脉冲宽度越大。脉冲能量与脉冲宽度、峰值电流近似成正比关系，峰值电流或脉冲宽度增加，放电点脉冲能量输入增加，使放电凹坑相应增大，同时熔融氧化物和表面重熔点的面积增大，随着脉冲放电周期地进行，熔融氧化物、放电凹坑与重熔点相互叠加，使表面粗糙度增加。所以，高频下膜层孔径小且分布均匀，整个表面

比较平整致密；低频下微孔孔隙大而深，表面粗糙度大。在制备试样过程中发现，脉冲频率越高，获得相同厚度的膜层时所需的处理时间越长，故脉冲频率选为 600Hz。

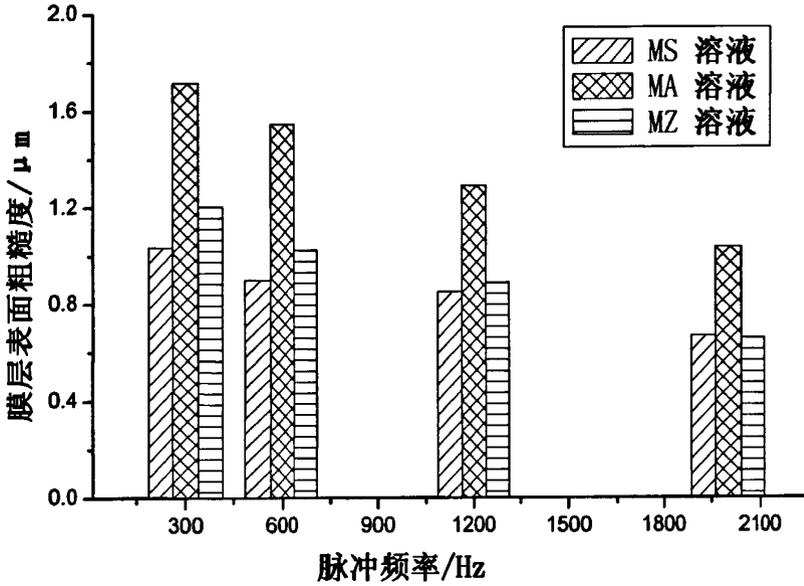


图 2.10 不同溶液中膜层表面粗糙度随脉冲频率的变化 (400#工艺)

2.4.4 占空比对膜层的影响

微弧氧化采用 400# 工艺处理，电源脉冲频率为 600Hz 时，随着占空比的增大，三种溶液制备的膜层厚度随占空比的变化如图 2.11 所示。膜层厚度随占空比的增加，呈先增大后减小的趋势。MA 系列膜层当占空比有 15% 增加 25% 到时，其膜层厚度的增幅明显。

占空比是在一个脉冲周期内，电流的导通时间与整个周期长度的比值。在电流导通期间，施加于试样的高压击穿膜层产生微区弧光放电，并在弧光放电处生成熔融的氧化物；在电流关断期间，熔融的氧化物凝固，覆盖弧光放电区。改变占空比的大小，即改变了一个脉冲周期内，电源的导通时间与关断时间的比例。占空比越小，表明了在一个脉冲周期内导通时间越短，相反占空比越大，表明在一个脉冲周期内导通时间越长。

按 400# 恒压工艺及其他条件不变的前提下处理试样，当占空比较小时，导通时间就短，膜层被击穿产生微区弧光放电的区域较少，生成熔融的氧化物也较少，所以膜层增厚较慢。随着占空比的增大，电源导通时间也变长，弧光放电区域增加，生成熔融的氧化物增多，所以生成的膜层较厚。但当占空比过大时，膜层微区弧光放电时间较长，容易在该区域形成连续击穿放电。由于连续的击穿放电时作用于膜层微区能量很大，生

成微区的熔融氧化物还未凝固、覆盖于膜层表面，就连续被击穿，形成疏松的氧化物甚至从膜层表面脱离，这对膜层的生长极为不利，所以生成膜层厚度会降低。

对不同占空比下膜层表面粗糙度测量，得出占空比与膜层表面粗糙度关系曲线如图 2.12 所示。随着占空比的增大，膜层表面粗糙度呈上升趋势。尤其当占空比为 25% 和 35% 时，膜层表面粗糙度大幅增加，降低膜层表面质量。这与占空比过大时，膜层微区形成连续击穿放电有关。膜层连续被击穿生成疏松的氧化物，在膜层表面易形成较大的颗粒堆积，所以导致膜层粗糙度大。当占空比过大时进行微弧氧化处理，用肉眼即可观察到在试样局部区域发生强烈的连续弧光放电，使表面出现膜层脱落及烧损现象。

因此，为了使膜层以一定生长速度增厚，又保证膜层具有较好的表面质量，占空比不易设定过大，一般 15% 较为适宜。

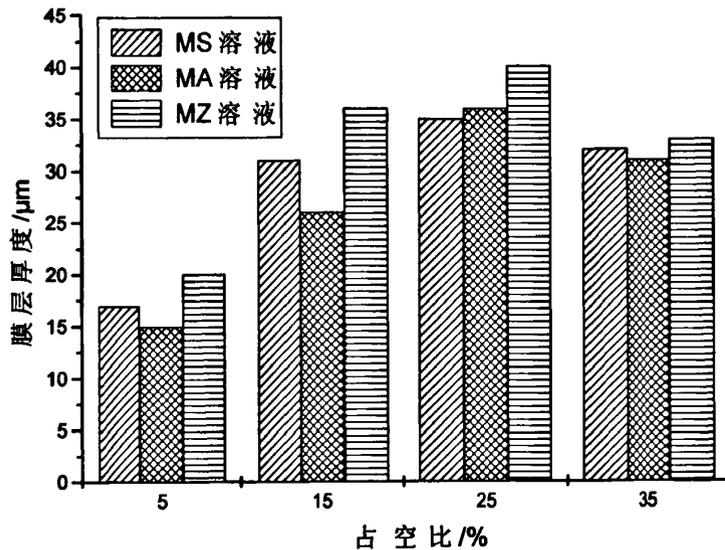


图 2.11 不同溶液中膜层厚度随占空比的变化 (400#工艺)

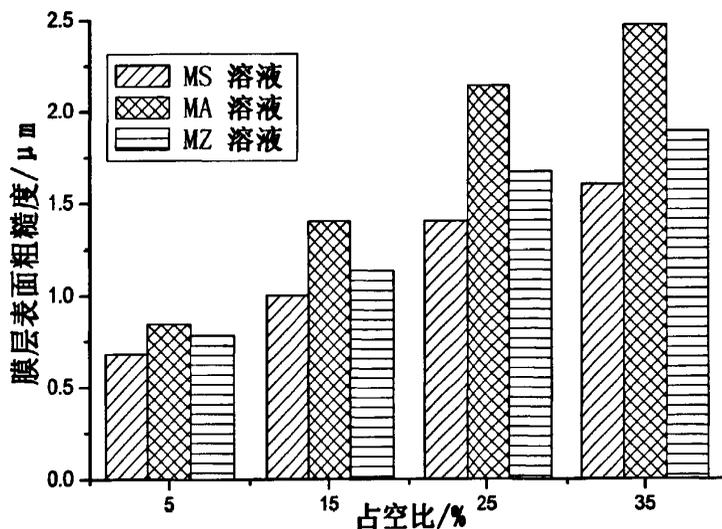


图 2.12 不同溶液中膜层的表面粗糙度随占空比的变化 (400#工艺)

2.5 本章小结

本章主要研究了镁合金微弧氧化处理的锆盐体系溶液配方,对硅酸盐体系、铝酸盐体系及锆盐体系的老化失效及衰变进行了分析,得出锆盐体系溶液为使用寿命较长的溶液。比较了相同电参数条件下三种溶液制备膜层生长厚度、表面粗糙度,以及电源脉冲频率、占空比对三种溶液制备膜层生长厚度、表面粗糙度的影响。

第三章 腐蚀试验与分析

镁及其合金的化学性质活泼, 容易发生腐蚀, 在许多介质中都具有很负的自腐蚀电位 E_{corr} 。在腐蚀过程中常常以析氢去极化为主要的阴极反应, 阳极反应时阳极溶解过程会出现“阳极析氢”。要使镁合金能够广泛应用, 腐蚀始终是一个关键问题。本章主要通过浸泡腐蚀试验、盐雾腐蚀试验以及电化学极化曲线测试及交流阻抗图谱测试对 AZ91D 压铸镁合金微弧氧化后的耐蚀性进行测试、评价, 并对其交流阻抗图谱进行等效电路拟合, 建立腐蚀物理模型, 探索其腐蚀机理。

3.1 铜离子浸泡腐蚀试验

3.1.1 铜离子浸泡腐蚀试验条件

为了对镁合金微弧氧化试样的耐蚀性进行快速评价, 试验采用 ASTM B368-1997(2003)铜加速的醋酸腐蚀喷雾试验 (CASS 试验) 标准中的腐蚀溶液, 进行铜离子加速浸泡腐蚀试验。试验采用去离子水配制铜离子溶液, 在室温条件下对试样全浸泡。

表 3.1 铜离子加速浸泡腐蚀 48h 后试样表面宏观照片

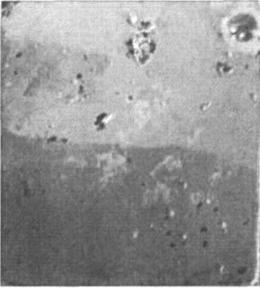
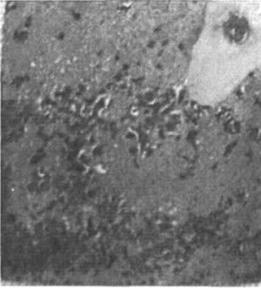
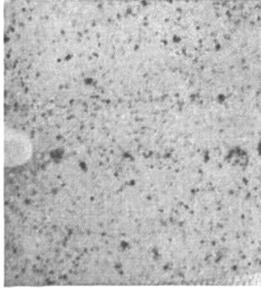
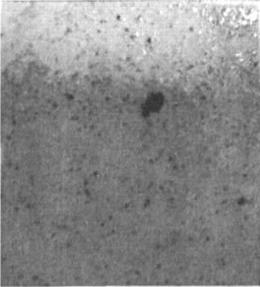
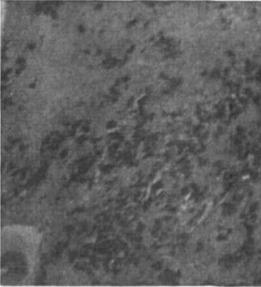
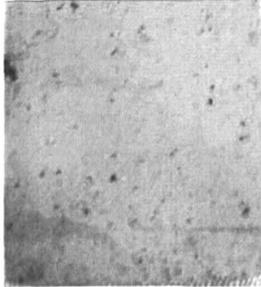
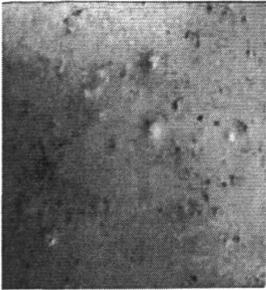
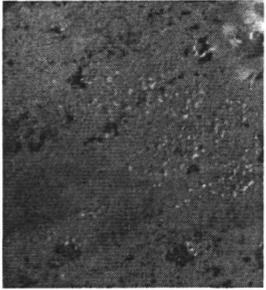
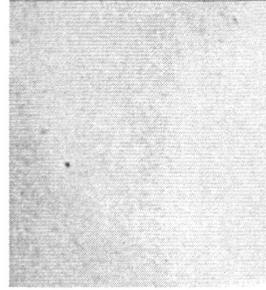
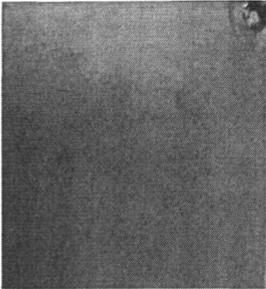
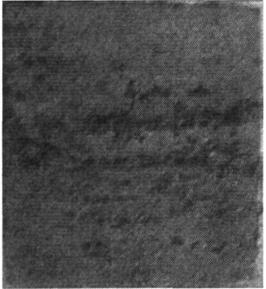
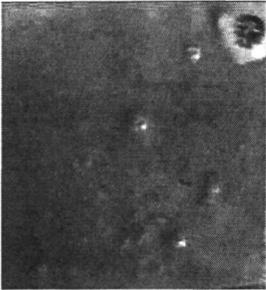
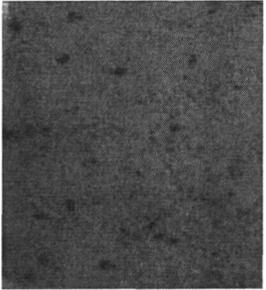
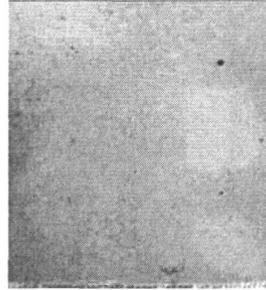
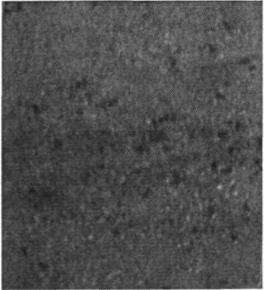
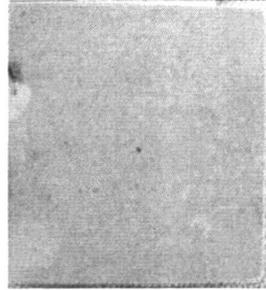
工艺编号	MS 溶液	MA 溶液	MZ 溶液
300#			
300#			

表 3.1 铜离子加速浸泡腐蚀 48h 后试样表面宏观照片(续表)

工艺编号	MS 溶液	MA 溶液	MZ 溶液
350#'			
350#			
400#'			
400#			
原始裸样		打磨样	

浸泡试验条件为:

- (1) 溶液浓度: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $1\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; NaCl : 5% (质量百分比);
- (2) 环境温度: 室温;
- (3) 试样表面积与溶液体积比: 7:1 (dm^2/L);
- (4) 腐蚀过程溶液静置。

3.1.2 铜离子浸泡腐蚀试验结果

试样表面除电极连接处进行涂胶封闭外, 其他部分全部浸入溶液。经 48h 试验后, 各种条件下制备的试样表面宏观照片如表 3.1 所示。

从试验后试样的宏观照片上可以观察到, 在硅酸盐体系 (MS)、铝酸盐体系 (MA) 和锆盐体系 (MZ) 三中微弧氧化溶液中处理的试样, 经铜离子溶液浸泡后, 其表面发生了不同程度的腐蚀。在试样表面可以用肉眼观察到点蚀、剥蚀等腐蚀现象。随着微弧氧化处理电压由 300V 提高到 350V 以及 400V, 微弧氧化膜层厚度增加, 对腐蚀介质的阻挡能力逐渐增强, 腐蚀程度有所缓解。尤其对于锆盐体系溶液 (MZ), 在 400V 处理的试样较 300V 处理的试样, 腐蚀的表面状况有明显改善。按照 400# 工艺处理的试样浸泡后, 表面几乎观察不到腐蚀现象。

对三种溶液及各处理工艺进行比较, 可以发现在微弧氧化处理前是否对试样进行打磨对其耐蚀性有明显的影响。试样浸泡后的宏观照片上, 都反映出微弧氧化前对试样打磨抛光, 对其处理后的耐蚀性有明显提高。这与压铸镁合金表面的原始氧化皮及缺陷有关, 在微弧氧化处理前如果不将其清除, 在微弧氧化处理时很有可能会掺杂或残留到微弧氧化膜层中, 从而降低膜层的耐蚀性。

这种现象在原始样中也可以观察到, 将原始裸样打磨后进行浸泡, 其表面的腐蚀也较未打磨的有所缓解。由此可见, 压铸镁合金的原始表面的存在对其耐蚀性是不利的。

比较在三种溶液中制备的试样经过浸泡后, 铝酸盐体系 (MA) 溶液制备的试样表面腐蚀严重。微弧氧化电压为 300V 处理的试样, 表面出现大面积的剥蚀, 及大量的腐蚀产物堆积现象。硅酸盐体系和锆盐体系溶液制备的试样浸泡后, 腐蚀以局部的点蚀为主, 并随微弧氧化处理电压的提高, 试样表面的蚀点也随之减少。

3.2 NaCl 中性盐雾腐蚀

3.2.1 NaCl 中性盐雾试验条件

NaCl 中性盐雾试验依照国家标准 GB/T 10125-1997《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》进行。试验所用试剂采用化学纯的试剂。将 NaCl 溶于电导率小于 $20\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的去离子水中,其浓度为 $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在 25°C 时,溶液密度为 $1.03\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。喷雾溶液的 pH 值调至 6.8。

盐雾试验采用 YWX/Q 型盐雾试验箱进行。盐雾箱工作室尺寸为 $550\text{mm}\times 900\text{mm}\times 600\text{mm}$ (D×W×H),盐雾箱的容积大于 0.2m^3 ,达到国标标准要求。盐雾装置包括喷雾气源、喷雾室和盐水存贮槽。箱内放置有两个盐雾收集器,一个靠近喷嘴,另一个远离喷嘴。收集器用玻璃等惰性材料制成漏斗形状,直径为 10cm ,收集面积为 80cm^2 。

AZ91D 压铸镁合金微弧氧化处理试样尺寸为 $25\text{mm}\times 25\text{mm}\times 3\text{mm}$,试样标记处用环氧树脂封闭。试样放置在盐雾箱内且被试面朝上,让盐雾自由沉降在试样表面,试样表面不受到盐雾的直接喷射。在盐雾箱中试样表面与垂直方向成 20° 。试样放置在箱内的不同水平面上,既不接触箱体,也不互相接触。试样之间的距离不影响盐雾自由降落试样表面上,试样上的液滴也不落在其它试样上。试样支架为 PVC 塑料。

盐雾试验条件为:

- (1) 盐雾箱内温度: $35\pm 2^\circ\text{C}$;
- (2) 盐雾沉降速度: $2\text{ml}/80\text{cm}^2\cdot\text{h}$;
- (3) 氯化钠溶液浓度: $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;
- (4) 喷雾方式: 周期式, 喷雾 $30''$, 停喷 $10''$ 。

3.2.2 NaCl 中性盐雾试验结果

在盐雾试验箱中盐雾均匀的沉降在试样表面,经 NaCl 中性盐雾腐蚀后试样的表面宏观照片见表 3.2。经过 216h 试验后,在 300# 工艺和 350# 工艺处理的大部分试样表面出现黑色的蚀点,随着腐蚀时间的延长,腐蚀点数逐渐增多,腐蚀点的尺寸也逐渐变大,同时在其周围有浅灰色的腐蚀产物形成许多个大小不等的突起。当除去这些试样表面的腐蚀产物,会发现已经有较深的腐蚀坑。而且腐蚀产物的尺寸越大,腐蚀坑越深。在 400# 工艺处理的试样中,在 MA 体系溶液中制备的试样,经过 264h 盐雾腐蚀后表

面出现大量黑色蚀点；在 MS 体系溶液中制备的试样，经过 264h 盐雾腐蚀后表面出现黑色蚀点；在 MZ 体系溶液中制备的试样，经过 384h 盐雾腐蚀后表面出现灰色斑点，无点蚀，表明 MZ400 试样可耐盐雾腐蚀达 384h。

MZ 体系制备试样的盐雾腐蚀后照片中，MZ300'、MZ300、MZ350'、MZ350 试样表面有明显的点蚀现象，而 MZ400' 和 MZ400 试样则在更长的腐蚀时间内没有出现点蚀，只有灰色斑点。由此可以推断，这些试样随着微弧氧化处理电压的提高，膜层厚度增加，试样在盐雾中的腐蚀由局部腐蚀（点蚀）转变为均匀腐蚀。这种腐蚀行为的转变应该与膜层的结构、性能有关。

表 3.2 经 NaCl 中性盐雾腐蚀后试样的表面宏观照片

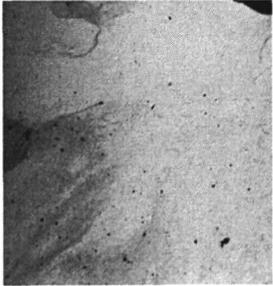
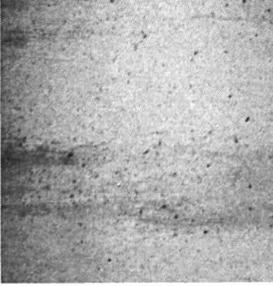
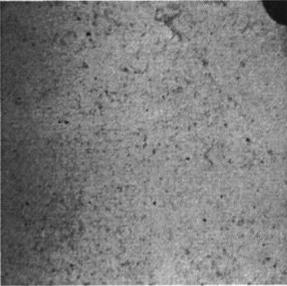
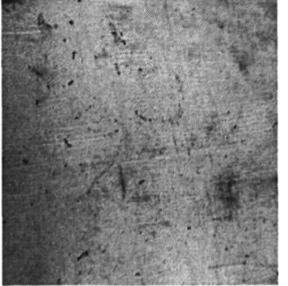
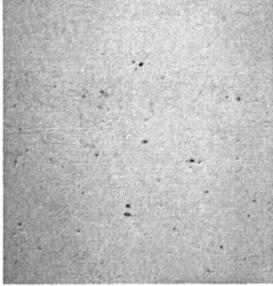
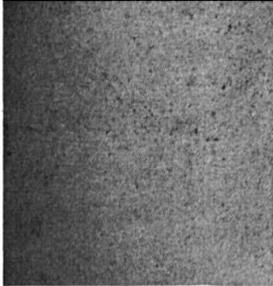
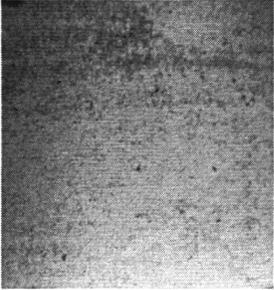
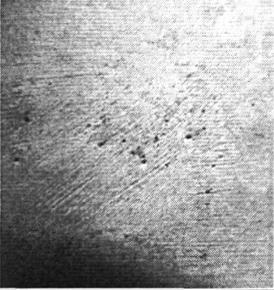
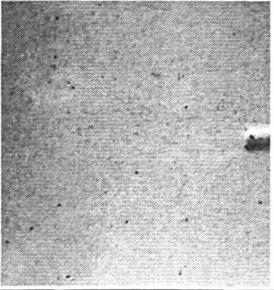
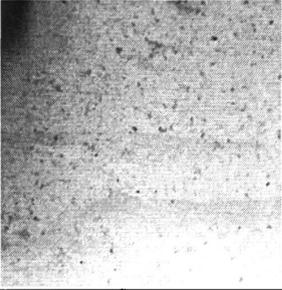
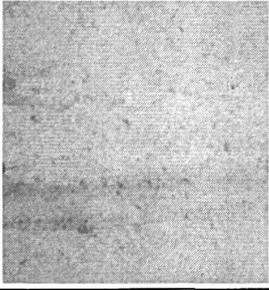
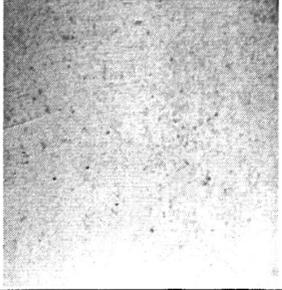
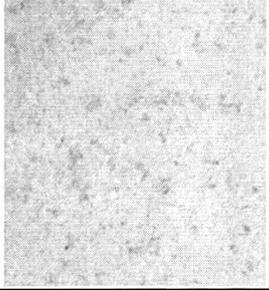
工艺编号	MS 体系溶液	MA 体系溶液	MZ 体系溶液
	盐雾腐蚀 216h	盐雾腐蚀 216h	盐雾腐蚀 216h
300#			
	盐雾腐蚀 216h	盐雾腐蚀 216h	盐雾腐蚀 216h
300#			
	盐雾腐蚀 216h	盐雾腐蚀 216h	盐雾腐蚀 216h
350#			

表 3.2 经 NaCl 中性盐雾腐蚀后试样的表面宏观照片 (续表)

工艺编号	MS 体系溶液 盐雾腐蚀 216h	MA 体系溶液 盐雾腐蚀 216h	MZ 体系溶液 盐雾腐蚀 216h
350#			
400#	盐雾腐蚀 264h 	盐雾腐蚀 264h 	盐雾腐蚀 384h 
	盐雾腐蚀 264h 	盐雾腐蚀 264h 	盐雾腐蚀 384h 

上述结果与变形镁合金 MB5 微弧氧化试样的盐雾腐蚀研究结果有着显著差异。变形镁合金 MB5 微弧氧化试样经过盐雾腐蚀 96h 后，表面出现较为严重的点蚀现象：蚀点布满试样表面，蚀点腐蚀堆积大量腐蚀产物，将腐蚀产物去除后，发现蚀点处已形成较大的蚀坑，并穿透膜层，使基体发生严重腐蚀，如图 3.1。

由此可见，AZ91D 压铸镁合金微弧氧化处理后试样的耐蚀性显著高于变形镁合金 MB5。变形镁合金 MB5 微弧氧化试样耐盐雾腐蚀性较差的原因可能为：第一，MB5 镁合金基体材料本身耐蚀性差，基体易于介质发生腐蚀反应；第二，变形镁合金表层组织不及压铸镁合金的质量好。在后者的表层组织存在强化层，这对镁合金基体和微弧氧化膜层的抗腐蚀能力都是有益的；第三，变形镁合金 MB5 微弧氧化膜层较 AZ91D 压铸镁合金微弧氧化膜层的致密性差，使腐蚀介质溶液渗入膜层，并与基体发生腐蚀反应。

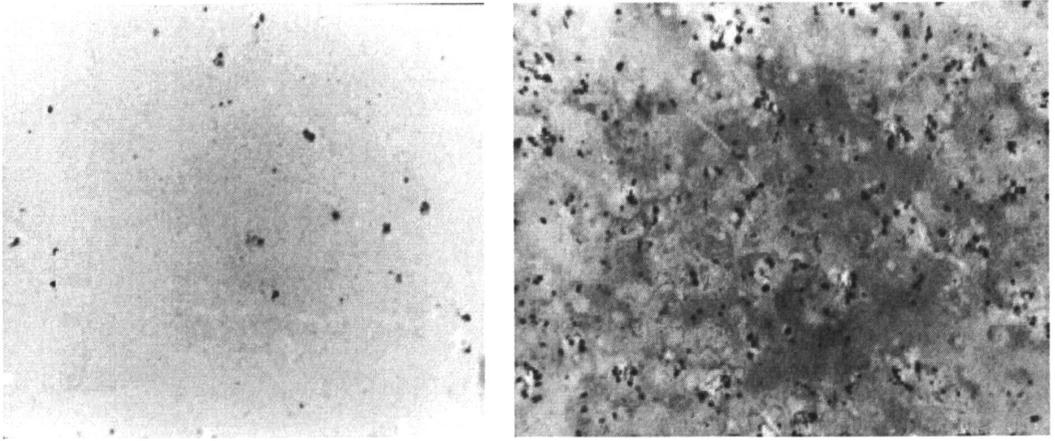


图 3.1 微弧氧化试样经盐雾腐蚀 96h 后的表面^[125]

腐蚀结果的评定采用失重法。失重腐蚀速度计算公式为 (3.1)。

$$V_{-} = \frac{W_0 - W_1}{S \cdot t} \quad (3.1)$$

式中: W_0 : 试样初始重量, g;

W_1 : 去除腐蚀产物后的试样重量, g;

S : 试样的表面积, m^2 ;

t : 腐蚀的时间, h

每 24 小时称量一次试样重量的变化。称量前将试样从盐雾箱中取出, 用清水清洗, 再用铬酸溶液浸泡 1min 去除表面腐蚀产物, 用清水清洗后再放入去离子水中浸泡 3min, 自然干燥后用天平称量。天平采用德国赛多利斯股份公司生产的 BP221S 型, 精度为 0.1mg 电子天平。

从腐蚀速度与腐蚀时间关系图 3.2 中可以看出, 随腐蚀时间的延长各组试样的腐蚀量变化不一致, 有的呈增重趋势 (如 MZ400 试样), 有的呈减重趋势 (如 MA400 试样), 有的则忽增忽减 (如 MS400 和)。由于在试样每次称重前都进行了去除表面腐蚀产物的处理, 因此对于腐蚀增重是腐蚀产物粘附在膜层内造成的; 对于腐蚀减重是膜层或镁合金基体遭受腐蚀, 随着产物的去除而造成的, 对于腐蚀量忽增忽减则是腐蚀产物在膜层内大量堆积而后又脱落造成的。

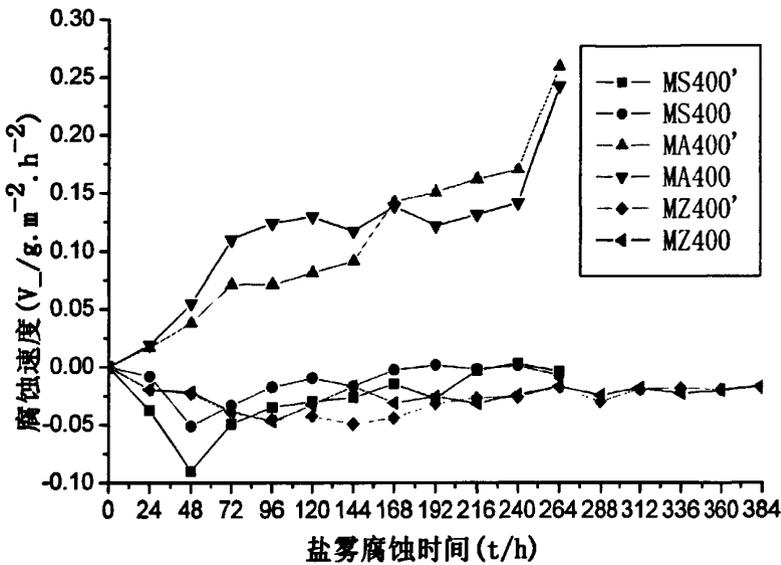


图 3.2 试样腐蚀速度与腐蚀时间的关系

由表 3.2 和图 3.2 可以得出，试样耐 NaCl 中性盐雾腐蚀性能的关系为：
MZ400>MS400>MA400。

通过 NaCl 中性盐雾腐蚀试验和 CuCl₂ 加速浸泡腐蚀试验，可以得出打磨后微弧氧化试样的耐蚀性均好于未经打磨试样的，可见镁合金表面的压铸缺陷对耐蚀性不利。造成这种现象的原因主要为：

(1) 压铸过程中形成氧化皮是比较疏松的，主要为 MgO。由于 MgO 的 PBR<1，MgO 的体积小于生成 MgO 所消耗的 Mg 的体积，MgO 膜不能完全覆盖于基体表面，因此，MgO 膜对基体不具备保护性。

(2) 氧化皮的缺陷保留在微弧氧化膜层与基体的界面处使膜层与基体的结合性能下降，对基体的保护作用降低。氧化皮中的脱模剂等夹杂物也会降低膜层的性能。

(3) 氧化皮的缺陷被微弧氧化膜继承，微弧氧化膜层的生成受到缺陷夹杂的干扰，使膜层致密性下降。

在观察试样进行微弧氧化处理的过程中，发现原始裸样在处理时出现成膜较困难的现象。例如，在 MZ 体系溶液的筛选优化过程中，当钝化剂含量不足时，对于原始样放入溶液中后，在低于 200V 的较低电压下微弧氧化，试样表面容易出现灰黑色的腐蚀产物（长毛现象），去除该产物后，镁合金基体表面出现蚀坑，说明在该溶液中，镁合金没有形成完好的钝化膜。在试验中对于这种“长毛”现象可以用以下方法缓解或消除：
方法一，去除镁合金原始裸样表面的氧化皮，利用机械打磨抛光露出镁合金基体，此方

法消除了表面氧化皮对微弧氧化成膜的干扰；方法二，在原始样放入溶液后立即通电微弧氧化，并快速升高处理电压，越过易出现“长毛”的电压范围，在较高的电压下加速微弧氧化膜层的生产，为微弧氧化膜的生产创造条件，使其快速起弧；方法三，在该溶液中添加钝化剂，促进初始氧化膜的生成，以避免镁合金的腐蚀。通过上述三种方法可以制备出表面状态较好的微弧氧化膜层，这三种改善方法都反映出压铸镁合金表面原始氧化皮的存在对微弧氧化处理是不利的。

3.3 电化学腐蚀

试验采用德国“ZAHNER”公司生产的 IM6e 型电化学工作站进行测试，如图 3.3 所示。该电化学工作站具有交流阻抗测量 (EIS)、稳态电流/电位测量 (Steady State I/E Recording)、循环伏安测量 (Cyclic Voltammetry)、阻抗数据分析与评价 (SIM)、文本文件编及与管理 (UTIL) 以及时间控制测量 (PVI) 等功能。

3.3.1 电化学测试方法

电化学测量前要先选择测量体系以及测量方式。图 3.4 为电化学池测量系统。在电化学池中采用三电极体系，将经过微弧氧化的试样作为工作电极 (W)，铂片作为对电极 (O)，饱和甘汞电极 ($\text{Hg} \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 饱和 KCl 溶液) 作为参比电极 (R)。

由于试样放入电化学池中会发生腐蚀，系统的直流参数会发生变化，但变化不显著，故采用开路电位测量方式。开路电位方式是一种特殊恒电位仪的应用，目的是在无直流电流的情况下进行测量。用开路方式测量，测量参数为：交流信号振幅，5mV；频率，1000Hz；扫描速率 $V=2\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ；交流信号振幅 10mV。

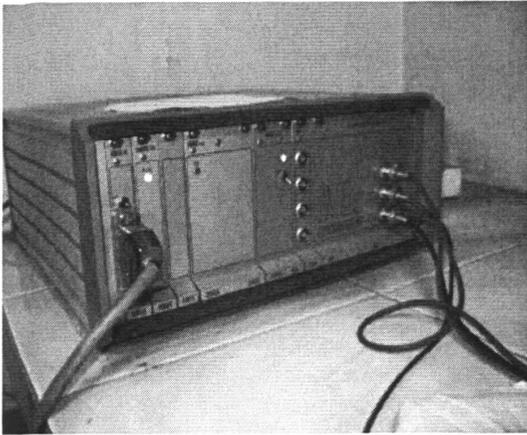


图 3.3 IM6e 型电化学工作站

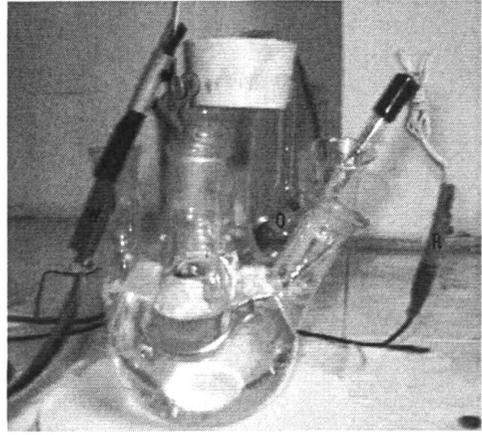


图 3.4 电化学反应池及三电极测量系统

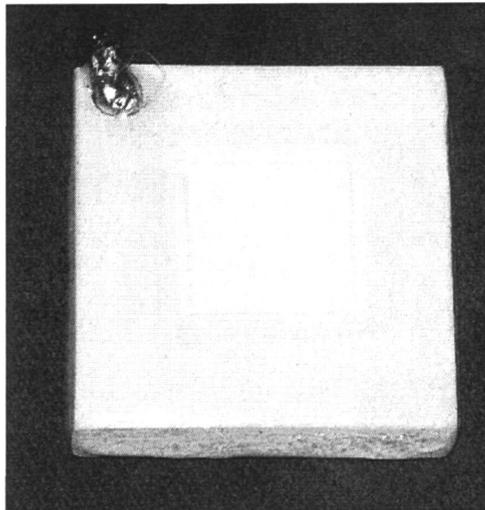


图 3.5 电化学腐蚀试样

试样用铜导线连接，在试样单面裸露 1cm^2 面积用于电化学分析，试样其余表面及导线连接处用环氧树脂封闭，如图 3.5。

3.3.2 在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

(1) 打磨样极化曲线测量

镁合金打磨样极化曲线测量结果如图 3.6 所示。在 3.5%NaCl 溶液腐蚀介质中，镁合金的阴极极化曲线的斜率大于阳极极化曲线的，阳极极化曲线几乎是垂直于坐标轴，表明阳极反应几乎没有受到任何的阻滞或极化，极小的阳极过电位就会造成很高的阳极电流，如图 3.6 (a)。这是镁合金在腐蚀介质中极化曲线的典型特征。

对图 3.6 (a) 中的 I 区曲线局部放大，如图 3.6 (b)。可以观察到，在阴极曲线上存在极化曲线斜率的变化拐点，该点对应的是点蚀电位 E_{pt} 。可见，点蚀电位 $E_{pt} < \text{腐}$

蚀电位 E_{corr} ，说明点蚀开始出现在阴极曲线部分。说明在测量电位尚未达到腐蚀电位 E_{corr} 前，试样已经发生点蚀。这种现象是因为镁合金表面膜在该腐蚀介质中不具有保护性，在自腐蚀电位 E_{corr} 下，甚至在低于自腐蚀电位 E_{corr} 时，就已经发生腐蚀破坏了。因此，在测量极化曲线时，阳极极化对阳极电流几乎没有阻滞作用。

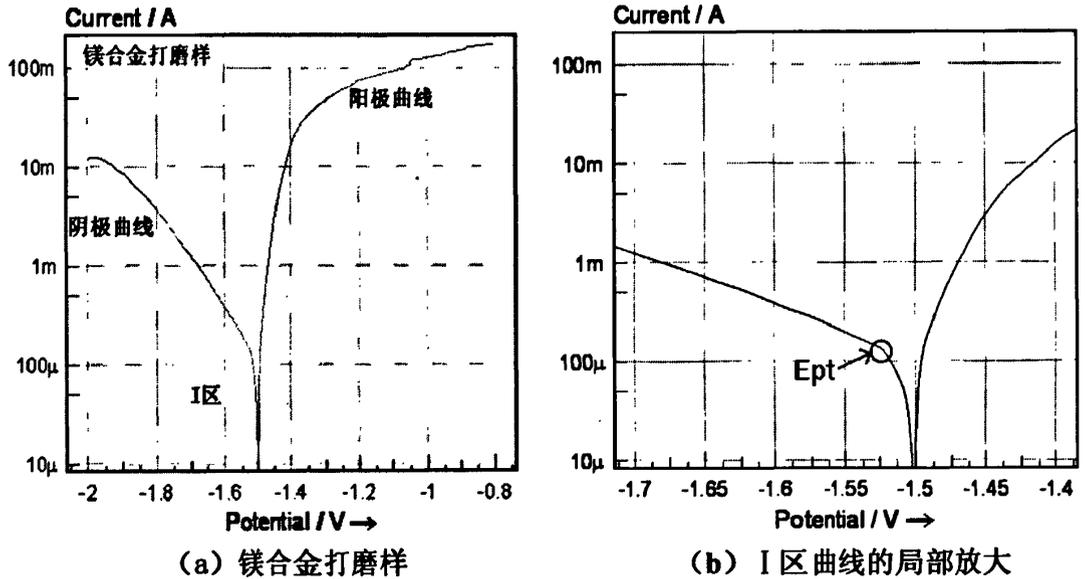


图 3.6 镁合金打磨样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

(2) 微弧氧化试样极化曲线测量

在三种溶液按照 400 # 工艺处理的试样及镁合金打磨样，在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线如图 3.6 所示。对各极化曲线进行 Tafel 斜率分析，如图 3.7。各极化曲线进行 Tafel 斜率分析结果，如表 3.3。

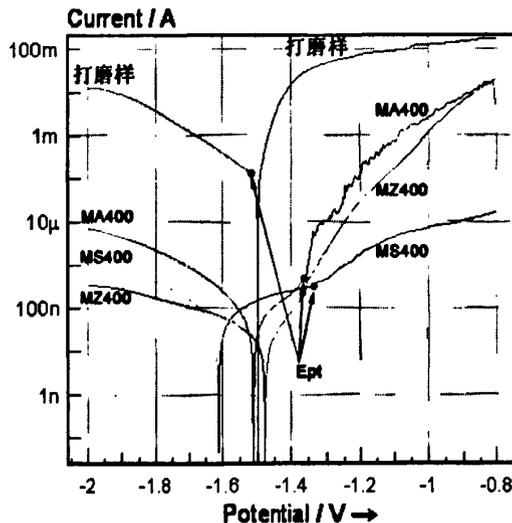


图 3.7 微弧氧化试样及打磨样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

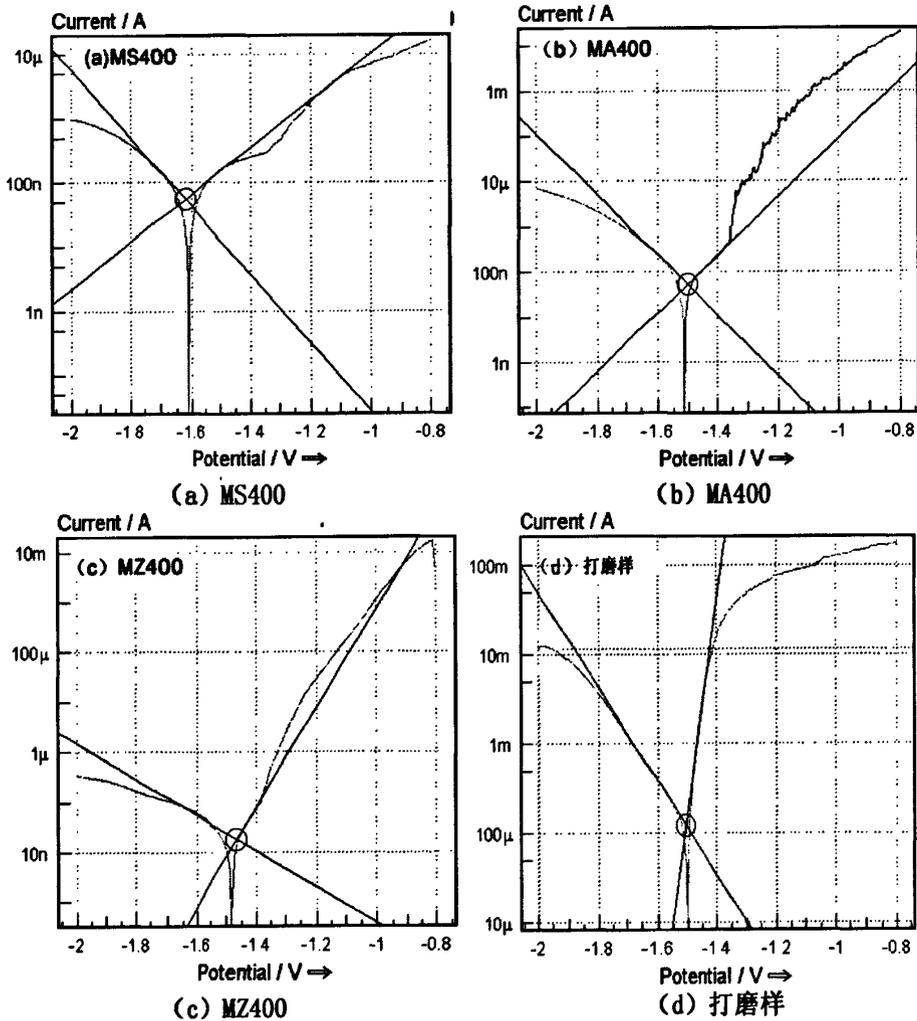


图 3.8 试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线 Tafel 分析

表 3.3 试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线 Tafel 分析结果

试样编号	I_{corr}/nA	E_{corr}/V	E_{pt}/V	$P_c/mV \cdot dec^{-1}$	$P_a/mV \cdot dec^{-1}$
打磨样	123×10^3	-1.507	-1.520	-149	42.8
MS400	54.6	-1.619	-1.3394	-187	272
MA400	51.4	-1.501	-1.3652	-149	156
MZ400	18.2	-1.465	—	-280	101

从各条极化曲线及其 Tafel 斜率分析，可以总结出其中的规律和区别有以下几点：

第一，三种溶液制备的微弧氧化处理试样的腐蚀电流 I_{corr} 相近，打磨样的腐蚀电流 I_{corr} 明显大于微弧氧化处理试样的，其数值高出 3 个数量级。经过微弧氧化处理的试样其阳极极化曲线具有较高的极化率，这与打磨样的阳极极化曲线呈几乎垂直状态显然不同。

第二, 硅酸盐体系溶液和铝酸盐体系溶液微弧氧化处理的 MS400 和 MA400 试样, 在其阳极极化曲线上可以观察到点蚀电位 E_{pt} , 说明当电位大于点蚀电位 E_{pt} 的值后, 这两种膜层在浓度为 3.5%NaCl 溶液腐蚀介质中将发生点腐蚀; 锆盐体系溶液制备的 MZ400 试样, 在其阴极极化曲线和阳极极化曲线上都没有观察到点蚀电位 E_{pt} , 这表明该试样在腐蚀介质中不发生点蚀; 打磨样在阴极曲线上出现点蚀电位 E_{pt} , 点蚀电位 $E_{pt} < E_{corr}$, 说明在测量电位尚未达到腐蚀电位 E_{corr} 前, 试样已经发生点蚀。试样的点蚀电位之间的关系为 $E_{pt_{打磨样}} < E_{pt_{MA400}} < E_{pt_{MS400}}$, 可见通过微弧氧化处理可使试样的点蚀电位向正方向移动, 即使点蚀更加难以发生。尤其是经过锆盐体系溶液处理的 MZ400 试样, 在整个电位扫描的范围内都没有出现点蚀, 说明其膜层的耐蚀性最好。

第三, 测试结束后在试样表面可以看到如所示的现象。MS400 试样表面有明显的蚀点, MA400 试样表面有大而深的蚀坑, MZ400 试样表面无明显点蚀现象, 这与其阳极极化曲线观察不到明显的点蚀电位 E_{pt} 的测量结果是一致的。打磨样测量中观察到在阴极极化曲线扫描时, 样品表面不断析出细小气泡, 随着电位向正方向移动, 试样表面析出直径约为 $\phi 2\text{mm}$ 的气泡; 进入阳极曲线, 试样表面出现黑色小蚀坑, 测量结束表面全部变黑, 如图 3.9 (d)。

综上所述, 试样耐 3.5%NaCl 中耐蚀性能的关系为: MZ400>MS400>MA400>>打磨样。

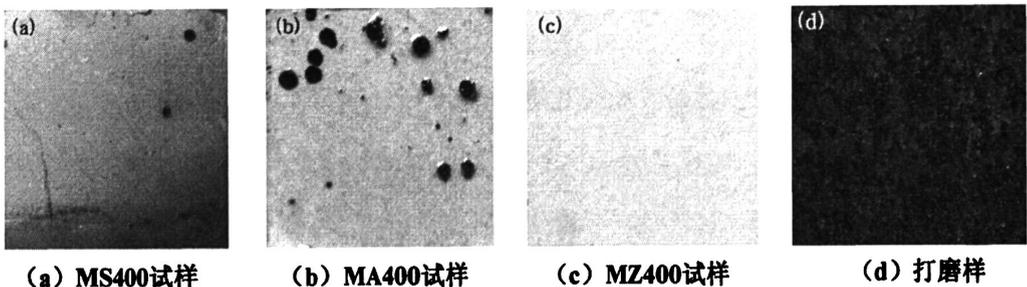


图 3.9 试样在 3.5%NaCl 溶液中经极化曲线测试后的表面宏观照片

(3) MZ 溶液体系中制备不同膜层厚度试样极化曲线测量

镁合金试样表面经过打磨抛光后, 在锆盐体系溶液中按照 400#工艺进行微弧氧化处理, 通过控制微弧氧化处理时间, 获得厚度为 $10\mu\text{m}$, $30\mu\text{m}$, $60\mu\text{m}$ 以及 $90\mu\text{m}$ 的试样。不同厚度试样在 3.5%NaCl 中的极化曲线如图 3.10 所示。这四条极化曲线具有以下特点:

第一, 各极化曲线的腐蚀电流 I_{corr} 基本接近, 且数值较小处于 nA 数量级。腐蚀电流主要反映腐蚀速度的大小, 当 I_{corr} 接近并且较小时, 说明试样发生腐蚀的速度接近

并且非常缓慢。

第二，腐蚀电位 E_{corr} 存在差异，即 $E_{corr_{10\mu m}} < E_{corr_{30\mu m}} \approx E_{corr_{60\mu m}} < E_{corr_{90\mu m}}$ 。这表明四种试样在腐蚀发生的可能性方面，存在的趋势是试样 $10\mu m >$ 试样 $30\mu m \approx$ 试样 $60\mu m >$ 试样 $90\mu m$ 。厚度为 $30\mu m$ 和 $60\mu m$ 试样的极化曲线相似，并且其阴极极化曲线几乎重合。厚度为 $10\mu m$ 的试样，其阳极曲线上可以观察到点蚀电位 E_{pt} ，说明当电位大于其腐蚀电位后试样表面将发生腐蚀，而其他三条曲线上没有明显的 E_{pt} 。测试过程中观察到试验现象也证实了这一推断，测量后厚度为 $10\mu m$ 的试样表面出现点蚀，其他试样表面无明显变化。

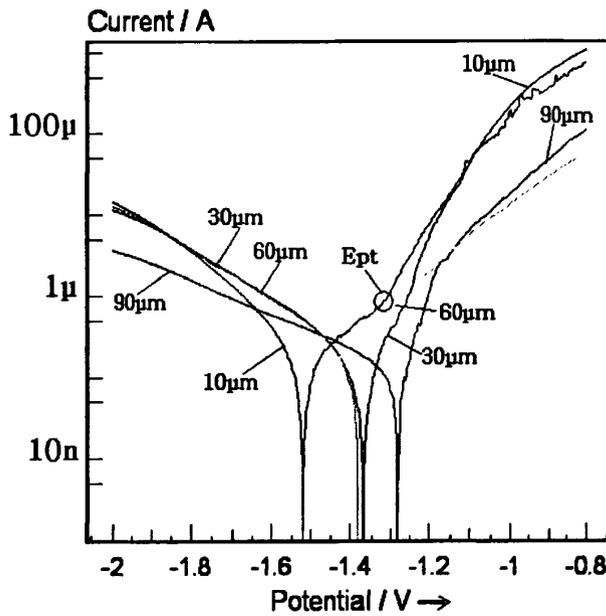


图 3.10 铅盐体系溶液制备不同厚度试样在 3.5%NaCl 中的极化曲线

由此可见，在 3.5%NaCl 溶液中，铅盐体系溶液制备微弧氧化膜层厚度达到 $30\mu m$ 以上，就可以对镁合金基体起到进行有效地防护。

3.3.3 在盐酸中的极化曲线

(1) 不同溶液体系制备试样在 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中的极化曲线

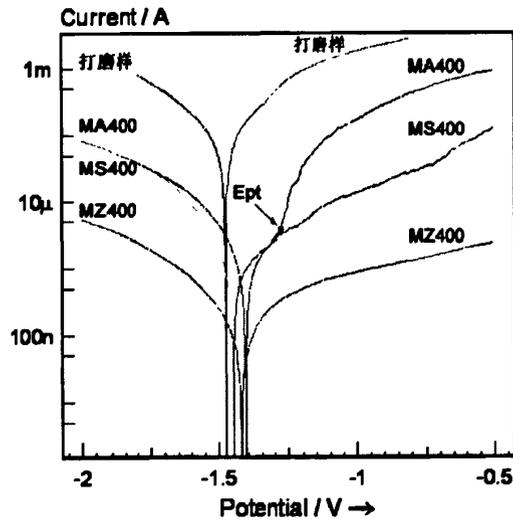


图 3.11 试样在 0.01 mol·L⁻¹ HCl 中的极化曲线

表 3.4 试样在 0.01 mol·L⁻¹ HCl 中的极化曲线 Tafel 斜率分析数据

试样编号	I _{corr} / uA	E _{corr} /V	E _{pt} /V	Pc/mV·dec ⁻¹	Pa/mV·dec ⁻¹
打磨样	72.9	-1.488V	—	-241	241
MS400	1.14	-1.427	—	-193	351
MA400	1.54	-1.354	-1.2811	-270	200
MZ400	0.214	-1.393	—	-378	556

测量三种溶液制备试样及打磨样在 0.01 mol·L⁻¹ HCl 中的极化曲线，如图 3.11。其腐蚀行为表现出明显不同。试验过程中观察到，将镁合金打磨样置于盛有 0.01 mol·L⁻¹ HCl 溶液的电解池中，表面立刻有气泡析出（未通电），在镁合金表面发生式 (3.2) 的化学反应。在铂片表面吸附大量细小气泡，表明镁合金表面的化学反应在不断进行。



镁合金打磨样在极化曲线测量过程中，随着测量电位逐渐升高（向正方向），在铂片及镁合金表面不断析出气泡，随着电位的正移气泡产生量不断增加。测量结束后，镁合金打磨样表面失去原有的金属光泽，并且在测量区表面出现整体变黑的均匀腐蚀现象。

MA400 试样放入 0.01 mol·L⁻¹ HCl 中无明显变化，在测试阳极极化曲线时，试样表面有少量气泡析出，测试结束后试样表面有微小蚀点。MS400 和 MZ400 试样在测试前后表面均无明显变化，试样置于 0.01 mol·L⁻¹ HCl 溶液中，在试样和铂片表面观察不到腐蚀反应。在测量过程中，表面也观察不到气泡吸附或析出大量细小气泡。测量结束后，试

样表面无腐蚀痕迹。

从极化曲线图 3.11 可见，打磨样的阴极、阳极极化曲线对应的电流均大于其他试样的。MZ400 试样阴极、阳极极化曲线对应的电流均小于其他试样的。在 MA400 试样的阳极极化曲线部分可以观察到点蚀电位 E_{pt} ，当电位大于其点蚀电位以后，试样发生点蚀腐蚀，因此测试后在其表面能观察到微小蚀点。MZ400、MS400 试样在该腐蚀介质中腐蚀电流较小，具有较好的耐蚀性；而打磨样在开始接触该腐蚀介质时就发生强烈的腐蚀反应，表面呈均匀腐蚀，因此 MZ400、MS400 试样及打磨样的极化曲线上观察不到明显的点蚀电位。

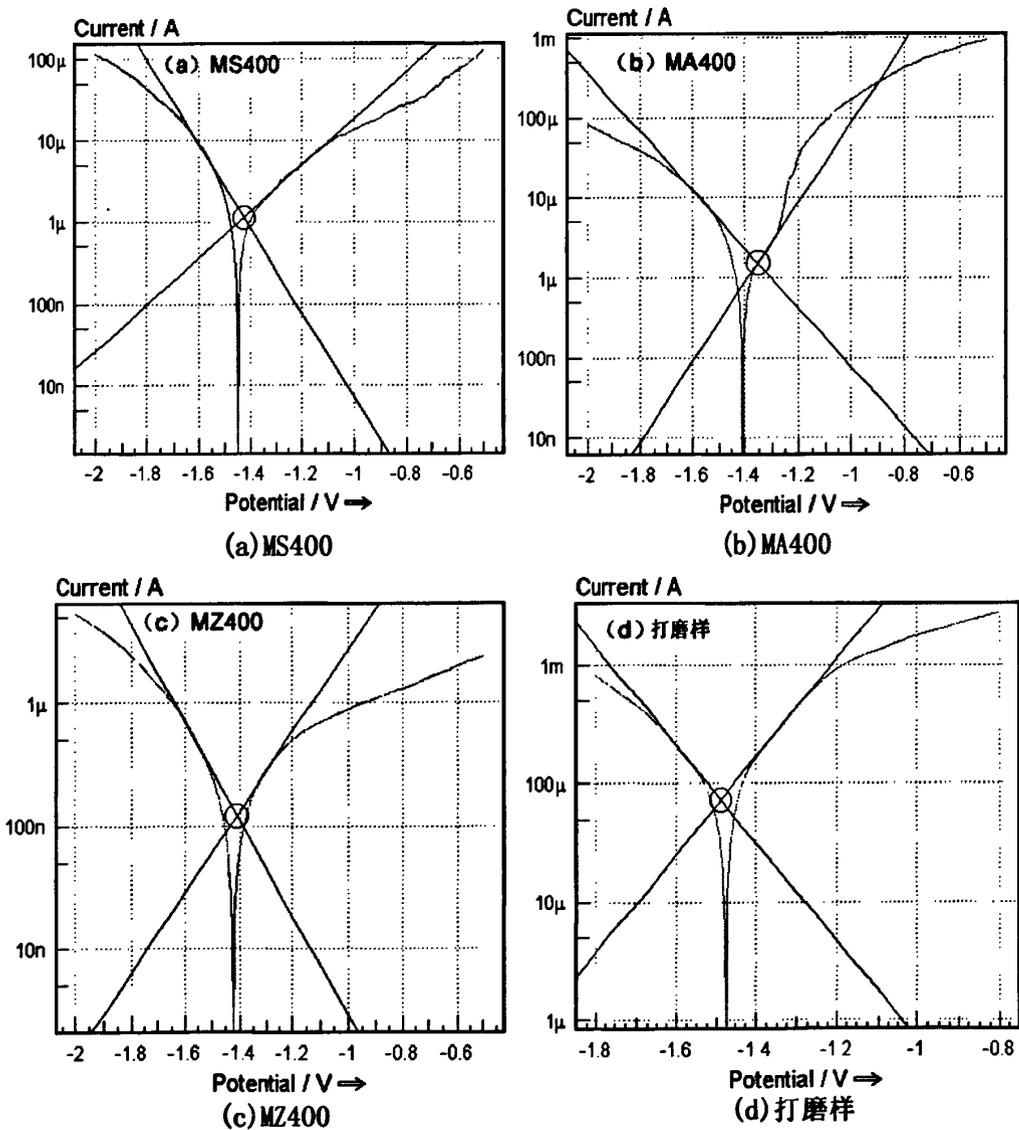


图 3.12 试样在 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中的极化曲线 Tafel 斜率分析

试样极化曲线的 Tafel 斜率分析结果如图 3.12 和表 3.4 所示。各试样的腐蚀电流 I_{corr}

大小关系为： $I_{\text{corr}}(\text{MZ400}) < I_{\text{corr}}(\text{MS400}) < I_{\text{corr}}(\text{MA400}) < I_{\text{corr}}(\text{打磨样})$ ，腐蚀电位 E_{corr} 值相差不大。MZ400 试样除了腐蚀电流最低，其阴极和阳极极化曲线的极化率也最大，说明该膜层在 HCl 腐蚀介质中对基体的保护性最好，使其耐蚀性较打磨样提高了近 4 个数量级。

(2) MZ 溶液体系中制备不同膜层厚度试样的极化曲线

(a) 试样在 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中的极化曲线

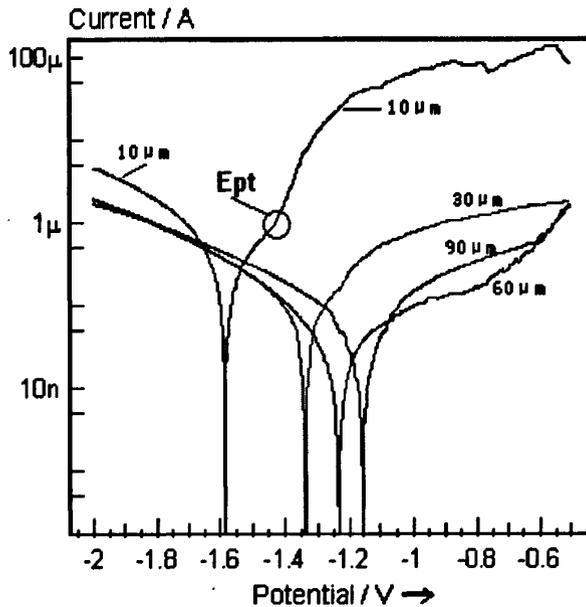


图 3.13 MZ 溶液中制备的膜层在 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中的极化曲线

图 3.13 是 MZ 溶液中制备的膜层在 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中的极化曲线。不同厚度的膜层在 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中表现出的腐蚀行为有以下特点：

第一，膜层厚度为 $10\mu\text{m}$ 试样的阴、阳极曲线均位于其他试样曲线的上方，表明腐蚀过程的电流大，而且阴、阳极曲线的极化程度低，腐蚀电位 E_{corr} 最负，在阳极极化曲线上，可以观察到当电位高于 -1.432V 后点蚀发生，点蚀电位 E_{pt} 为 -1.432V 。

第二，膜层厚度为 $30\mu\text{m}$ 、 $60\mu\text{m}$ 以及 $90\mu\text{m}$ 试样的阴极极化曲线在电位较负时基本重合，说明膜层对阴极过程的阻止程度基本相同，在腐蚀电流 I_{corr} 方面这三种厚度的试样也表现的相近，其主要区别表现在腐蚀电位 E_{corr} 方面，即 $E_{\text{corr}10\mu\text{m}} < E_{\text{corr}30\mu\text{m}} < E_{\text{corr}60\mu\text{m}} < E_{\text{corr}90\mu\text{m}}$ 。说明在 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 腐蚀介质中，当 MZ 溶液微弧氧化处理膜层厚度大于 $30\mu\text{m}$ 以上，能够对基体进行有效的保护，其防护效果相近。

(b) 试样在 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中的极化曲线

为了进一步分析铅盐体系溶液（MZ）中制备不同厚度试样在 HCl 溶液中的腐蚀行

为，测试了试样在 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中的极化曲线，如图 3.14。当 HCl 溶液浓度增加后，腐蚀介质为高浓度 H^+ 、 Cl^- 的还原性酸，MZ 微弧氧化膜层厚度为 $10\mu\text{m}$ 和 $30\mu\text{m}$ 的试样，其极化曲线的电流值大幅度增加，而 $60\mu\text{m}$ 和 $90\mu\text{m}$ 试样的电流值仅有少量增加。这说明在 $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液中，膜层厚度是影响腐蚀速度的主要因素，只有当膜层具有足够的厚度才能对基体进行有效地防护。

这种膜层厚度对腐蚀过程的阻滞作用来源于两方面：一方面，在比较强的腐蚀介质（ H^+ 、 Cl^- 浓度较高的还原性酸）中，具有氧化膜的金属倾向于发生点蚀。如膜层厚度为 $10\mu\text{m}$ 的试样，当测量电位高于其点蚀电位 E_{pt} 后，膜层发生点蚀，并贯穿膜层到达基体。当膜层厚度大于 $60\mu\text{m}$ ，微弧氧化膜层腐蚀介质的阻挡作用增强，即使在膜层表面的局部区域发生点蚀，蚀点无法快速贯穿较厚的膜层到达基体；另一方面，随着膜层厚度的增加，膜层致密性、均匀性增加，膜层在腐蚀介质中发生均匀腐蚀，在均匀腐蚀中，厚度是耐腐蚀程度的关键因素。

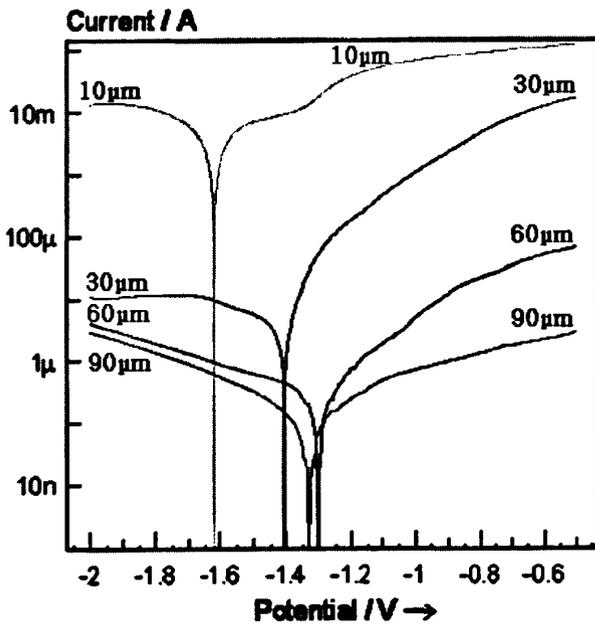


图 3.14 MZ 溶液中制备的膜层在 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中的极化曲线

3.3.4 在硫酸中的极化曲线

(1) 不同溶液体系制备试样在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中的极化曲线

在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中， H^+ 浓度进一步增加，镁合金打磨样置于其中，表面立即产生大量气泡，溶液呈沸腾状态，表明在此腐蚀介质中发生剧烈的腐蚀。表面发生式

(3.3) 的化学反应。由于镁合金打磨样与腐蚀介质的反应过于剧烈，无法进行微电流的电化学测试，所以没有对打磨样进行极化曲线测量。但试验现象已经表明镁合金打磨样在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中不耐腐蚀。



MS400 及 MA400 试样置于 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中，测试表面也立即产生气泡，但是其反应较镁合金打磨样有明显的减弱。在极化曲线测量过程中，表面产生的气泡不断增加，反应也不断加剧，测量结束后观察到试样表面的微弧氧化膜层已经完全溶解、从基体表面脱落，并裸露出被 H_2SO_4 溶液腐蚀呈黑色的镁合金基体。

MZ400 试样置于 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中，测试表面无明显的反应迹象，在极化曲线测量过程中，表面没有观察到气泡产生，测量结束后观察到试样表面的微弧氧化膜层完好，无明显腐蚀迹象。

三种体系溶液中制备的试样在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的极化曲线如图 3.15 所示。由图可知，MS400 和 MA400 试样测得的极化曲线相似，其极化曲线的阴极和阳极电流都较大。膜层在这种腐蚀介质中对基体几乎没有保护作用，腐蚀介质迅速穿透膜层到达基体，并与基体镁合金发生剧烈地腐蚀反应，使膜层从试样表面剥离。三条曲线对应的腐蚀电位比较接近，而阴极曲线和阳极曲线对应的电流却差异悬殊。MZ400 试样的阴阳极电流较其他两种试样的低约 3 个数量级，说明其膜层不与腐蚀介质发生反应或者发生非常缓慢的腐蚀反应，该膜层耐硫酸腐蚀性最好。

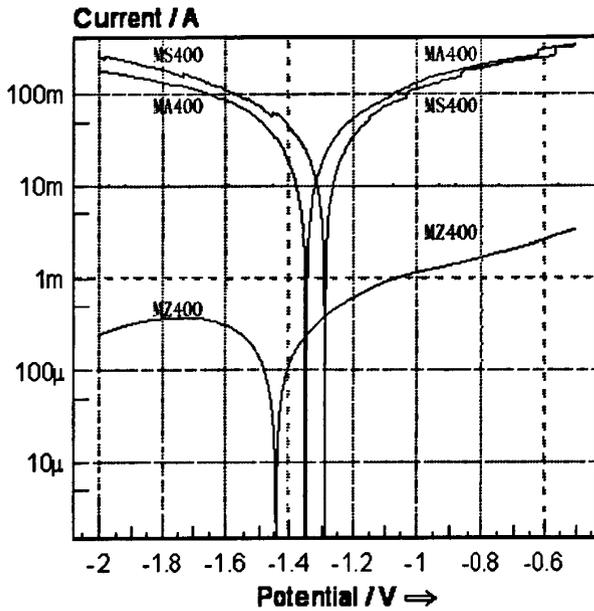


图 3.15 试样在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中的极化曲线

(2) MZ 溶液体系中制备不同厚度试样的极化曲线

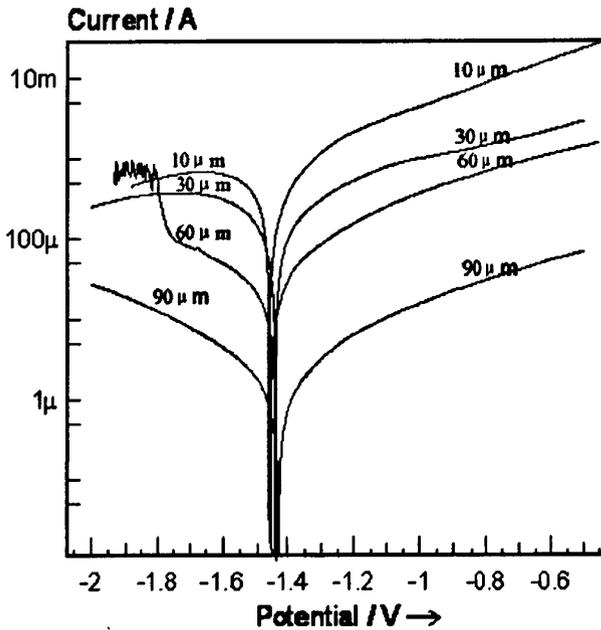


图 3.16 MZ 系列不同厚度试样在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中的极化曲线

铅盐体系溶液 (MZ) 中制备不同厚度试样在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的极化曲线, 如图 3.16。各条曲线的腐蚀电位非常接近, 而阴极曲线和阳极曲线对应的电流却差异悬殊。与试样在 $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中的结果相似, 膜层厚度为 $10\mu\text{m}$ 和 $30\mu\text{m}$ 的试样, 其极化曲线的电流值较大, 而厚度为 $90\mu\text{m}$ 试样的腐蚀电流值仅为 $1\mu\text{A}$ 左右。

测量后观察试样表面, 厚度为 $10\mu\text{m}$ 试样表面微弧氧化膜层与镁合金基体完全脱层,

镁合金基体发生腐蚀变为黑色；厚度为 $30\mu\text{m}$ 试样表面微弧氧化膜层与镁合金基体部分脱层，镁合金基体发生腐蚀变为黑色；厚度为 $60\mu\text{m}$ 试样表面微弧氧化膜层局部呈灰黑色，膜层完整附着于镁合金表面，未见脱层现象；厚度为 $90\mu\text{m}$ 试样膜层则观察不到明显腐蚀现象。可见膜层的厚度越厚，其耐蚀性越好。这表明在 H^+ 浓度高达 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的强酸性腐蚀介质中，防腐膜层具有足够的阻挡厚度是十分重要的。

3.3.5 在强碱中的极化曲线

AZ91D 压铸镁合金经微弧氧化处理后，在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中仍然表现出较镁合金打磨样更好的耐蚀性。图 3.17 为不同溶液制备试样及打磨样在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 中的极化曲线，每条极化曲线的阳极部分极化率都较阴极部分高，打磨样的电流最大，MZ400 试样的电流最低，说明 MZ400 试样耐强碱腐蚀性能最好。

图 3.18 为 MZ 体系溶液制备不同厚度试样在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 中的极化曲线，不同厚度试样极化曲线趋势相近，只是在腐蚀电位 E_{corr} 方面有明显区别： $E_{\text{corr}10\mu\text{m}} < E_{\text{corr}30\mu\text{m}} \approx E_{\text{corr}60\mu\text{m}} < E_{\text{corr}90\mu\text{m}}$ 。这表明 MZ 系列不同厚度试样在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 中，发生腐蚀的倾向性不同，腐蚀电位越正发生腐蚀的倾向越小，反之则越大；而腐蚀发生时其腐蚀速度相当。

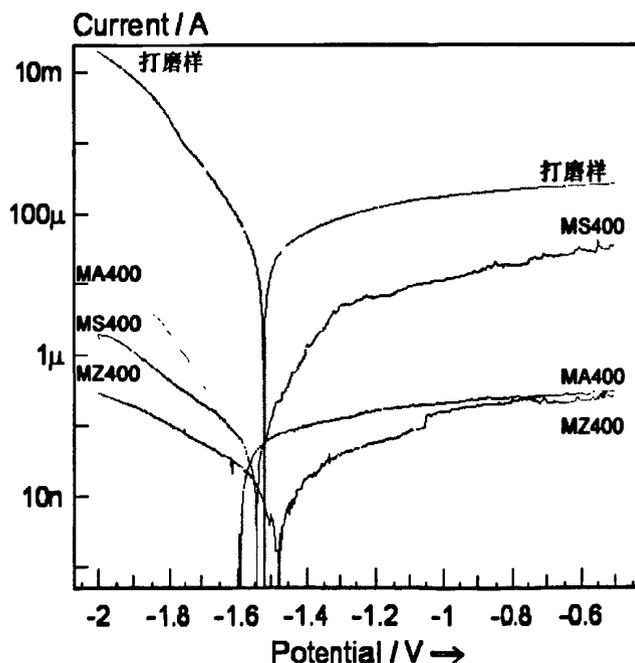


图 3.17 不同溶液制备试样及打磨样在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 中的极化曲线

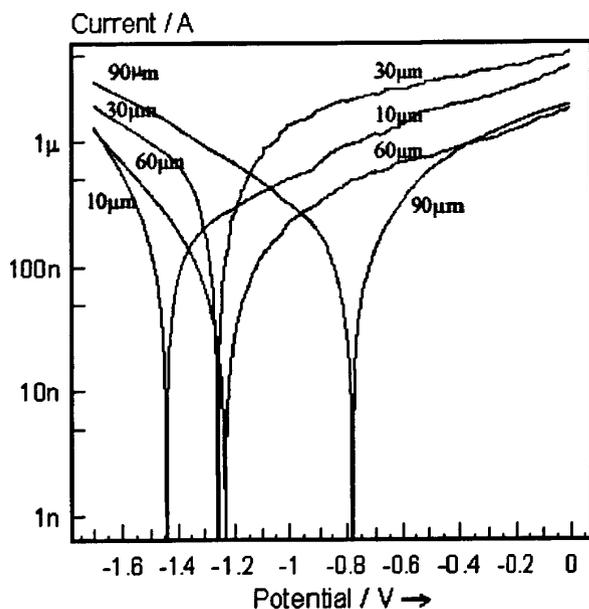


图 3.18 MZ 体系溶液制备不同厚度试样在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 中的极化曲线

3.3.6 交流阻抗测试

(1) 交流阻抗测量的原理

电化学阻抗谱：当一个电极系统的电位或流经电极系统的电流变化时，对应的流过电极系统的电流或电极系统的电位也相应地变化，这种情况正如一个电路受到电压或电流扰动信号作用时有相应的电流或电压响应一样。当用一个角频率为 ω 的振幅足够小的正弦波电流信号对一个稳定的电极系统进行扰动时，相应的电极电位就做出角频率为 ω 的正弦波响应，从被测电极与参比电极之间输出一个角频率是 ω 的电压信号，此时电极系统的频响函数，就是电化学阻抗。在一系列不同角频率下测得的一组这种频响函数值就是电极系统的电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectrometry, 简称 EIS) [125]。

电化学阻抗谱是基于交流阻抗原理的电化学阻抗测量方法。可用于表面工程、腐蚀、电化学电源、催化等电化学的基本研究。从原理上来说，阻抗测量可应用于任何物理材料、任何体系，只要该体系具有双电极，并在该双电极上对交流电压具有瞬时的交流电流响应特性即可。电化学体系中的阻抗是指电极阻抗或电化学池阻抗。电极阻抗是指当金属导体被周围的导电性溶液所包围，电极与溶液之间的阻抗。电化学池阻抗是指溶液中两个导体电极之间的阻抗。电阻、电容、电感是典型的阻抗元件，在电化学领域中主要阻抗元件是法拉第阻抗，但其不具有直接等效的电路。通常在双电极的电化学体系阻抗测量时，很少发现有单一特性的阻抗元件，大多数情况下，发现几个阻抗元件组合成

一个阻抗网络。在不太复杂的阻抗网络中，阻抗元件与并联和串联方式连接，而且电阻、电容和电感元件经常是一起出现（忽略了超导现象的零电阻），大多数的原因的测量体系的特定几何形状所致。

一个电极反应的动力学过程，一般由两类变量控制，其中一类是描述电极系统状态的变量，如电极电位、电极表面上吸附层或表面膜的覆盖率、电极表面上成膜相的厚度、紧靠电极表面的溶液层中与电极反应有关的物质的浓度等等，它们被称为状态变量。另一类是控制变量，如反应速度、塔菲尔（Tafel）常数、扩散系数等等。在阻抗的测量过程中，由于是在恒温下进行测量，控制参量一般可保持不变，而状态变量则会发生变化^[126]。这部分也是进行电化学阻抗谱测量的研究电极系统的核心。

测量原理：一个未知内部结构的物理系统 M 就像一个黑箱，其内部结构是未知的。从黑箱的输入端施加一个激励信号（扰动信号），在其输出端得到一个响应信号。如果黑箱的内部结构是线性的稳定结构，输出的响应信号就是扰动信号的线性函数。用来描述对物理系统的扰动与物理系统的响应之间的关系的函数，被称为传输函数。一个系统的传输函数是由系统内部结构所决定的。通过对传输函数的研究，可以研究物理系统的性质，获得关于这个系统内部结构的有用信息。

如果扰动信号 X 是一个小幅度的正弦波电信号，那么响应信号 Y 通常也是一个同频率的正弦波电信号。此时，传输函数 $G(\omega)$ 被称为频率响应函数或简称为频响函数。Y 和 X 之间的关系可用式 (3.4) 描述。

$$Y = G(\omega)X \quad (3.4)$$

其中 $G(\omega)$ 为角频率 ω 的函数，反映了系统 M 的频响特征，由 M 的内部结构所决定。可以从 $G(\omega)$ 随角频率的变化情况获得系统 M 内部结构的有用信息。

如果扰动信号 X 为正弦波电信号，而响应信号 Y 为正弦波电势信号，则称 $G(\omega)$ 为系统 M 的阻抗 (impedance)，用 Z 表示；如果扰动信号 X 为正弦波电势信号，而响应信号 Y 为正弦波电信号，则称 $G(\omega)$ 为系统 M 的导纳 (admittance)，用 Y 表示。有时也把阻抗和导纳总称为阻纳 (immittance)。要保证响应信号 Y 是扰动信号 X 同频率的正弦波，从而保证所测量的频响函数 $G(\omega)$ 有意义，必须保证二者之间具备因果性条件、线性条件以及稳定性条件。

研究涂层与涂层的破坏：随着阻抗测量仪器的发展及交流阻抗方法在电化学研究中

的应用, 在 20 世纪 80 年代, 国际上开始用交流阻抗方法来研究涂层与涂层的破坏过程 [127-130]。由于用交流阻抗方法可以在很宽的频率范围对涂层体系机械测量, 因而可以在不同频率段分别得到涂层电容、微孔电阻以及涂层下基底腐蚀反应电阻、双电层电容等与涂层性能及涂层破坏过程有关的信息。同时, 由于交流阻抗方法采用小振幅的正弦波扰动信号, 对涂层体系进行测量时, 不会使涂层体系在测量中发生大的改变, 故可以对其进行反复多次的测量, 适于研究涂层破坏的动力学过程。电化学阻抗谱方法也因此成为研究涂层性能与涂层破坏过程的一种主要的电化学方法, 并在 80 年代末 90 年代初成为国际腐蚀电化学界的一个热点。1992 年在美国加州召开的第二届 EIS 国际学术会议上, 有三分之一的论文与用 EIS 研究涂层有关。在美国, 用 EIS 方法评价涂层已有 ASTM 标准。

(2) 交流阻抗图谱测试

交流阻抗图谱测试采用德国 IM6e 型电化学工作站, 测试电极系统、参数条件与极化曲线测试条件相同, 测试电位均设定为各试样的自腐蚀电位 E_{corr} , 即在开路电位下测试。测试结果以 Bode 图谱和 Nyquist 图谱显示。

(a) 试样在 3.5%NaCl 溶液中的的交流阻抗图谱 (EIS)

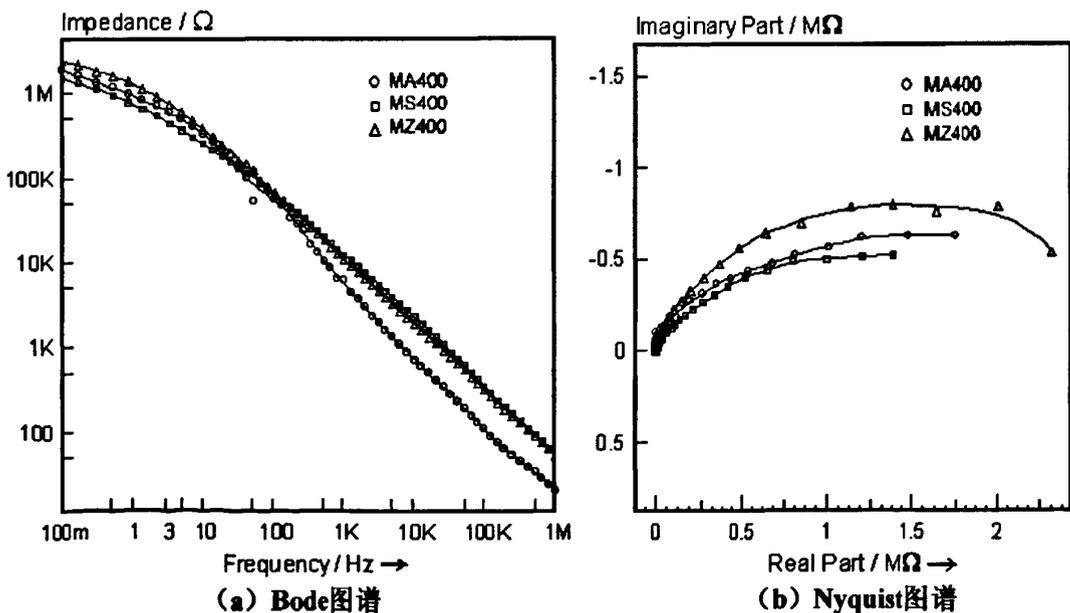


图 3.19 试样在 3.5%NaCl 溶液中的的交流阻抗图谱

图 3.19 为试样在 3.5%NaCl 溶液中的交流阻抗的测量图谱。这一组阻抗图谱的特征, 表明镁合金微弧氧化膜层对 3.5%NaCl 溶液起到阻隔作用。镁合金表面的微弧氧化膜层

可以通过阻止或延缓溶液渗入到基体镁合金与膜层的界面来达到防护基体镁合金免受腐蚀的目的。虽然水溶液总能通过膜层中的孔隙向膜层内渗透，但只要水分没有到达膜层/镁合金基体界面，膜层就还是一个隔绝层，起到隔离水溶液与基体镁合金接触的作用。水分还未渗透到膜层/基体镁合金界面的阶段被称为浸泡初期。镁合金表面的微弧氧化膜层相当于一个电阻值很大，电容值很小的阻隔层。Bode 图谱中低频阶段的阻抗值对应膜层的电阻值。

在图 3.19 (a) Bode 图谱中，可以看出，MA400、MS400 和 MZ400 三种试样的阻抗值随频率由高向低呈近似线形递增规律，在低频阶段增加逐渐平缓；频率为 100mHz 时，三种试样的阻抗值均大于 1MΩ。MS400 为 1.477MΩ，MA400 为 1.859 MΩ，MZ400 为 2.379 MΩ。MS400 与 MZ400 试样的阻抗值在高频阶段非常接近，并有部分重合，在低频阶段 MS400 试样的阻抗值低于 MZ400 试样的；MA400 试样的阻抗值在高频阶段低于 MS400 和 MZ400 试样的，在低频阶段 MA400 试样的阻抗值处于 MS400 和 MZ400 试样的阻抗值之间。在图 3.19 (b) Nyquist 图谱中，三条曲线在阻抗复平面图上是第一现象上的半圆弧。该半圆弧对应镁合金表面微弧氧化膜层的容抗弧。容抗弧对应的半圆弧越大，表明膜层对对 3.5%NaCl 溶液起到阻隔作用越强，反之，越弱。可见 MZ400 试样膜层的阻隔作用最强，MA400 试样膜层的阻隔作用最弱。

(b) 试样在 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中的的交流阻抗图谱

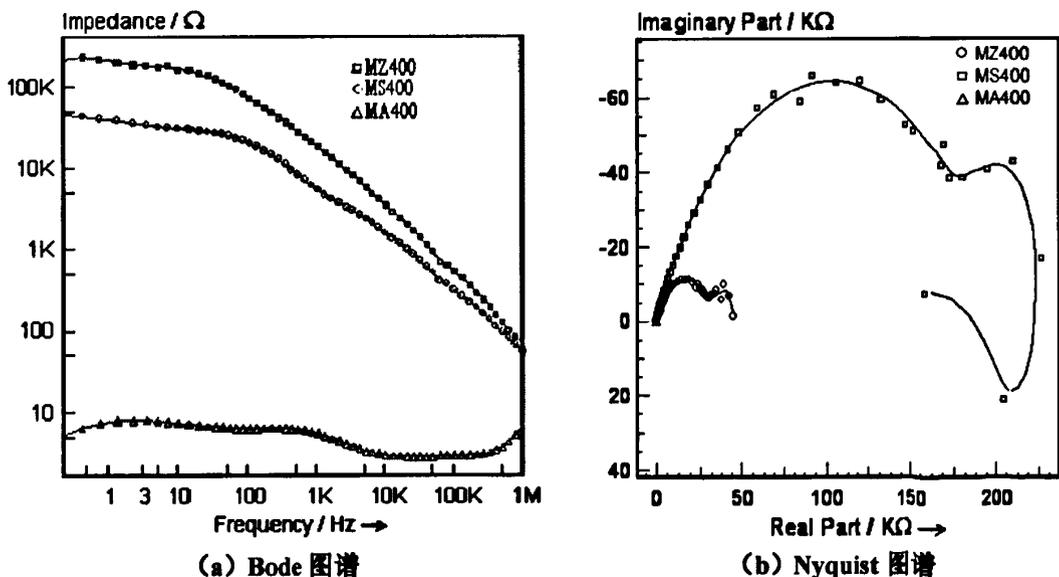


图 3.20 试样在 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中的的交流阻抗图谱

试样在 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中的的交流阻抗图谱呈现出不同的规律，如图 3.20 所示。

图 3.20 (a) Bode 图谱中, MS400 和 MZ400 试样的阻抗值随频率由高向低呈线形递增规律, 在低频阶段出现平台; 整个频谱内, MZ400 试样的阻抗值均大于 MS400 试样。MA400 试样的阻抗值则非常小, 在 10Ω 范围内, 说明膜层对腐蚀介质毫无阻挡作用。MS400 和 MA400 试样的 Nyquist 图谱中都出现两个容抗弧和一个感抗弧, 感抗弧的出现说明腐蚀介质已经渗入膜层与基体镁合金的界面, 并发生腐蚀反应。而 MZ400 试样的 Nyquist 图谱中只出现两个容抗弧, 未出现感抗弧, 说明基体镁合金尚未发生腐蚀。

3.3.7 腐蚀物理模型建立——等效电路与拟合

目前, 等效电路方法是电化学阻抗谱的主要分析方法。这种用等效电路来联系电化学阻抗谱与电极过程动力学模型的方法比较具体直观, 尤其是在一些简单的电化学阻抗谱的分析中, 可以用一个电阻参数 R_s 表示从参比电极的鲁金毛细管口到被研究电极之间的溶液电阻, 用一个电容参数 C_{dl} 代表电极与电解质两相之间的电双层电容, 用一个电阻参数 R_t 代表电极过程中电荷转移所遇到的阻力(电荷转移在很多情况下是电极过程的速度决定的步骤)。这时, 这些等效元件的物理意义是很明确的。通过元件之间的串并联, 可以得到各种复合元件。通过各元件的取值不同, 也可以得到形形色色的频响曲线^[126]。

将具有涂层的金属浸泡在试验溶液中, 对其进行电化学阻抗 EIS 图谱测量时, 可以获得涂层的一些变化信息。这些变化信息中有的来自于涂层性质的变化, 可以用同一个物理模型中参数值的变化来描述; 有的则来自于涂层的结构、涂层与金属界面的结构的变化, 需要用不同的物理模型来描述。由于具有涂层的金属电极系统在阻抗测量时, 非法拉第阻抗中除了有电双层电容的贡献外, 还有涂层电容的贡献, 故涂层体系的电化学阻抗谱以等效电路作为物理模型为好。用电化学阻抗 EIS 方法来研究涂层性能的目的, 首先是要根据测得的 EIS 图谱建立其对应的物理模型, 从而推测涂层体系的结构与性能变化; 其次是用建立的物理模型对测得的阻抗图谱进行解析, 求得一些相关的参数值, 对涂层性能进行定量的评价^[126]。镁合金微弧氧化膜层在腐蚀介质中的 EIS 图谱, 也可建立其相应的物理模型, 从而对膜层的性能及腐蚀机理进行分析。

(1) 试样在 3.5%NaCl 溶液中的 EIS 图谱的物理模型建立

根据图 3.19 不同溶液制备试样在 3.5%NaCl 溶液中的的交流阻抗图谱特征, 可以建立如图 3.21 的阻抗图谱等效电路。其中 R_s 为溶液电阻, C_c 为膜层电容, R_c 为膜层电阻,

Q 为“弥散效应”引起的等效元件, R_c 为腐蚀反应线性极化电阻, W 为 Warburg 阻抗。

电极与溶液之间界面的电双层, 一般等效于一个电容器, 称为电双层电容。但实验中, 固体电极的电双层电容的频响特征与“纯电容”并不一致, 而有或大或小的偏离, 这种现象一般称为“弥散效应”。在测量固体介电质的介电常数时, 也有类似现象。这种“弥散效应”的原因, 目前还没有完全搞清楚。由此而形成的一个常相位角等效元件 (CPE), 用 Q 表示, 其阻抗为^[125]:

$$Z_Q = \frac{1}{Y_0} \cdot (j\omega)^{-n}, \quad Z'_Q = \frac{\omega^{-n}}{Y_0} \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right), \quad Z''_Q = \frac{\omega^{-n}}{Y_0} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right), \quad 0 < n < 1 \quad (3.5)$$

其导纳为:

$$Y_Q = Y_0 \cdot (j\omega)^n, \quad Y'_Q = Y_0 \cdot \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right), \quad Y''_Q = Y_0 \cdot \omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right), \quad 0 < n < 1 \quad (3.6)$$

等效元件 Q 有两个参数: 一个参数为 Y_0 , 其量纲为 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$ 或 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$, 由于 Q 是用来描述电容 C 的参数发生偏离时的物理量, 故与 C 一样, Y_0 总取正值; 另一个参数为 n, 无量纲的指数。参数 n 的取值范围定为 $0 < n < 1$, 由式 (3.5) 和式 (3.6) 可见, 当 $n=0$ 时, Q 还原为 R; 当 $n=1$ 时, Q 变为 C。

在不可逆的电极过程中, 往往由于电流密度比交换电流密度大得多, 电极表面附近的反应物的浓度与溶液本体中的浓度会有明显的差别, 因此在溶液中就有一个反应物从溶液本体向电极表面扩散的过程^[125], 该过程在 EIS 图谱 (图 3.19 (a)) 中表现出低频端呈 Warburg 阻抗特征。在 EIS 测量时, 试样浸泡在腐蚀介质中, 随着浸泡时间的延长, 试样与腐蚀介质逐渐发生反应。由于膜层对基体镁合金的阻挡作用, 腐蚀介质占据膜层的孔隙处, 弯弯曲曲地向膜层内渗入, 反应粒子的传质过程的方向也并不与浓度梯度的方向平行。故在阻抗 Bode 图谱的低频端出现 Warburg 阻抗。

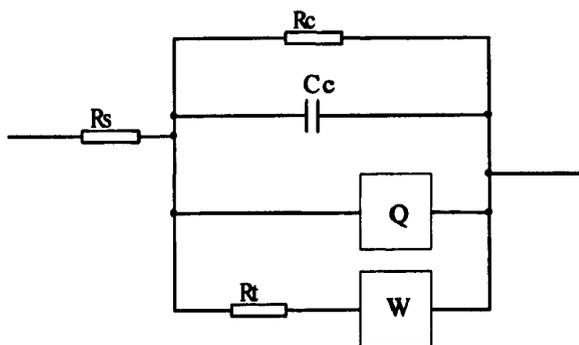


图 3.21 试样在 3.5%NaCl 溶液中的 EIS 图谱的等效电路

按照图 3.21 所示等效电路对图 3.19 的 EIS 图谱进行拟合可得出表 3.5 所示拟合图谱。Bode 图谱和 Nyquist 图谱拟合结果表明等效电路能够有效的描述膜层在介质中腐蚀物理模型，尤其是 Bode 图谱中的阻抗曲线几乎与测量曲线重合。MA400 试样的相位角曲线拟合结果偏差较大，这是腐蚀介质渗入膜层导致膜层破坏，造成拟合对象的不断变化，从而影响结果。

表 3.5 试样在 3.5%NaCl 溶液中的 EIS 拟合图谱

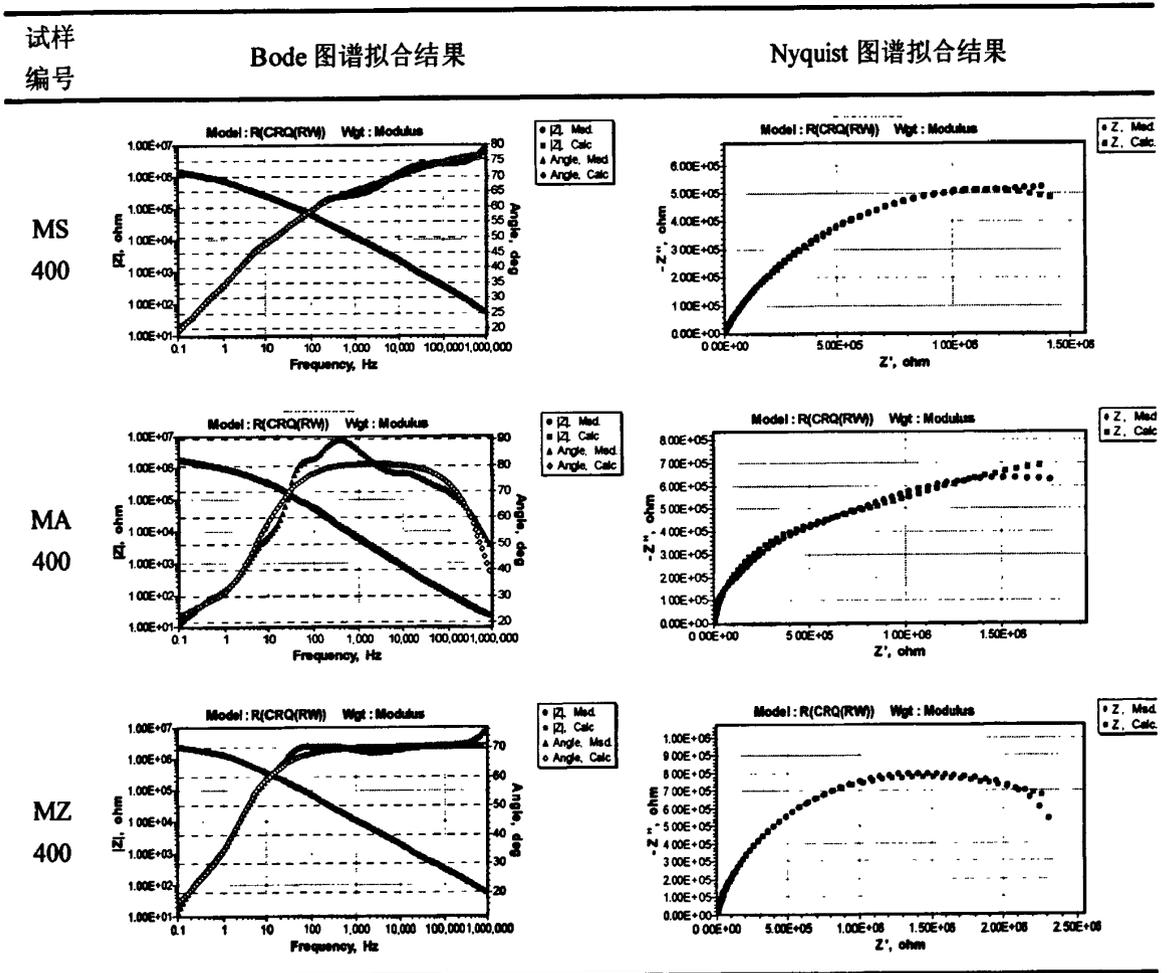


图 3.19 的 EIS 图谱进行拟合结果得出等效电路中各等效元件的参数值如表 3.6 所示。从等效元件参数值中可见，三种试样的膜层电容 C_c 值较小，膜层电阻 R_c 值较大，数值比较接近；试样与腐蚀介质发生腐蚀反应线性极化电阻 R_l 代表腐蚀反应中电荷转移所遇到的阻力，由于电荷转移在很多情况下是腐蚀反应速度决定的步骤，因此 R_l 是试样是否耐腐蚀的重要指标。三种试样在 3.5%NaCl 溶液中的 R_l 数值较大，并有 $R_{l(MZ400)} > R_{l(MS400)} > R_{l(MA400)}$ ；等效元件 Warburg 阻抗 W 值也较小。以上结果说明镁合金表面进行微弧氧化处理获得的膜层是电阻值很大，电容值很小的阻隔层，在 3.5%NaCl 溶液中能对基体

镁合金进行有效地防护。

表 3.6 试样在 3.5%NaCl 溶液中的 EIS 图谱的等效电路元件参数值

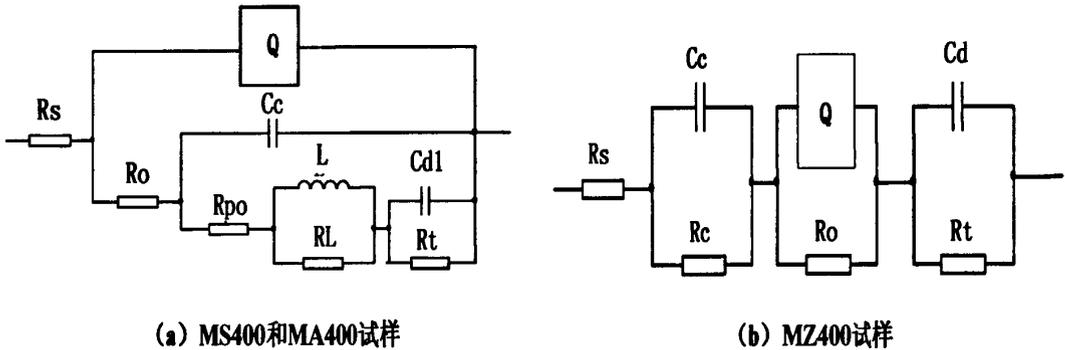
试样编号	等效元件	初始值	终止值	误差/%
MS400	溶液电阻 $R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	3.552	3.551	12.89
	膜层电容 $C_p/F\cdot\text{cm}^2$	2.154×10^{-9}	2.154×10^{-9}	3.138
	膜层电阻 $R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	2.256×10^6	2.256×10^6	2.14
	(CPE) $Q/S\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n}$	1.576×10^{-7}	1.576×10^{-7}	3.49
	N	0.6878	0.6878	0.6424
	膜层腐蚀反应电阻 $R_f/\Omega\cdot\text{cm}^2$	6.363×10^7	6.363×10^7	10.51
	$W/S\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-0.5}$	2.42×10^{-7}	2.419×10^{-7}	3.914
MA400	溶液电阻 $R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	15.01	15.02	8.157
	膜层电容 $C_p/F\cdot\text{cm}^2$	5.49×10^{-20}	2.378×10^{-21}	24.51
	膜层电阻 $R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	3.777×10^6	3.779×10^6	20.35
	(CPE) $Q/S\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n}$	5.838×10^{-8}	5.837×10^{-8}	4.018
	N	0.9011	0.9012	2.98
	膜层腐蚀反应电阻 $R_f/\Omega\cdot\text{cm}^2$	7.967×10^5	7.969×10^5	13.23
	$W/S\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-0.5}$	4.442×10^{-7}	4.444×10^{-7}	19.49
MZ400	溶液电阻 $R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	5.245	5.246	10.78
	膜层电容 $C_p/F\cdot\text{cm}^2$	5.382×10^{-11}	5.383×10^{-11}	33.92
	膜层电阻 $R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	3.508×10^6	3.51×10^6	6.96
	(CPE) $Q/S\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n}$	9.399×10^{-8}	9.399×10^{-8}	2.234
	N	0.7804	0.7804	0.516
	膜层腐蚀反应电阻 $R_f/\Omega\cdot\text{cm}^2$	2.949×10^8	2.948×10^8	8.074
	$W/S\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-0.5}$	1.98×10^{-7}	1.982×10^{-7}	11.74

(2) 试样在 $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中的 EIS 图谱的物理模型建立

由于 $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液是 H^+ 、 Cl^- 浓度较高的还原性酸，试样在其中的腐蚀与在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀存在显著区别。三种试样在 $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中的 EIS 图谱也呈现出不同的规律。根据三种试样的 EIS 图谱，可建立如图 3.22 所示的等效电路。其中 MS400 和 MA400 试样可建立相同的模型，如图 3.22 (a)，MZ400 试样可建立如图 3.22 (b) 的模型。各试样的等效电路拟合图谱如表 3.7 所示，各等效元件参数值如表 3.8 所示。

表面具有钝化膜的金属在由 Cl^- 等能引起小孔腐蚀的溶液中，钝化膜的一些表面区域吸附 Cl^- 以后，这些区域的钝化膜的溶解速度变得非常大， R_s 变得远小于成膜过程的法拉第电阻 R_f ，整个金属电极的阻抗图谱特征反映了有 Cl^- 吸附的表面区域的阻抗谱特征，即阻抗谱的低频部分出现感抗弧。在孔蚀的这一阶段，在有 Cl^- 吸附的表面区域钝

化膜的溶解速度大于成膜速度，这些表面区域的钝化膜不断减薄，这导致这些区域阳极极化电流密度增大，金属离子以很高的速度进入溶液，它们的水解使得紧靠金属表面的溶液层中 H^+ 浓度升高。另一方面，很高的阳极极化电流密度所引起的电迁移作用又使得与这些表面区域接触的溶液层中 Cl^- 的浓度升高。而 H^+ 和 Cl^- 的浓度升高又反过来使得这些表面区域的钝化膜的溶解速度进一步增大，形成一种“自催化效应”，使得这些表面区域的钝化膜不断减薄。这就是小孔腐蚀的“诱导期”（小孔腐蚀过程已经开始而尚未形成真正蚀孔的阶段）中发生的过程。因此，在钝化膜的孔蚀诱导期，金属电极的阻抗谱有两个时间常数，且在低频部分呈现感抗弧。



(a) MS400和MA400试样

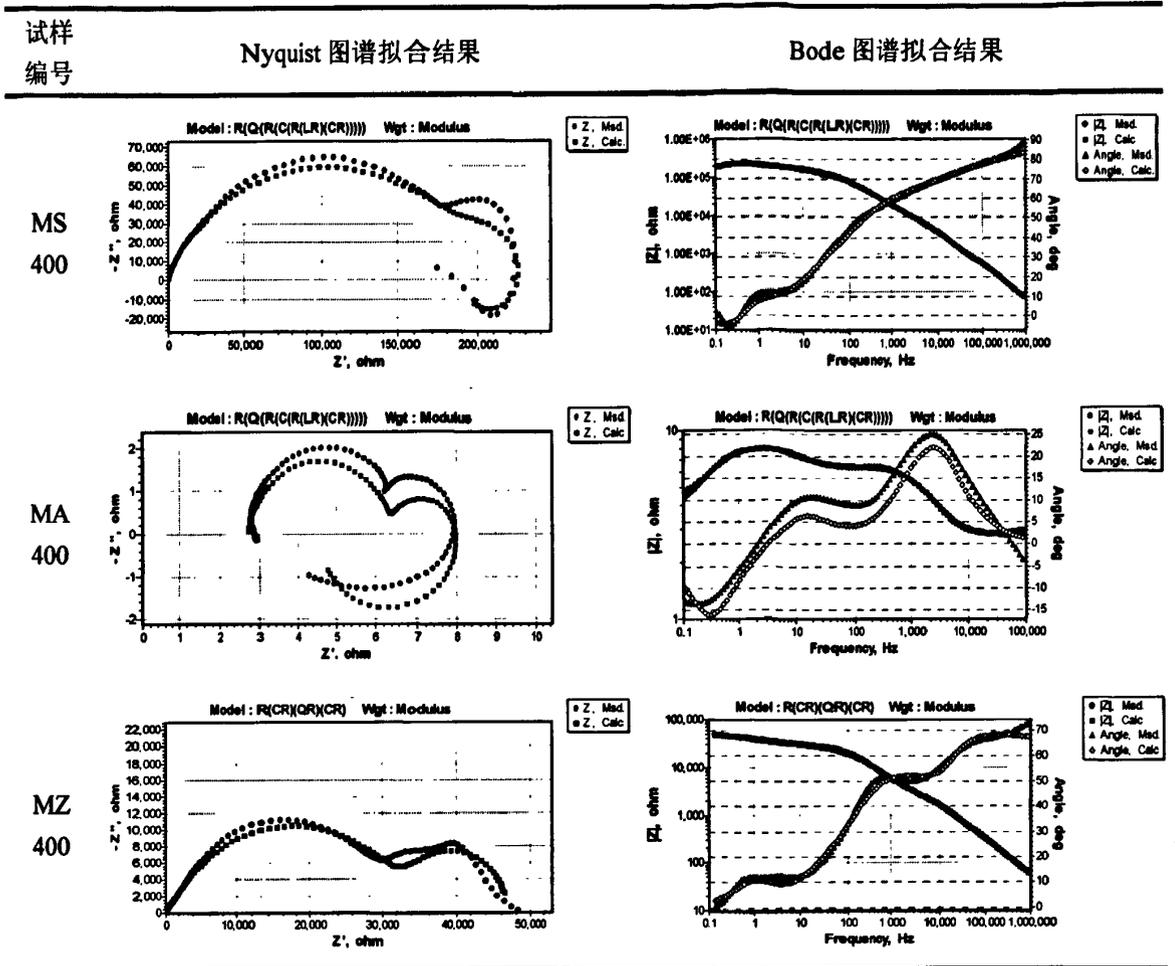
(b) MZ400试样

图 3.22 试样在 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液中 EIS 图谱的等效电路

MS400 试样和 MA400 试样在 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液中 EIS 图谱就具有上述特征。建立的等效电路模型如图 3.22 (a) 所示。其中包含的等效元件有溶液电阻 R_s ，由“弥散效应”引起的常相位角元件 (CPE) Q ，膜层孔隙处的溶液电阻 R_o ，膜层电容 C_c ，蚀孔处的溶液电阻 R_{po} ，等效电感 L ，蚀孔内阳极反应电阻 R_L ，电双层电容 C_{dl} ，以及膜层表面均匀腐蚀的腐蚀反应线性极化电阻 R_t 。

MS400 试样和 MA400 试样在 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液中的腐蚀反应包括两部分，一是膜层孔隙大量吸附 Cl^- 发生小孔腐蚀的部分，这部分主要等效元件为 L 和 R_L ；另一部分是膜层表面发生均匀腐蚀的部分，这部分主要等效元件为 C_{dl} 和 R_t 。由表 3.6 等效电路元件参数值中 R_L 和 R_t 的数值可见，MA400 试样的远小于 MS400 试样的，相差 3~5 个数量级，说明在 MA400 表面的微弧氧化膜层对腐蚀反应的阻滞能力较差，这正是 MA400 试样耐蚀性较其他试样差的原因。

表 3.7 试样在 0.25 mol·L⁻¹ HCl 溶液中 EIS 拟合图谱



在 MZ400 在 0.25mol·L⁻¹HCl 中测量 EIS 图谱的等效电路是均匀涂层的金属在介质中发生均匀腐蚀的典型电路，等效电路中出现两个时间常数，一个与膜层的电阻 R_c 、电容 C_c 有关，出现在高频端；另一个与膜层的腐蚀反应电阻 R_f 及电双层电容 C_{dl} 有关，出现在低频端。膜层腐蚀反应电阻 R_f 阻值较大，腐蚀反应进行的阻力大，难以发生。由于“弥散效应”，电极的电双层电容的频响特征与“纯电容”并不一致，而引起的常相位角元件 (CPE) Q ，以及溶液渗入膜层孔隙内形成的孔内溶液电阻 R_0 。腐蚀介质是均匀地渗入膜层体系，而且在腐蚀介质与膜层界面的腐蚀电池是均匀分布的。膜层与 0.25mol·L⁻¹HCl 溶液的腐蚀反应是以均匀腐蚀的形成进行，而不是以点蚀的形式出现。这一点可以解释在极化曲线测试时，测量结果中 MZ 系列膜层的腐蚀电流 I_{corr} 随着膜层厚度逐渐而降低，在均匀腐蚀中主要的腐蚀控制因素就是防护涂层的厚度，所以 MZ 系列膜层的耐蚀性随膜层厚度递增。

表 3.8 试样在 0.25 mol·L⁻¹HCl 溶液中的 EIS 图谱的等效电路元件参数值

试样编号	等效元件	初始值	终止值	误差/%
MS400	溶液电阻 $R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	0.01	0.043	35.15
	(CPE) $Q/S\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n}$	1.602×10^{-7}	1.602×10^{-7}	6.157
	N	0.6316	0.6316	1.378
	膜层孔隙内溶液电阻 $R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	10	13.13	17.68
	膜层电容 $C_c/F\cdot\text{cm}^{-2}$	1.922×10^{-9}	1.922×10^{-9}	5.903
	蚀孔处的溶液电阻 $R_{po}/\Omega\cdot\text{cm}^2$	0.01	0.01297	12.65
	等效电感 $L/H\cdot\text{cm}^2$	8.806×10^4	8.804×10^4	6.483
	蚀孔内阳极反应电阻 $R_i/\Omega\cdot\text{cm}^2$	2.093×10^5	2.093×10^5	7.844
	电双层电容 $C_{dl}/F\cdot\text{cm}^{-2}$	1.566×10^6	1.565×10^6	7.117
膜层腐蚀反应电阻 $R_f/\Omega\cdot\text{cm}^2$	1.924×10^3	1.924×10^3	8.54	
MA400	溶液电阻 $R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	2.721	2.721	4.5
	(CPE) $Q/S\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n}$	6.182×10^{-5}	6.168×10^{-5}	8.88
	N	0.7457	0.7456	20.66
	膜层孔隙内溶液电阻 $R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	0.05039	0.05039	4.495
	膜层电容 $C_c/F\cdot\text{cm}^{-2}$	2.346×10^{-5}	2.348×10^{-5}	15.34
	蚀孔处的溶液电阻 $R_{po}/\Omega\cdot\text{cm}^2$	0.07443	0.07443	8.602
	等效电感 $L/H\cdot\text{cm}^2$	1.367	1.367	11.28
	蚀孔内阳极反应电阻 $R_i/\Omega\cdot\text{cm}^2$	3.6	3.6	5.421
	电双层电容 $C_{dl}/F\cdot\text{cm}^{-2}$	0.007697	0.007693	26.08
膜层腐蚀反应电阻 $R_f/\Omega\cdot\text{cm}^2$	1.704	1.704	14.32	
MZ400	溶液电阻 $R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	0.01	4.456×10^{-3}	4.252
	膜层电容 $C_c/F\cdot\text{cm}^{-2}$	1.511×10^{-5}	1.51×10^{-5}	10.08
	膜层电阻 $R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	1.289×10^4	1.289×10^4	5.243
	(CPE) $Q/S\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n}$	3.41×10^{-7}	3.41×10^{-7}	3.856
	N	0.7053	0.7053	0.6143
	膜层孔隙内溶液电阻 $R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	3.359×10^4	3.359×10^4	1.246
	电双层电容 $C_{dl}/F\cdot\text{cm}^{-2}$	1.89×10^{-8}	1.89×10^{-8}	7.036
膜层腐蚀反应电阻 $R_f/\Omega\cdot\text{cm}^2$	5.426×10^3	5.426×10^3	6.977	

3.4 本章小结

本章主要对微弧氧化试样的耐蚀性进行测试，通过 CuCl₂ 溶液全浸加速腐蚀试验，测试了在三种溶液中不同工艺条件下制备试样的耐腐蚀性，分析了在试样微弧氧化前是否打磨表面，对微弧氧化膜层耐蚀性的影响；测试了试样在 NaCl 中性盐雾中的腐蚀速度；测试了试样在 3.5%NaCl 溶液、0.01 mol·L⁻¹HCl 溶液、0.25mol·L⁻¹HCl 溶液、0.5mol·L⁻¹H₂SO₄ 溶液及 0.5 mol·L⁻¹NaOH 溶液中的极化曲线，并对其进行 Tafel 斜率分析；测试了试样在 3.5%NaCl 溶液和 0.25 mol·L⁻¹HCl 溶液中交流阻抗图谱，对图谱进行等效电路拟

合，建立腐蚀模型。腐蚀试验结果均表明 MZ 体系溶液制备试样较相同工艺条件下其他体系溶液制备的试样有更高的耐蚀性；其交流阻抗图谱的等效电路拟合分析表明，该膜层耐蚀性较好应归因于膜层腐蚀倾向于均匀腐蚀。

第四章 微弧氧化膜层的分析

在几种腐蚀介质中对微弧氧化膜层腐蚀行为研究时，微弧氧化膜层都表现出对基体镁合金不同程度地防护作用。本章主要通过膜层的微观形貌，相组成等微观分析方法研究膜层对基体产生防护作用的机理；研究微弧氧化溶液体系及微弧氧化处理电参数对膜层硬度的影响。

4.1 膜层微观形貌分析

4.1.1 膜层表面形貌分析

(1) 膜层生长初期表面形貌分析

镁合金表面的微弧氧化膜层是在高电压的电场作用之下，在能够使镁合金表面产生完全钝化的溶液中，通过镁合金与溶液中离子发生高温高压的物理、化学以及电化学反应生成的。膜层在形成之初的生长方式将对其性能产生较大的影响，因此尝试利用扫描探针显微镜对膜层形成之初的表面形貌进行分析。扫描探针显微镜型号为：本原CSPM5500型，测试模式采用接触模式，测试探针型号为：Budget Sensors Cont A1。

镁合金微弧氧化膜层为分别在硅酸盐体系（MS）、铝酸盐体系（MA）及锆盐体系溶液（MZ）中，以恒定电压300V（频率为600Hz，占空比为15%）条件下，处理时间为1min制备的试样，膜层厚度1~2 μm 。试样编号分别为MS301，MA301和MZ301。

比较图4.1膜层表面形貌的扫描探针显微镜（AFM）照片，可见，MA301试样的生长增厚延垂直表面方向，有类似“山峰状”形貌，由于膜层这样的生长方式不能对腐蚀介质产生有效地阻滞作用，腐蚀介质溶液通过“山峰”之间的间隙到达膜层与镁合金基体的界面，进而对镁合金基体产生腐蚀，因此对耐蚀性不利；MZ301试样的膜层没有明显的山峰状形貌，相反，具有横向延展的纹理，在生长中可以对其他反应孔道产生覆盖封闭作用，这种生长方式有利于对腐蚀介质产生有效地横向阻滞，对基体有更好的保护作用，因此MZ系列膜层的耐蚀性高于其他膜层。MS301试样的膜层形貌处于上述两者之间，既有横向的纹理，又有部分山峰状的形貌，所以在膜层的耐蚀性方面也界于其他两种膜层之间。

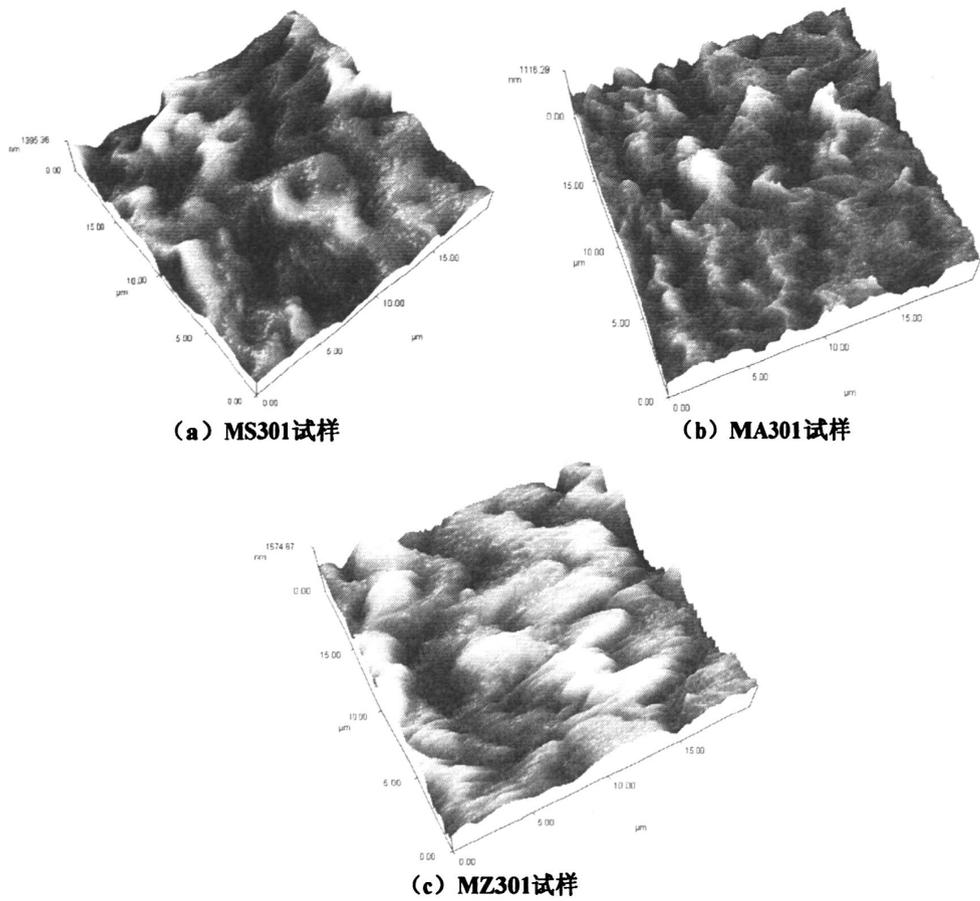


图 4.1 膜层表面形貌的扫描探针显微镜 (AFM) 照片

由图 4.1 还可以观察到, 三种试样按照相同工艺微弧氧化处理 1min 后, 其膜层的最大厚度之间的关系为 $MZ301 > MS301 > MA301$, 而且 MZ301 试样的厚度均匀性较好, 这表明 MZ301 试样的生长快, 而且表面质量好。

(2) 不同溶液及工艺制备膜层表面形貌分析

将微弧氧化处理好的试样置于丙酮中, 用超声波清洗 1min 烘干后, 对膜层表面进行喷金, 采用捷克 Tescan 公司生产的 VEGA-TS5136XM 型扫描电子显微镜进行分析。

图 4.2 为微弧氧化试样的膜层表面形貌的扫描电子显微镜照片 (SEM)。对在 MS 体系、MA 体系以及 MZ 体系溶液中按照 300# 和 400# 工艺微弧氧化处理的试样 SEM 分析中, 可以看出, AZ91D 压铸镁合金微弧氧化膜层的表面形貌具有以下结构特征:

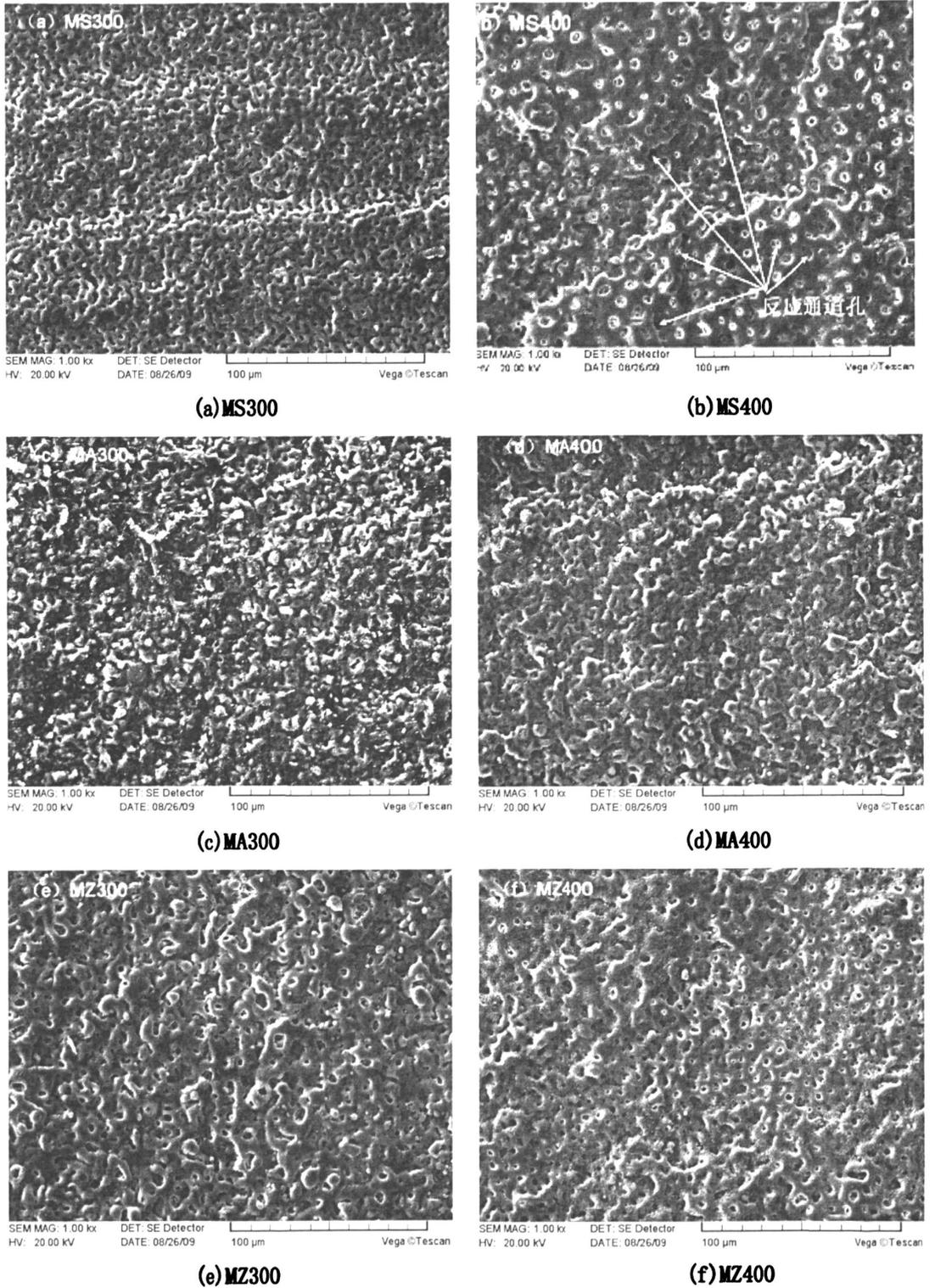


图 4.2 膜层表面形貌的扫描电子显微镜 (SEM) 照片

(a) 网-孔状结构。MS 体系和 MZ 体系溶液制备的试样膜层具有网-孔状形貌特征。这种网状形貌是有相互间连接形成的网和微弧氧化反应形成的反应通道孔构成的。MS 体系溶液制备的试样，其 MS400 试样的微弧氧化反应通道孔较 MS300 试样的约增

大了一倍以上,孔径达 $6\mu\text{m}$ 左右。而且孔径大小分布不均匀,这与微弧氧化进行时能量分别不均有关,当微弧氧化处理电压升高时,微弧氧化反应的能量增大,膜层不断生长增厚,继续生长增厚时微弧氧化反应所需的能量将进一步增大,这时试样在微弧氧化处理时,可以观察到微弧逐渐集中增大并变为桔红色,微弧在反应时对在 SEM 照片上,就是反应通道的孔。在较大的反应通道的孔周围还可以观察到微弧氧化反应时有反应物从反应通道孔中喷发并凝聚在孔四周的迹象。

MZ 体系溶液制备的试样,其 MZ300 试样的微弧氧化反应通道孔较 MS300 试样的有所增大,而 MZ400 试样的微弧氧化反应通道孔较 MS400 试样的有所减小。MZ400 试样的反应通道孔的分布及孔径较为均匀。在相同的扫描范围内,MZ400 试样中反应通道孔的数量显著减少,孔所占的总面积较 MZ300 试样的有所减少,说明这时的孔之间壁厚增大了,由此可以推断 MZ 试样随着处理电压的升高,膜层厚度的增加,微弧氧化反应过程中对原有的反应通道孔有封闭作用。

(b) 颗粒状结构。MA 体系溶液制备的试样膜层具有颗粒状形貌特征。这种膜层的生长是通过颗粒相互堆积而形成的。MA400 试样的颗粒尺寸较 MA300 的有所增大。与膜层表面形貌的扫描探针显微镜 (AFM) 分析的结果一致,这种膜层结构不能对腐蚀介质产生形成完整、有效地横向阻滞作用,腐蚀介质很容易通过颗粒的间隙达到镁合金基体,因此对耐蚀性不利。在腐蚀试验中,MA 系列膜层的耐蚀性均较其他膜层差。

由图 4.3 为 MZ 试样放大 3000 倍的表面 SEM 照片中,可以观察到 MZ400 试样膜层较 MZ300 试样的表面更加平整,微弧氧化反应通道孔径大小更均匀,孔径还有缩小的趋势,可见 MZ 膜层在生长时能够对原有的反应通道孔起到很好地封闭作用。在 MZ400 试样表面,最小的反应通过孔径还不足 $1\mu\text{m}$ 。在较大的反应通道孔中还可以观察到,内层的膜层网一孔,说明该反应通道孔非垂直于表面的通孔,而是蜿蜒曲折或被封闭阻隔。另外,在膜层中还存在着一些细微的裂纹,这是膜层在生长过程中由于微应力而产生的。

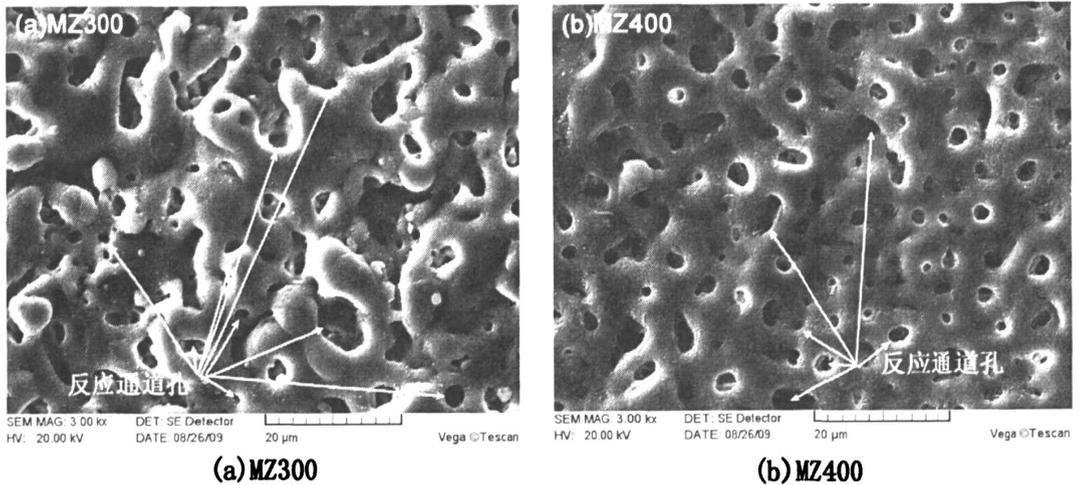


图 4.3 MZ 试样局部放大的 SEM 照片

面 MS400、MA400 及 MZ400 试样经盐雾腐蚀后的表面 SEM 照片如图 4.4 所示。图 4.4 (a)、(b) 为 MS400 试样经过 264h 盐雾腐蚀后的膜层表面。在膜层表面存在两类腐蚀：一类是较浅的点蚀孔（如图 4.4 (a)），另一类是较深的点蚀孔和大片的剥蚀共同形成的腐蚀区域（如图 4.4 (b)）。图 4.4 (c)、(d) 为 MA400 试样经过 264h 盐雾腐蚀后的膜层表面。在膜层表面存在两类腐蚀：一类是直径超过 0.1mm 的点蚀坑（如图 4.4 (c)），另一类也是较深的点蚀孔和大片的剥蚀共同形成的腐蚀区域（如图 4.4 (d)）。形成点蚀孔的腐蚀很可能是由膜层表面微弧氧化时残留的反应通道孔所诱发的。当膜层暴露于腐蚀介质中，腐蚀介质首先会通过反应通道孔逐渐渗入膜层内，在膜层内发生腐蚀反应，进而膜层内形成蚀孔并不断扩大，当蚀孔向深处发展到达膜层与镁合金基体界面后，蚀孔就形成了穿孔，这时膜层对镁合金基体不再具有保护作用，腐蚀将快速在基体表面进行。图 4.4 (e)、(f) 为 MZ400 试样经过 384h 盐雾腐蚀后的膜层表面。在膜层上有局部的剥蚀（如图 4.4 (e)）和表整体的均匀腐蚀（如图 4.4 (f)），没有观察到点蚀现象。

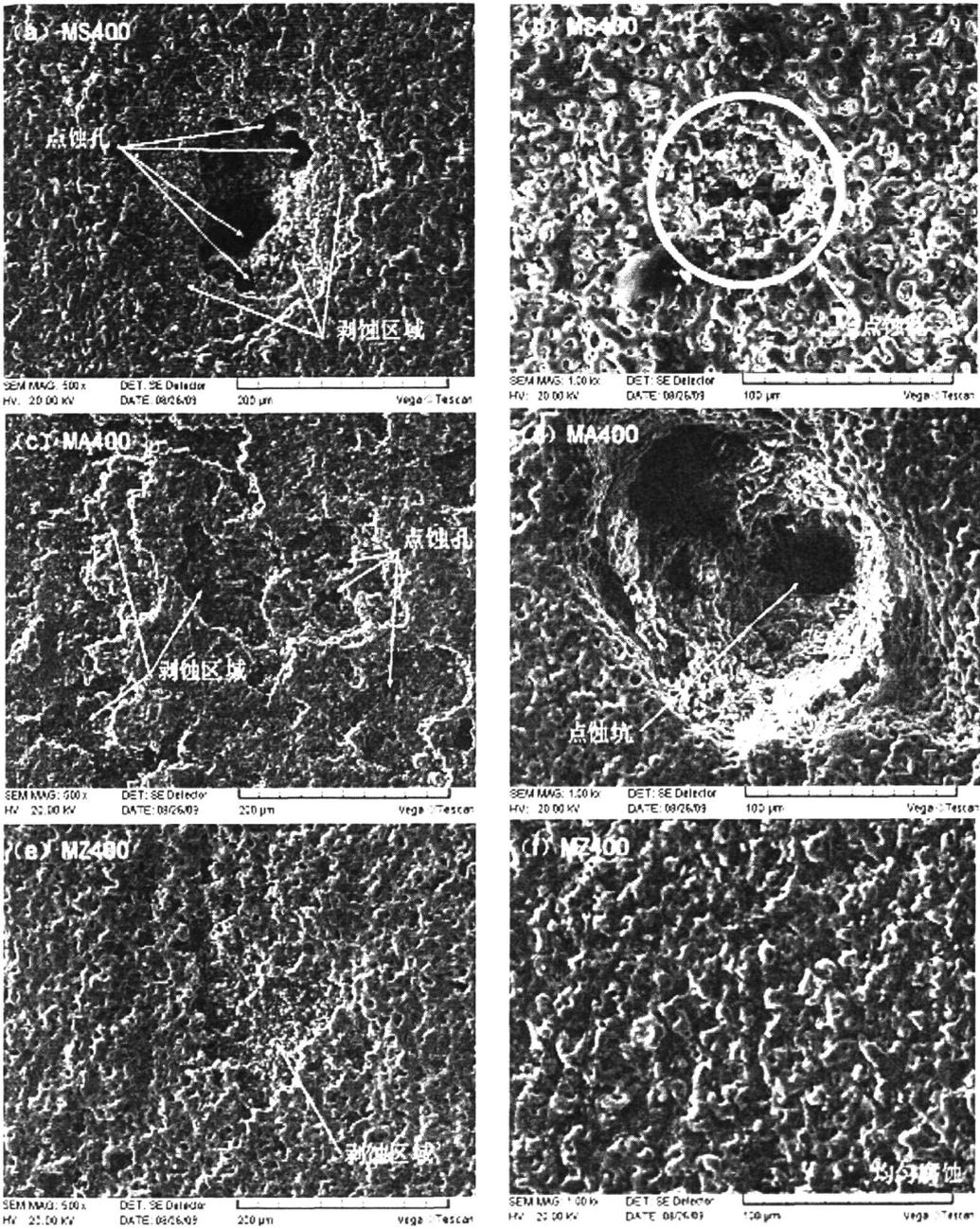


图 4.4 试样经盐雾腐蚀后的表面 SEM 照片

4.1.2 膜层截面形貌分析

将微弧氧化处理好的试样镶嵌于环氧树脂中，对试样的横截面进行打磨抛光，再置于丙酮中，用超声波清洗 1min 后，对打磨抛光表面进行喷金，然后进行 SEM 分析。

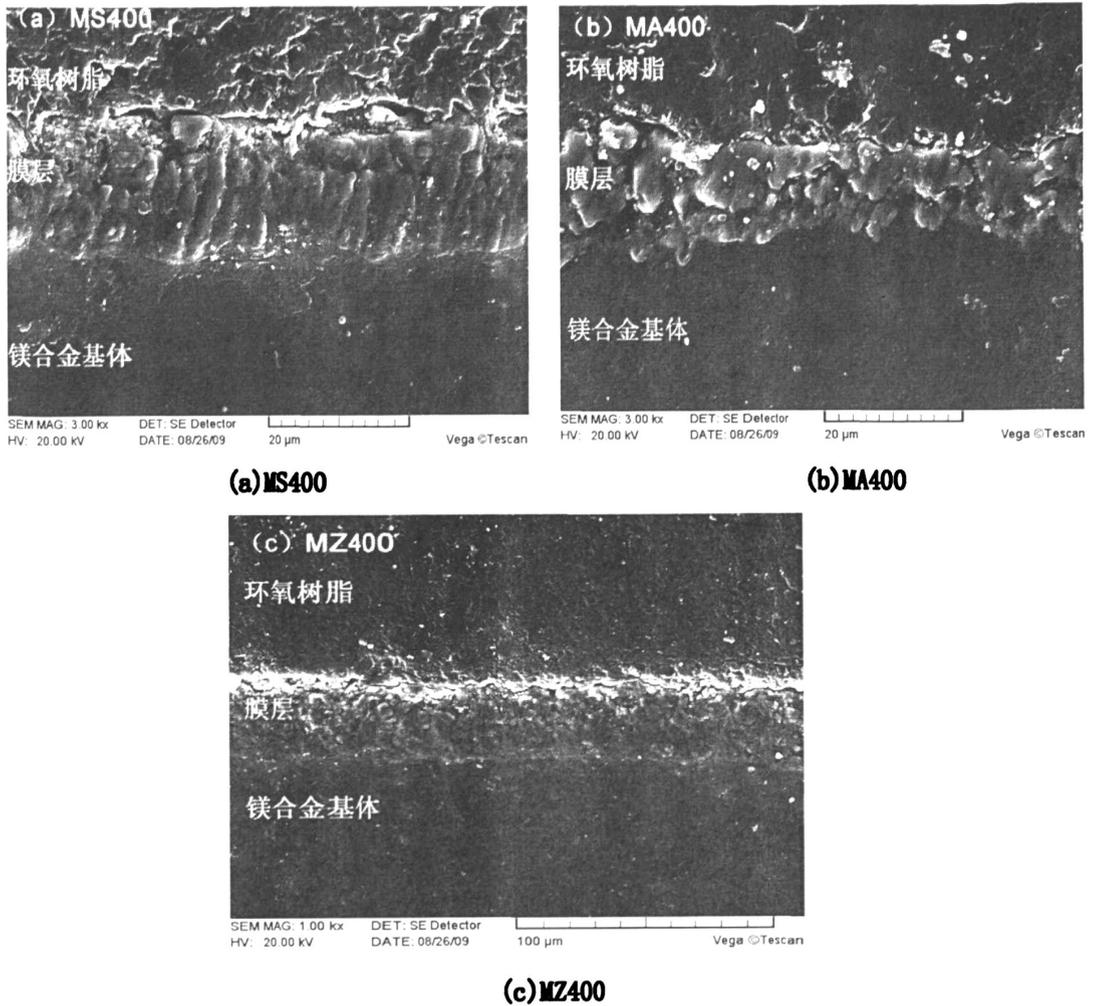


图 4.5 试样的截面 SEM 照片

图 4.5 为试样的截面 SEM 照片。MS400 试样膜层在靠近镁合金与膜层界面附近的内层出现垂直于界面的柱状形态，在膜层外层则较为疏松，存在较大颗粒。MA400 试样膜层从内向外整体都比较疏松，可以观察到较多的孔隙，这应与该膜层的生长方式以“颗粒状结构”相关。MZ400 试样膜层较为致密，颗粒均匀细小。

图 4.6 为 MZ300'试样和 MZ300 试样截面的 SEM 照片，试样的膜层厚度约为 $10\mu\text{m}$ 左右，MZ300'试样的基体部分可以观察到压铸缺陷。膜层中存在大量的微弧氧化时留下的反应通道孔，这些孔中有许多是延垂直于试样表面方向分布的，还有由膜层表面直至膜层与镁合金基体界面处的通孔。显然，这种孔和孔的分布对膜层的耐蚀性都是很不利的，腐蚀介质很容易透过膜层到达基体。

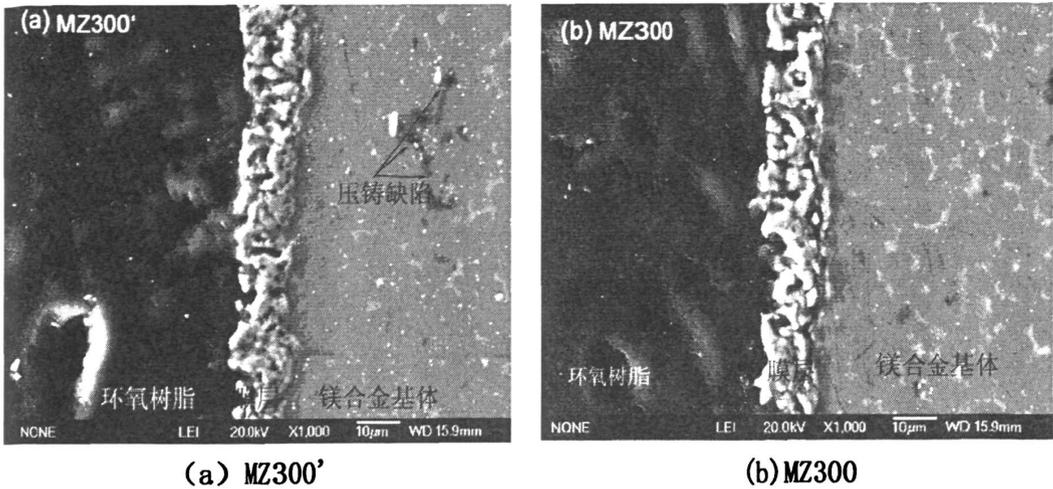


图 4.6 MZ300'试样和 MZ300 试样的截面 SEM 照片

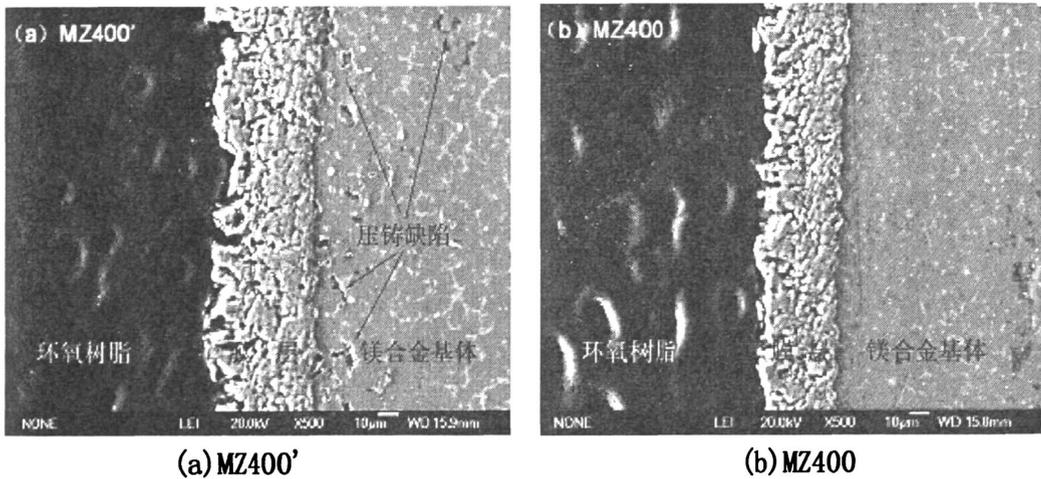


图 4.7 MZ400'和 MZ400 试样的截面 SEM 照片

在图 4.7 为 MZ400'试样和 MZ400 试样截面的 SEM 照片，MZ400'试样的膜层厚度约为 $38\mu\text{m}$ ，膜层由表至里面存在约 50%的疏松层，基体表面缺陷越多，其对应部分的疏松层越厚，甚至会触及界面。这表明镁合金的表面压铸缺陷不仅影响膜层与镁合金基体的界面性能，而且会导致微弧氧化膜层的致密性下降，进而使其耐蚀性降低。

原始样经过打磨去除表面缺陷后，微弧氧化处理的 MZ400 试样的膜层厚度约为 $30\mu\text{m}$ 左右，膜层较未打磨试样的变得更加致密，与其表面 SEM 的形貌一致；随着膜层生长、厚度增加，原先形成的反应通道孔被覆盖填充，几乎观察不到垂直与表面的反应通道的残留。膜层与基体的界面清晰，结合良好。仅在膜层表面附近其致密性略低，其余部分均匀而致密。

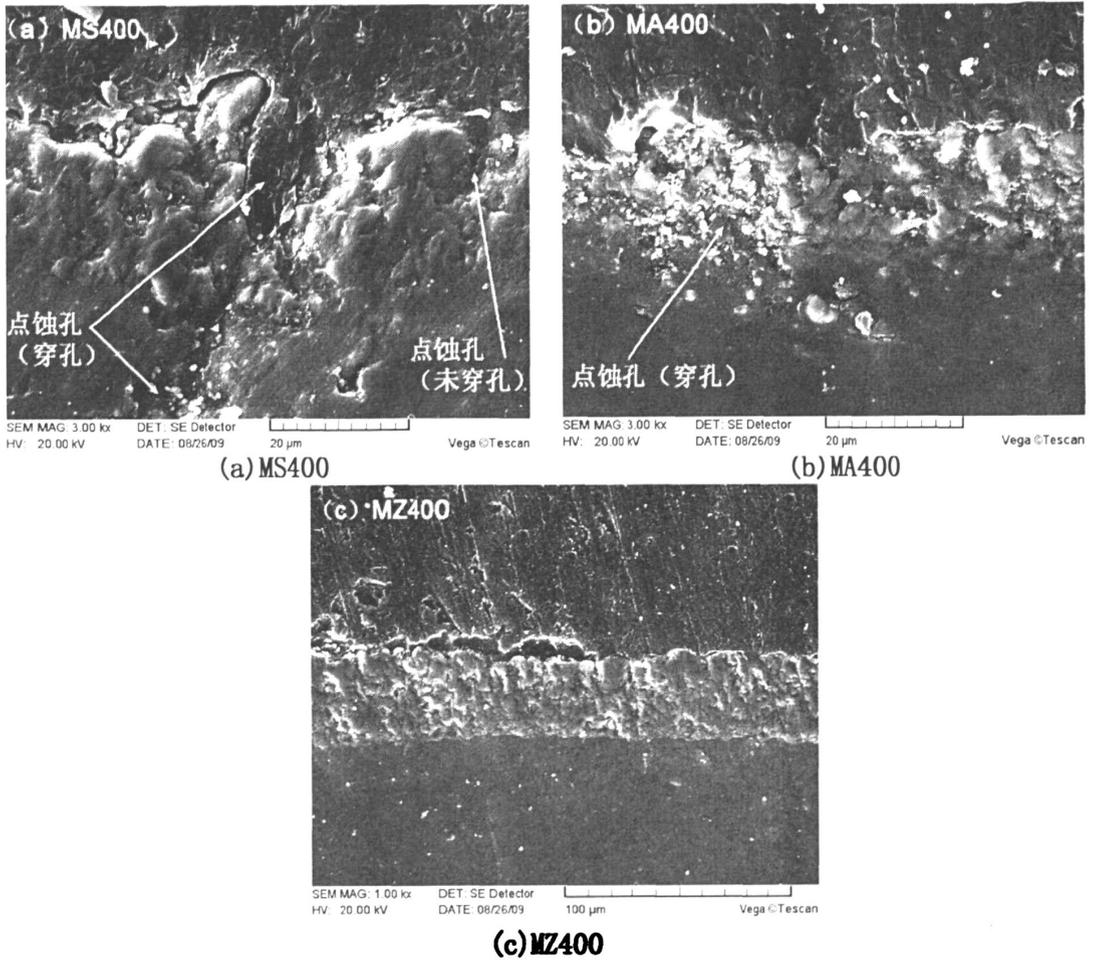
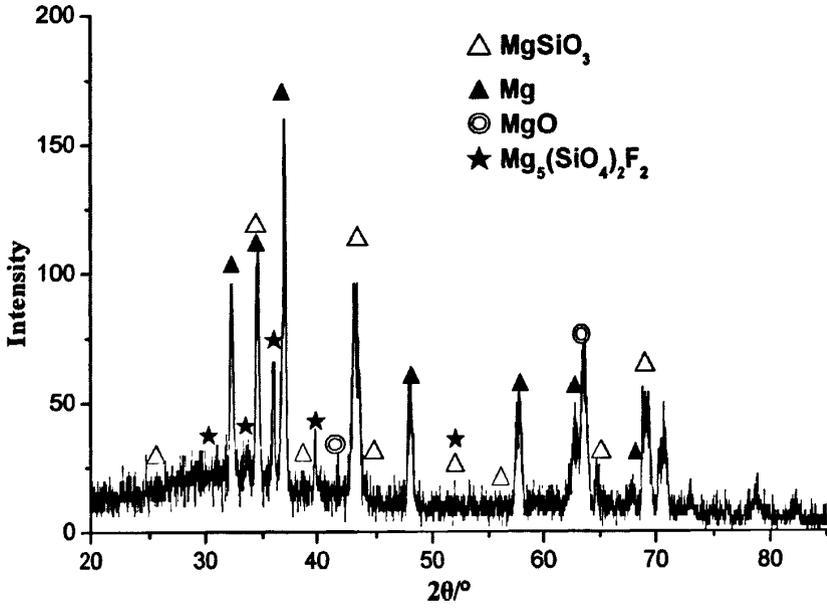


图 4.8 试样经盐雾腐蚀后的截面 SEM 照片

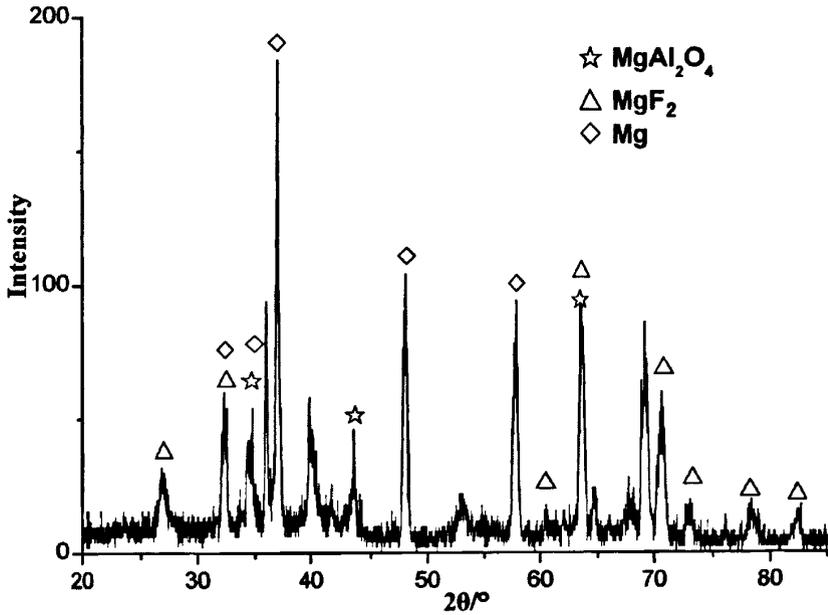
图 4.8 为试样经盐雾腐蚀后的 SEM 照片。经过 264h 盐雾腐蚀后，MS400 试样出现点蚀现象，试样上有较浅的蚀点和已经贯穿膜层的点蚀孔如图 4.8 (a)；MA400 试样经过 264h 盐雾腐蚀后，也出现贯穿的点蚀孔，这种蚀孔在膜层与基体的界面附近腐蚀严重，蚀孔内膜层有粉化倾向如图 4.8 (b)；经过 384h 盐雾腐蚀后，MZ400 在盐雾腐蚀前后，膜层截面仍然均匀、致密无明显点蚀孔存在如图 4.8 (c)。说明在盐雾腐蚀过程中，NaCl 溶液可以逐渐渗入 MS400 和 MA400 试样表面的微弧氧化膜层，进而与基体镁合金发生腐蚀，而 MZ400 试样表面的膜层可以有效地阻挡 NaCl 溶液的渗入，使基体完好无损。

4.2 膜层物相组成分析

4.2.1 膜层相成分的 XRD 分析



(a) MS400 试样



(b) MA400 试样

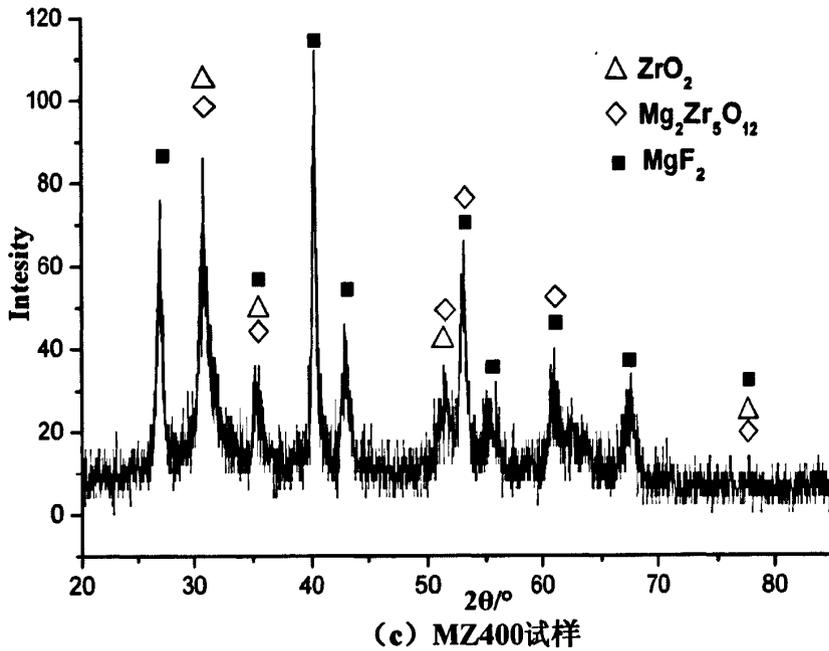


图 4.9 膜层的 X-射线衍射图谱

采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO 型 X-射线衍射仪对膜层进行物相分析。图 4.9 为膜层的 X-射线衍射图谱。硅酸盐体系溶液中制备的膜层主要由 MgSiO_3 , Mg , MgO 及少量 $\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ 组成, 其中 MgSiO_3 陶瓷是主要的抗腐蚀物质; 铝酸盐体系溶液中制备的膜层主要由 MgAl_2O_4 , MgF_2 , Mg 组成; 对于锆盐体系处理膜层, 在 XRD 衍射峰中存在 ZrO_2 , MgF_2 , 以及 $(\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12})$ 氧化锆镁相。 $(\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12})$ 氧化锆镁相的分子式即 $(\text{MgO})_2(\text{ZrO}_2)_5$, 这说明该项物质是由 MgO 和 ZrO_2 按照 2:5 比例组成的化合物。

在锆盐体系溶液制备微弧氧化膜层主要由 ZrO_2 相组成。表明在溶液中添加的 Zr 元素通过微弧氧化的复杂反应已经进入膜层中。膜层的优异性能应源于 ZrO_2 的特性:

(1) 二氧化锆 (ZrO_2) 熔点比锆高, 达 2700°C , 是自然界中耐火性能最好的材料之一。二氧化锆的导热性能差, 但导电能力很强, 还具有对许多酸类、熔融石英和玻璃的抗腐蚀性, 即使加热到 1900°C 以上也不会与熔融的铝、铁、镍、铂等金属、硅酸盐和酸性炉渣发生作用。所以常用它制造各种实验室设备 (如坩埚、马弗炉试管等)、熔化高熔点金属如铂 (熔点 1755°C) 和铯 (熔点 1950°C) 等金属的仪器, 以及熔化石英、玻璃等的仪器。

(2) 二氧化锆在许多气体, 如硫化氢、酸性蒸汽等的环境下非常稳定, 在相应的

情形下也直接用它作为染料^[132]。

(3) 搪瓷和玻璃中加入二氧化锆可以使它们增强抵抗酸、碱腐蚀的能力。用二氧化锆衬砌的高温炉, 受热后体积不会增大很多, 温度变化对它影响很小, 炉体不致因热胀冷缩而产生裂缝, 可以大大延长炉子的寿命。

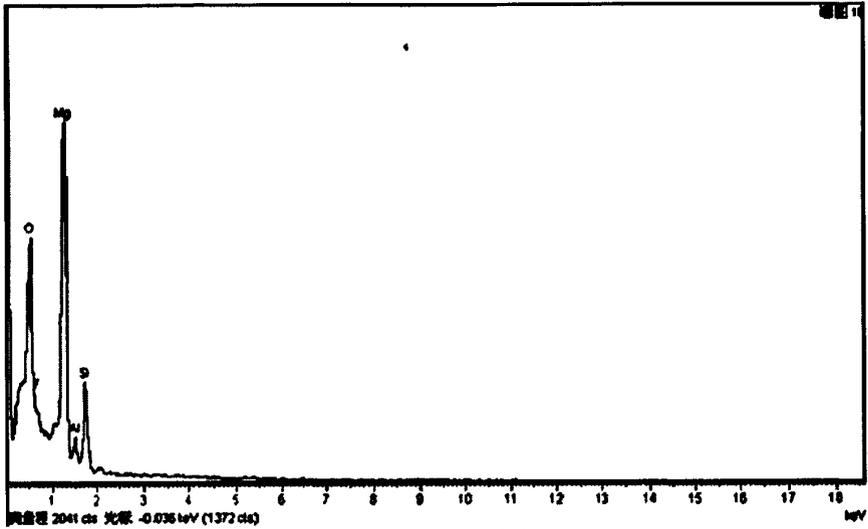
(4) 氧化锆作耐火材料, 加进 5% 的氧化钙作稳定剂, 它的耐热温度比氧化铝高 500℃, 绝热能力比添加以前提高三倍。

(5) 白色的二氧化锆掺进陶瓷, 能使陶瓷更洁白光亮、更耐热, 强度也有所增加, 用这种陶瓷制造高温绝缘瓷瓶, 绝缘能力很强, 膨胀系数很小。锆盐体系溶液制备膜层中含 ZrO_2 陶瓷还使膜层表面呈现出亮白的色泽, 这与在硅酸盐、铝酸盐体系溶液中制备的膜层呈灰白色截然不同。

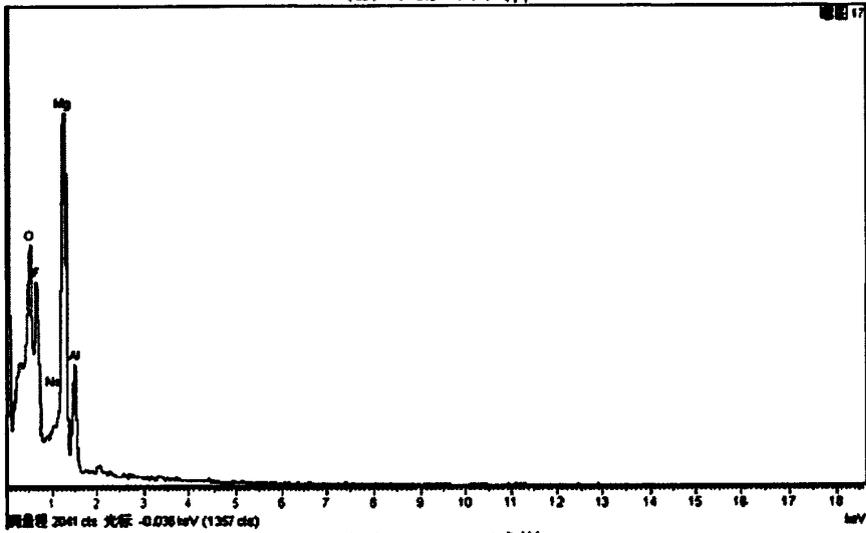
4.2.2 膜层元素能谱分析

(1) 膜层表面元素分析

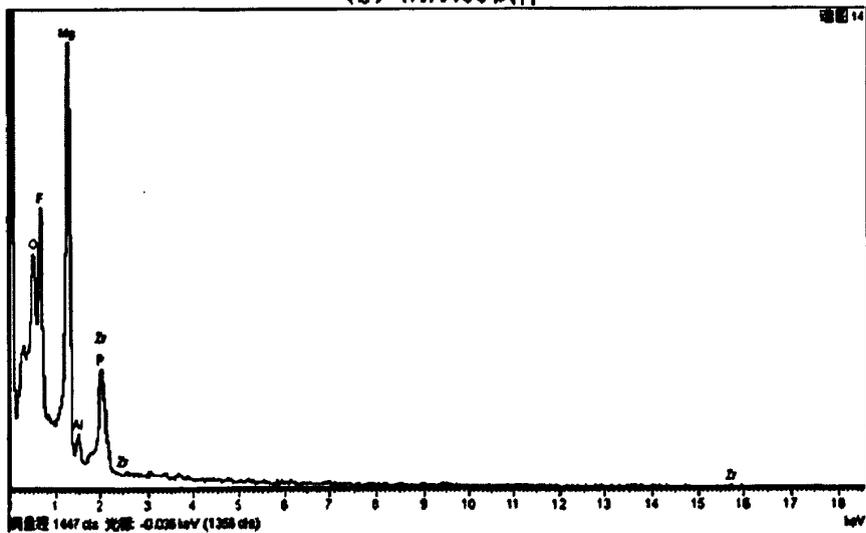
图 4.10 为膜层表面元素的能谱。MS400 试样的膜层表面分布着 O, F, Mg, Al, Si 元素, 其中 Mg, Al 元素是由基体迁移至膜层, O, F, Si 元素是在微弧氧化反应时由溶液迁移至膜层的; MA400 试样的膜层表面分布着 O, Mg, Na, Al 元素, 其中 Mg 元素是以基体参与微弧氧化反应时形成含 Mg 的化合物存在于膜层, O 和 Na 元素是在微弧氧化反应时由溶液迁移至膜层的, Al 元素有可能是由溶液或基体迁移至膜层; MZ400 试样的膜层表面分布着 O, F, Mg, Al, Zr, P 元素, 其中 Mg, Al 元素是由基体迁移至膜层, O, F, Zr, P 元素是在微弧氧化反应时由溶液迁移至膜层的, Zr 元素是试图提高膜层耐蚀性, 在溶液试验设计中的主要添加元素。能谱分析结果表面 Zr 能够通过微弧氧化反应存在于膜层。膜层中各元素相对含量如表 4.1 所示。



(a) MS400试样



(b) MA400试样



(c) MZ400试样

图 4.10 膜层表面元素分析

表 4.1 膜层中元素相对含量

元素	MS400 试样/%		MA400 试样/%		MZ400 试样/%	
	重量百分比	原子百分比	重量百分比	原子百分比	重量百分比	原子百分比
O	42.71	52.86	21.44	26.98	15.96	21.58
F	8.68	9.04	38.45	40.74	42.08	47.92
Mg	33.89	27.61	32.61	26.71	27.65	24.60
Al	3.64	2.67	7.50	5.57	2.09	1.67
Si	11.08	7.82	—	—	—	—
P	—	—	—	—	2.88	2.01
Zr	—	—	—	—	9.34	2.22
总量	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

(2) 膜层截面元素分析

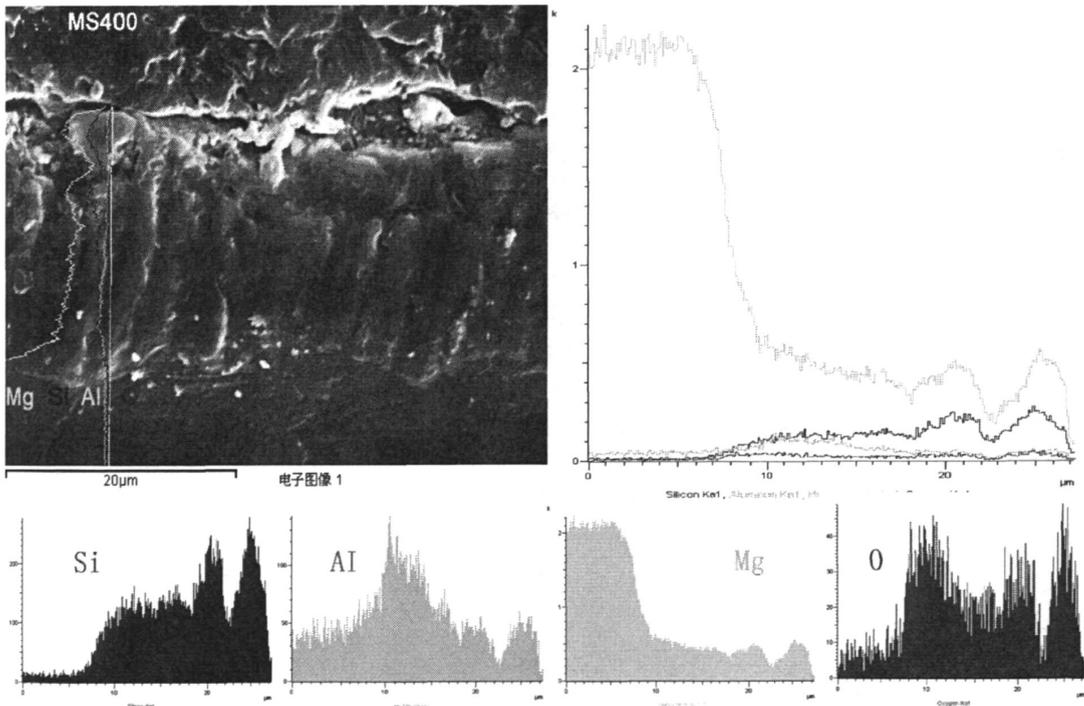


图 4.11 MS400 试样膜层截面元素分析

图 4.11 为 MS400 试样膜层截面元素分析。膜层表面附近的硅元素含量较高，膜层表面附近形成的含有 $MgSiO_3$ 的陶瓷，可以对腐蚀介质产生较好的抗蚀作用。

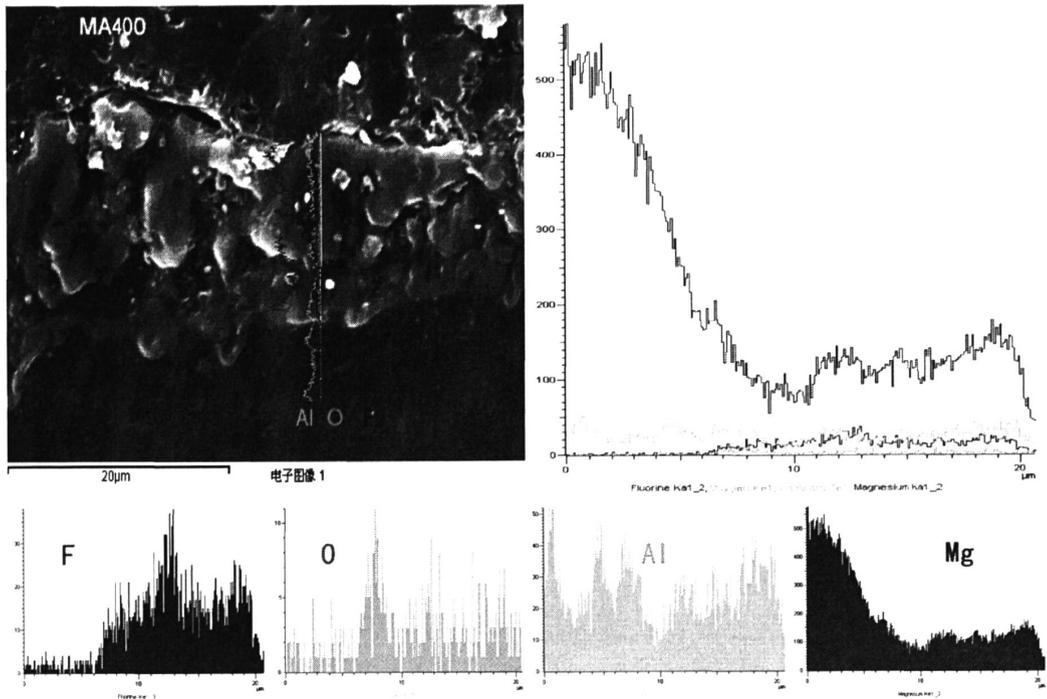


图 4.12 MA400 试样膜层截面元素分析

图 4.12 为 MA400 试样膜层截面元素分析。膜层与基体界面处 Mg 和 O 元素含量高于膜层内的，表明界面附近膜层中 MgO 含量高，由于 MgO 非常疏松，耐蚀性能差，在腐蚀介质渗入膜层还未到达基体时，界面附近的富 MgO 层迅速腐蚀，破坏膜层对基体的防护作用。

膜层中的 Al 元素较少，甚至略少于基体中的。这说明在微弧氧化溶液中添加铝酸盐，试图通过微弧氧化的高温、高压反应在膜层中生成氧化铝的改善膜层耐蚀性的方法，其效果并不理想。图 4.13 为 MZ400 试样膜层截面元素分析。Zr 元素均匀的分布膜层，使膜层呈现出均匀的抗腐蚀性能。故在腐蚀试验中，出现随膜层的增厚，膜层耐蚀性提高，并且在腐蚀介质中发生均匀腐蚀，这再次验证膜层的腐蚀物理模型是合理的。大量 Zr 元素存在于膜层中是膜层耐腐蚀的物质基础。

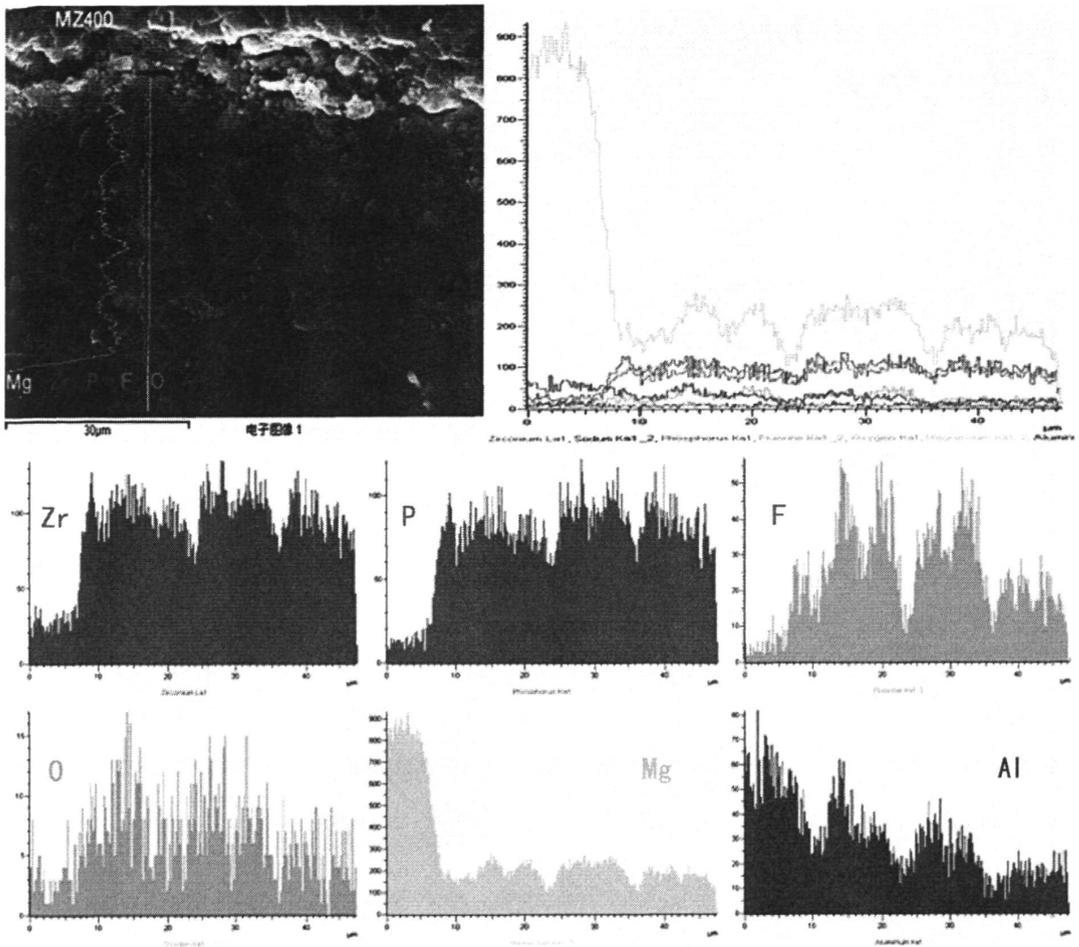


图 4.13 MZ400 试样膜层截面元素分析

4.3 膜层硬度分析

4.3.1 微弧氧化时间的影响

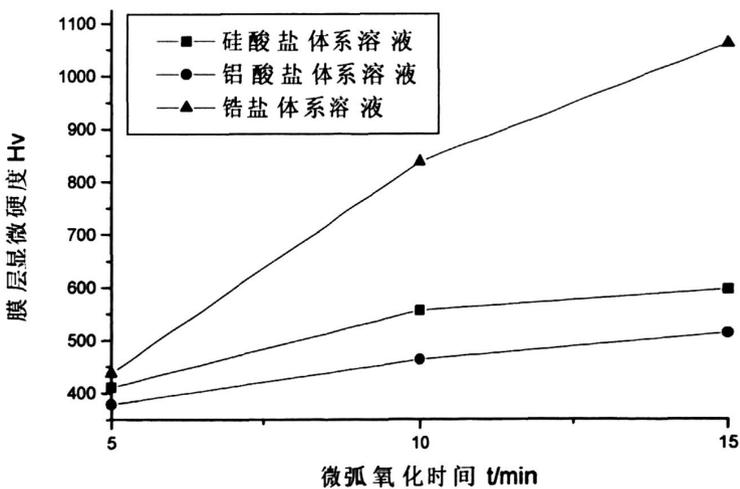


图 4.14 膜层显微硬度随微弧氧化时间的变化规律

图 4.14 为膜层显微硬度随微弧氧化时间的变化规律。在相同处理时间下，锆盐溶液制备膜层的显微硬度明显高于其他溶液制备膜层的，铝酸盐溶液制备膜层的显微硬度最低。随着微弧氧化时间的延长，在三种不同体系溶液中制备的微弧氧化膜层的显微硬度都有所升高。微弧氧化处理 5min、10min 和 15min 相比，在 5~10min 阶段膜层硬度增加幅度更为显著。尤其对于铝酸盐和硅酸盐溶液处理的膜层，在 10~15min 阶段显微硬度增加幅度较小。这可能与测量时镁合金基体对测量的干扰有关。随着微弧氧化时间的延长，膜层厚度逐渐增加，显微硬度测量时，镁合金基体的干扰越弱。

4.3.2 电源脉冲频率的影响

图 4.15 为膜层显微硬度随脉冲频率的变化规律，与微弧氧化处理时间对膜层显微硬度的影响规律相似，在相同频率下，锆盐溶液制备膜层的显微硬度明显高于其他溶液制备膜层的，铝酸盐溶液制备膜层的显微硬度最低。随着频率的升高，膜层的显微硬度都呈现出上升的趋势，锆盐溶液制备膜层的显微硬度增加幅度更为显著。随着脉冲频率的增加，微弧氧化膜层的致密性有所增加，这使得膜层的显微硬度增加。但是，试验中频率过高时，试样在微弧氧化处理过程中，表面容易出现局部击穿放电的烧蚀现象。因此，频率不宜设定过高。

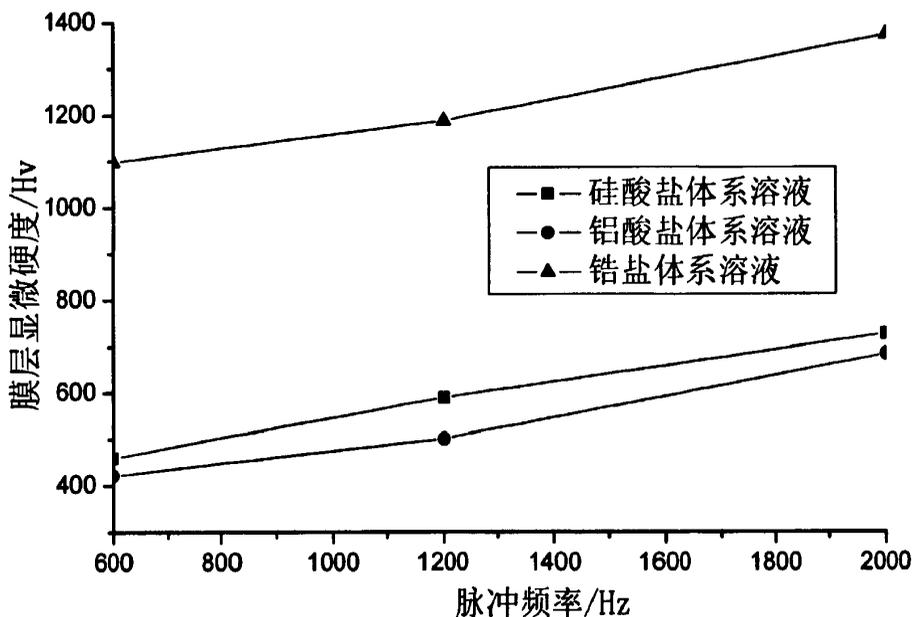


图 4.15 膜层显微硬度随脉冲频率的变化规律

4.4 膜层腐蚀行为机理分析

对微弧氧化试样的耐蚀性评价时,进行了 CuCl_2 溶液全浸加速腐蚀试验, NaCl 中性盐雾试验,采用电化学工作站测试了试样在 3.5% NaCl 溶液、 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液、 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液及 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的极化曲线,以及试样在 3.5% NaCl 溶液和 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中交流阻抗图谱。腐蚀试验结果均表明 MZ 体系溶液制备试样较相同工艺条件下其他体系溶液制备的试样有更高的耐蚀性。在对膜层微观分析中,可以寻找出膜层腐蚀行为本质和影响因素,现进行具体讨论:

1. 膜层元素成分及相成分

材料的性能与材料物相组成有着本质的联系,微弧氧化膜层的耐蚀性也不例外。对膜层相组成的 X-射线衍射分析和膜层表面、截面元素能谱分析,可以得出膜层抗腐蚀的本质。

(1) 铝酸盐体系溶液中制备的膜层主要由 MgAl_2O_4 , MgF_2 , Mg 组成,其中 MgAl_2O_4 是膜层的主要抗蚀物质。但是在膜层元素能谱分析发现,膜层中存在 Al 元素,Al 元素可能是由溶液或基体迁移至膜层;膜层中的 Al 元素含量较少,甚至略少于基体中的。这说明 Al 元素主要是由基体迁移至膜层的,在微弧氧化溶液中添加铝酸盐,试图通过微弧氧化的高温、高压反应在膜层中生成含铝的陶瓷以改善膜层耐蚀性的方法,其作用十分有限。

膜层与基体界面处 Mg 和 O 元素含量较高,表明界面附近膜层可能存在 MgO ,由于 MgO 非常疏松,耐蚀性能差,在腐蚀介质渗入膜层还未到达基体时,界面附近的富 MgO 层迅速腐蚀,破坏膜层对基体的防护作用。例如,图 4.8 (b) 所示 MA400 试样经过 264h 盐雾腐蚀后的 SEM 照片,膜层中出现贯穿的点蚀孔,蚀孔在膜层与基体的界面附近腐蚀严重,蚀孔内膜层有粉化倾向。这种腐蚀现象很可能与膜层与基体界面存在 MgO 有关。

(2) 硅酸盐体系溶液中制备的膜层主要由 MgSiO_3 , Mg , MgO 及少量 $\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ 组成,其中 MgSiO_3 陶瓷是主要的抗腐蚀物质。基体镁合金中的 Si 元素含量低,小于 0.05%,所以 Si 元素应该是在微弧氧化反应时由溶液迁移至膜层内的。这表明可以在溶液中添加硅酸盐,对膜层成分改性,提高膜层的耐蚀性。

膜层截面元素分析得出,膜层表面附近的硅元素含量较高,可见硅主要是由溶液反

应迁移膜层表面，形成的含有 $MgSiO_3$ 的陶瓷，可以对腐蚀介质产生较好的抗蚀作用。

(3) 锆盐体系处理膜层，主要由 ZrO_2 ， MgF_2 ，以及 $(Mg_2Zr_5O_{12})$ 氧化锆镁相组成。在基体镁合金中的不含 Zr 元素，因此 Zr 元素只通过微弧氧化反应迁移至膜层中。膜层优异的耐腐蚀性能来源于 ZrO_2 陶瓷的特性。

膜层截面元素分析表明，主要起抗蚀作用的 Zr 元素均匀分布于膜层，这一方面使膜层呈现出均匀的抗腐蚀性能；因而，在腐蚀试验中，出现随膜层的增厚，膜层耐蚀性提高，并且在腐蚀介质中发生均匀腐蚀。另一方面，在微弧氧化溶液中添加锆盐，通过微弧氧化反应在膜层中生成含锆的陶瓷以改善膜层耐蚀性的方法，其作用十分显著。

2. 膜层结构

膜层的耐蚀性除了由膜层的物相组成决定外，还与膜层的结构有很大关系。膜层的生长方式、膜层结构是否致密、连续等都是膜层抗蚀的重要因素。

图 4.1 膜层表面形貌的原子力显微镜 (AFM) 照片，显示在试样表面初始形成的薄膜中 MA301 试样的生长增厚延垂直于表面方向，有类似“山峰状”形貌；MZ301 试样的膜层具有横向延展的纹理，在生长中可以对其他反应孔道产生覆盖封闭作用，这种生长方式有利于对腐蚀介质产生有效地横向阻滞，对基体有更好的保护作用；MS301 试样的膜层形貌处于上述两着之间，既有横向的纹理，又有部分山峰状的形貌。

图 4.2 微弧氧化试样的膜层表面形貌的扫描电子显微镜 (SEM) 照片反映出，微弧氧化处理 10min 的膜层生长的结构特征是：MS 体系和 MZ 体系溶液制备的试样膜层具有网-孔状形貌特征，这种网状形貌是有相互间连接形成的网和微弧氧化反应形成的反应通道孔构成的。MS 体系溶液制备的试样，其表面的微弧氧化反应通道孔随微弧氧化处理电压升高而增大。MZ 体系溶液制备的试样，其反应通道孔的孔径和数量随处理电压升高而减小并且更加均匀。可见 MZ 试样随着处理电压的升高，膜层厚度的增加，微弧氧化反应过程中对原有的反应通道孔有封闭作用。这种膜层的生长结构使其在所有的腐蚀试验中，都表现出优异的耐蚀性。

MA 体系溶液制备的试样膜层具有颗粒状形貌特征。这种膜层的生长是通过颗粒相互堆积而形成的。膜层表面的颗粒尺寸随微弧氧化处理电压升高而增大。这种膜层结构与其初始生成的薄膜生长状态相似，膜层生长沿垂直表面方向，这种膜层结构不能对腐蚀介质产生形成完整、有效地横向阻滞作用，腐蚀介质很容易通过颗粒的间隙达到镁合

金基体，因此对耐蚀性不利。在所有的腐蚀试验中，MA 系列膜层的耐蚀性均较其他膜层差。

3.膜层腐蚀模型

在浸泡腐蚀试验、盐雾腐蚀试验及多种介质的电化学腐蚀试验中，按照相同工艺参数微弧氧化处理试样，表现出不同的腐蚀行为。总体上，铝酸盐体系溶液处理的试样，耐蚀性较差；硅酸盐体系溶液处理的试样，耐蚀性居中；锆盐体系溶液处理的试样，耐蚀性最好；随着试样厚度的增加，耐蚀性都有所增加。

试样具有不同的腐蚀行为源于其膜层在介质中进行腐蚀反应的机理不同。镁合金的化学性质活泼，易发生腐蚀，当其表面覆有涂层时，在腐蚀性介质中，容易发生点腐蚀。图 4.4 (a)、(b)、(c)、(d) 所示 MS400 和 MA400 试样经过 264h 盐雾腐蚀后的照片显示，在膜层表面存在典型的局部腐蚀现象——点蚀孔和点蚀坑，蚀孔向深处发展到达膜层与镁合金基体界面后，蚀孔就形成了穿孔，这时膜层对镁合金基体不再具有保护作用，腐蚀将快速在基体表面进行。图 4.4 (e)、(f) 为 MZ400 试样经过 384h 盐雾腐蚀后的膜层表面。在膜层上有局部的剥蚀（如图 4.4 (e)）和表面整体的均匀腐蚀（如图 4.4 (f)），没有观察到点蚀现象。

图 3.9 所示试样在 3.5%NaCl 溶液中经极化曲线测试后的表面宏观照片，可以看出，电化学测试结束后 MS400 试样表面有明显的蚀点，MA400 试样表面有大而深的蚀坑，MZ400 试样表面无明显点蚀现象，而 MZ400 试样阳极极化曲线观察不到明显的点蚀电位 E_{pt} 。说明 MS400、MA400 试样和 MZ400 试样的腐蚀机理不同。

从试样在腐蚀介质中的阻抗图谱及等效电路拟合中得出膜层抗蚀的机理。在较为缓和的腐蚀介质 3.5%NaCl 溶液中测量阻抗图谱，三种膜层的抗腐蚀都比较好，没有发生点腐蚀，只是在等效电路元件参数值方面存在区别。例如试样与腐蚀介质发生腐蚀反应线性极化电阻 R_t 代表腐蚀反应中电荷转移所遇到的阻力，由于电荷转移在很多情况下是腐蚀反应速度决定的步骤，因此 R_t 是试样是否耐腐蚀的重要指标。三种试样在 3.5%NaCl 溶液中的 R_t 数值较大，并有 $R_t(MZ400) > R_t(MS400) > R_t(MA400)$ 。说明镁合金表面进行微弧氧化处理获得的膜层在 3.5%NaCl 溶液中是电阻值很大、电容值很小的阻隔层，能对基体镁合金进行有效地防护。

三种试样在强酸性腐蚀介质 $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液中的 EIS 图谱则呈现出不同的规

律。其中 MS400 和 MA400 试样可建立相同的模型, 如图 3.22 (a), 此电路中存在等效电感 L , 表明膜层开始溶解, 点蚀已经发生。MZ400 试样在 $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中测量 EIS 图谱及等效电路表明膜层在介质中发生均匀腐蚀。腐蚀介质是均匀地渗入膜层体系, 而且在腐蚀介质与膜层界面的腐蚀电池是均匀分布的。膜层与 $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液的腐蚀反应是以均匀腐蚀的形成进行, 而不是以点蚀的形式出现。在均匀腐蚀中主要的腐蚀控制因素就是防护涂层的厚度, 所以 MZ 系列膜层的耐蚀性随膜层厚度递增。

4.5 本章小结

本章主要对微弧氧化膜层表面、截面形貌进行微观分析, AFM 分析发现 MZ 系列膜层在生长中没有明显的山峰状形貌, 而具有横向延展的纹理, 在生长中对其他反应孔道有覆盖封闭作用, 这种生长方式有利于对腐蚀介质产生有效地横向阻滞, 对基体有更好的保护作用; SEM 分析发现 MS 体系和 MZ 体系溶液制备的试样膜层具有网-孔状形貌特征; MA 体系溶液制备的试样膜层具有颗粒状形貌特征。这种膜层的生长是通过颗粒相互堆积成, 对耐蚀性不利。X-射线衍射图谱分析表明锆盐体系溶液制备微弧氧化膜层主要由 ZrO_2 相组成, 其膜层的显微硬度明显高于其他膜层, 通过增加膜层厚度及提高微弧氧化处理的电源脉冲频率可以使膜层的显微硬度增加。

第五章 结论与展望

5.1 论文研究的主要结论

针对目前常用硅酸盐、铝酸盐体系镁合金微弧氧化溶液寿命短、易老化以及制备膜层耐蚀性不理想等问题,根据微弧氧化机理,结合镁合金微弧氧化的成膜特点,研制出了锆盐体系溶液,利用电化学方法将硅酸盐、铝酸盐体系溶液和锆盐体系溶液的使用效果进行比较。在不同工艺条件下对 AZ91D 压铸镁合金进行微弧氧化处理,研究了硅酸盐、铝酸盐和锆盐体系溶液制备微弧氧化膜层的生长规律。对膜层进行了铜离子加速浸泡腐蚀试验、NaCl 中性盐雾腐蚀试验、电化学腐蚀试验,研究了膜层在中性、酸性及碱性介质中的腐蚀行为。通过对腐蚀试验结果的分析,结合电化学交流阻抗测试,建立了膜层腐蚀的等效电路模型,提出了膜层的腐蚀模型。对膜层进行了扫描探针显微镜、扫描电子显微镜、X-射线衍射分析,从膜层的微观形貌观察和膜层的物相组成分析,提出了膜层抗蚀机理。对膜层进行了显微硬度分析,研究了膜层显微硬度的主要影响因素。主要研究结论如下:

(1) 根据镁合金微弧氧化机理,结合镁合金微弧氧化的成膜特点,研制出锆盐体系溶液。溶液配方为,锆盐: $15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 助溶剂: $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 钝化剂(I): $8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 钝化剂(II): $6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该溶液稳定性好、寿命长,电化学分析表明该溶液使用 6 个月后未见明显变化。

(2) 微弧氧化膜层厚度随着处理电压的升高而增加;在相同的处理电压下,三种溶液制备的膜层厚度之间的关系为:铝酸盐体系溶液(MA) < 硅酸盐体系溶液(MS) < 锆盐体系溶液(MZ);采用 400# 恒压工艺处理时,在 10min 内锆盐体系溶液制备膜层的平均生长速率可达 $4\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$;三种溶液中制备膜层的表面粗糙度均随处理电压的升高而增加,膜层表面粗糙度之间的关系为:铝酸盐体系溶液(MA) > 锆盐体系溶液(MZ) > 硅酸盐体系溶液(MS);提高电源脉冲频率可以降低膜层表面粗糙度。

(3) 试样在铜离子加速浸泡腐蚀试验、NaCl 中性盐雾腐蚀试验、电化学腐蚀试验中的腐蚀行为表明,试样耐蚀性能的关系为: MZ400 > MS400 > MA400。AZ91D 压铸镁合金微弧氧化处理后试样的耐蚀性显著提高, MZ400 试样可耐盐雾腐蚀达 384h。

在 3.5%NaCl 溶液中,三种溶液制备的微弧氧化处理试样的腐蚀电流 I_{corr} 相近,打

磨样的腐蚀电流 I_{corr} 明显大于微弧氧化处理试样的, 其数值高出 3 个数量级。

在 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液中, 试样的腐蚀电流 I_{corr} 大小关系为: $I_{\text{corr}}(\text{MZ400}) < I_{\text{corr}}(\text{MS400}) < I_{\text{corr}}(\text{MA400}) < I_{\text{corr}}(\text{打磨样})$, 腐蚀电位 E_{corr} 值相差不大。MZ400 试样除了腐蚀电流最低, 其阴极和阳极极化曲线的极化率也最大, 说明该膜层在 HCl 腐蚀介质中对基体的保护性最好, 其耐蚀性较打磨样提高了近 4 个数量级。

在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, MZ400 试样的阴极和阳极电流较其他两种试样的约低 3 个数量级, 说明其膜层不与腐蚀介质发生反应或者发生非常缓慢的腐蚀反应, 该膜层耐硫酸腐蚀性最好。

在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液中, 每个试样的极化曲线的阳极部分极化率都较阴极部分的高, 打磨样的电流最大, MZ400 试样的电流最低, 说明 MZ400 试样耐强碱腐蚀性能最好。

在几种腐蚀溶液中, 锆盐体系溶液制备试样的耐蚀性随膜层厚度的增加而增加。

(4) 分析试样在 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中的交流阻抗图谱, 及对图谱进行等效电路拟合表明, 锆盐体系溶液制备试样较相同工艺条件下其他体系溶液制备的试样有更高的耐蚀性, 这是由于膜层等效电路中腐蚀反应电阻 R_f 阻值较大, 腐蚀反应进行的阻力大, 难以发生。腐蚀介质是均匀地渗入膜层体系, 而且在腐蚀介质与膜层界面的腐蚀电池是均匀分布的, 腐蚀模型为均匀腐蚀。MS 和 MA 体系溶液制备试样的等效电路中存在电感, 腐蚀模型为点腐蚀。

(5) 膜层的物相组成分析表明, 硅酸盐体系溶液中制备的膜层主要由 MgSiO_3 , Mg, MgO 及少量 $\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ 组成, 其中 MgSiO_3 陶瓷是主要的抗腐蚀物质; 铝酸盐体系溶液中制备的膜层主要由 MgAl_2O_4 , MgF_2 , Mg 组成; 在锆盐体系溶液制备的微弧氧化膜层主要由 ZrO_2 , MgF_2 , 以及 $(\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12})$ 氧化锆镁相组成。表明在溶液中添加的 Zr 元素通过微弧氧化的复杂反应已经进入膜层中。该膜层显微硬度高于其他的膜层, 主要源于膜层中的 ZrO_2 陶瓷具有的优异性能。

(6) 微观分析表明, 硅酸盐和锆盐体系溶液制备的试样, 其膜层是由相互间连接形成的网和微弧氧化反应形成的反应通道孔构成, 呈现“网—孔”状形貌特征, 随着膜层生长、厚度增加, 初始形成的反应通道孔被覆盖填充, 几乎观察不到垂直于表面的反应通道残留。铝酸盐体系溶液制备的试样, 其膜层生长是通过颗粒相互堆积而形成,

呈现颗粒状形貌特征。MZ400 试样的膜层厚度约为 $30\mu\text{m}$ ，随着膜层生长、厚度增加，膜层更加致密，原先形成的反应通道孔被覆盖填充，几乎观察不到垂直于表面的反应通道的残留。

(7) 锆盐溶液制备膜层的显微硬度可达 1000Hv 以上，明显高于其他溶液制备膜层的，铝酸盐溶液制备膜层的显微硬度最低。随着微弧氧化时间的延长，在三种不同体系溶液中制备的微弧氧化膜层的显微硬度都有所升高。膜层的显微硬度随着脉冲频率的增加而增加。

5.2 论文主要创新点

(1) 研制出镁合金微弧氧化锆盐体系溶液，该溶液稳定性好、寿命长，使用 6 个月未见明显变化。

(2) AZ91D 压铸镁合金微弧氧化处理后试样的耐蚀性显著提高。锆盐体系溶液制备的 MZ400 试样可耐盐雾腐蚀达 384h，锆盐体系溶液制备试样的耐蚀性随膜层厚度的增加而增加。

(3) 锆盐体系溶液制备试样较相同工艺条件下硅酸盐和铝酸盐体系溶液制备的试样有更高的耐蚀性。主要是由于锆盐体系溶液制备膜层的腐蚀反应电阻 R_t 阻值较大，减缓了腐蚀反应的速率。锆盐体系溶液制备试样的腐蚀模型为均匀腐蚀。硅酸盐和铝酸盐体系溶液制备试样的腐蚀模型为局部腐蚀——点腐蚀。

(4) 硅酸盐体系溶液中制备的膜层主要由 MgSiO_3 、 Mg 、 MgO 及少量 $\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ 相组成，其中 MgSiO_3 相是主要的抗腐蚀物质；铝酸盐体系溶液中制备的膜层主要由 MgAl_2O_4 、 MgF_2 、 Mg 相组成；在锆盐体系溶液制备的微弧氧化膜层主要由 ZrO_2 、 MgF_2 、以及氧化锆镁 ($\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$) 相组成。溶液中添加的 Zr 元素通过微弧氧化的复杂反应已经进入膜层中；该膜层显微硬度高于其他的膜层，主要源于膜层中的 ZrO_2 具有的优异性能。

(5) 硅酸盐和锆盐体系溶液制备的试样，其膜层是由相互间连接形成的网和微弧氧化反应形成的反应通道孔构成，呈现“网—孔”状形貌特征，随着膜层生长、厚度增加，初始形成的反应通道孔被覆盖填充，几乎观察不到垂直于表面的反应通道残留。铝酸盐体系溶液制备的试样，其膜层生长是通过颗粒相互堆积而形成，呈现颗粒状形貌特

征。

5.3 进一步研究工作的展望

可从以下几个方面对镁合金微弧氧化开展进一步地研究:

(1) 锆盐体系溶液的配方有待进一步优化

本文中研究的锆盐系列微弧氧化膜层仅在单一配方中制备,溶液配方的确定只是根据膜层外观质量的判断。锆盐体系溶液成分与浓度可以通过对制备膜层腐蚀试验进行优化。

(2) 膜层最佳耐蚀性厚度的研究

本文的腐蚀试验结果表明,锆盐体系溶液制备的微弧氧化膜层其耐蚀性随厚度的增加而提高。论文研究膜层的最大厚度为 $90\mu\text{m}$,当膜层厚度大于 $90\mu\text{m}$ 以上,其耐蚀性的变化规律还有待进一步的研究。

(3) 膜层封孔后处理技术的研究

本文对微弧氧化膜层的研究,都是在膜层没有进行封孔后处理的条件下进行的。由于膜层中存微孔对其耐蚀性产生潜在的影响,如果采用适当的封孔后处理技术,膜层的耐蚀性将会进一步提高。

参考文献

- [1]Kojima. Y. Platform science and technology for advanced magnesium alloy. Mater. Sci. Forum[J], 2000, 3: 350-351
- [2]Usk, B R S. Magnesium products design. New York: The International Magnesium Association[M], 1987
- [3]卫慧英, 许并社, 等, 镁合金腐蚀与防护实践[M], 北京: 冶金工业出版社, 2008
- [4]I. J. Pomear. Light alloys: Metallurgy of the light metals. 2nd ed. London: Edward Arnold
- [5]陈振华等. 镁合金. 北京: 化学工业出版社[M], 2004
- [6]刘正, 张奎, 曾小勤. 镁基轻质合金理论及其应用[M], 北京: 机械工业出版社, 2002
- [7]李小明, 轻质高强的镁合金材料在航空航天及高精尖军事领域的应用展望[J], 中国投资, 2004, 7: 24-26
- [8]张耀良, 镁合金在航空航天中的应用[M], 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2002
- [9]宋光铃, 镁合金腐蚀与防护[M], 北京: 化学工业出版社, 2006
- [10]任伊宾, 黄晶晶, 杨柯, 等. 纯镁的生物腐蚀研究[J]. 金属学报, 2005, 41(11): 1228-1232
- [11]宋光铃, 宋诗哲. 镁在人体模拟液中的腐蚀行为[J]. 物理化学学报, 2006, 22(10): 1222-1226
- [12]Witte F, Kaese V, Haferkamp H, et al. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response[J]. Biomaterials, 2005, 26(17): 3557-3563
- [13]Witte F, Fischer J, Nellesen J, et al. In vitro and invivo corrosion measurements of magnesium alloys[J]. Biomaterials, 2005, 27(7): 1013-1018
- [14]王彩梅, 周学玉, 孙元, 等. 外科植入物——骨关节假体材料的选择[J]. 生物骨科材料与临床研究, 2006, 3(1): 4-7
- [15]Gao J, Qiao L, Li L, et al. Hemolysis effect and calcium-phosphate precipitation of heat-organic-film treated magnesium [J]. Transaction Nonferrous Met Soc, 2006, 16(3): 539-544
- [16]Kuwahara H, A1-Abdullat Y, Mazaki N, et al. Precipitation of magnesium apatite on pure

- magnesium surface during immersing in Hank's solution[J]. *Mater Trans*, 2001, 42(7): 1317-1321
- [17]Kuwahara H, A1-Abdullat Y, Mazaki N, et al. Precipitation of magnesium apatite on pure magnesium surface during immersing in Hank's solution[J]. *Mater Trans*, 2001, 42(7): 1317-1321
- [18]Serre CM, Papillard M, Chavassieux, et al. Influence of magnesium substitution on a collagen-apatite biomaterial on the production of a calcifying matrix by human osteoblasts[J]. *J Biomed Mater Res*, 1998, 42(4): 626-633
- [19]Wen C, Yamada Y, Shimojima K. Et al. Compressibility of porous magnesium foam: dependency on porosity and pore size[J]. *Materials Letters*, 58(3): 357-360
- [20]沈剑, 凤仪, 王松林, 等. 多孔生物镁的制备与力学性能研究[J]. *金属功能材料*, 2006, 13(3): 9-13
- [21]Witte F, Fischer J, Nellesen J, et al. In vitro and invivo corrosion measurements of magnesium alloys[J]. *Biomaterials*, 27(7): 1013-1018
- [22]Staigera M P, Pietaka A M. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(9): 1728-1734
- [23]LI Long-chuan, GAO Jia-cheng, WANG Yong. Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 185(1): 92-98
- [24]张广道, 黄晶晶, 杨柯, 等. 动物体内植入镁合金的早期实验研究[J]. *金属学报*, 2007, 43(11): 1187-1188
- [25] 李龙川, 高家诚, 王勇. 医用镁合金的腐蚀行为与表面改性[J]. *材料导报*, 2003, 17(10): 29-32
- [26]C. A. Hampe. *The Encyclopedia of Electrochemistry*. New York: 1964, p341
- [27]G. Song, A. Atrens. *Advanced Engineering Materials*, 2003, 5: 837
- [28]G. Song, A. Atrens. D St. John, X. Wu, J Nairn. *Corrsion Science*, 1997, 39(10-11):1981
- [29]G. Song, A. Atrens. *Advanced Engineering Materials*, 2005, 7(7): 563-586
- [30]G. Song, *Materials Science Forum*, 2005, Vol 488-489: 649

- [31] 杨黎晖, 李峻青, 姜巍巍, 张密林. 镁合金表面处理技术的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 5
- [32] Innes W P. Electroplating and electroless plating on magnesium and magnesium alloys. Modern Electroplating. Wiley-Interscience, 1974
- [33] Sharma A K, Narayanamurthy H, Bhojarej H, et al. Anodizing and inorganic black coloring of aluminum alloys for space applications. Metal Finishing, 1997(95): 14
- [34] Gu C D, Lian J S, He J G, et al. High corrosion-resistance nanocrystalline Ni coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Surf. Coat. Technol. 2006, 200(18-19): 5413-5418
- [35] Zhu L Q, Shan D D, Jin Y, et al. Thermal diffusion of ZrSn coating on magnesium alloy at low temperature[J]. Trans. Mater. Heat. Treat. 2006, 27(2): 108-113
- [36] Lowenheim F A. Modern Electroplating. New York: Wiley, 1974
- [37] Mohler J B. Metal Finishing, 1974(73): 30
- [38] Hagans P L, Haas C M. Chromate conversion coatings. In: ASM Handbook, ASM International, 1994. 405
- [39] Mittal C K. Transactions of the Metal Finishers Association of India. 1995(4): 227
- [40] Kouisni L, Azzi M, Zertoubi M, et al. Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 part 1: Study of the formation and the growth of zinc phosphate films[J]. Surf. Coat. Technol. 2004, 185(1): 58-67
- [41] Kouisni L, Azzi M, Dalard F, et al. Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 Part 2: electrochemical behaviour in borate buffer solution[J]. Surf. Coat. Technol. 2005, 192(2-3): 239-246
- [42] Li G Y, Lian J S, Niu L Y, et al. Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy[J]. Surf. Coat. Technol. , 2006, 201(3-4): 1814-1820
- [43] Anicai L, Mast R, Santamaria M, et al. A photo electrochemical investigation of conversion coatings on Mg substrates[J]. Corros. Sci. , 2005, 47(12): 2883-2900
- [44] Versier S, Van der Laak N, Dalard F, et al. An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride—based coatings[J]. Surf. Coat. Technol. , 2006, 200(9): 2955-2964

- [45]Briles. Corrosion resistant chromate-free conversion coating for magnesium alloy[P] U. S. Pat. , 6887320, 2005
- [46]Zhao M, wu s S, Luo J R, et al. A chromium-free conversion coating of magnesium alloy by a phosphate-permanganate solution[J]. Surf. Coat. Technol. , 2006, 200(18-19): 5407-5412
- [47]Kwo Z C, Teng S S. Conversion-coating treatment for magnesium alloys by a permanganate-phosphate solution[J]. Mater. Chem. Phys. 2003, 80(1): 191-200
- [48]Umehara H, Takaya M, Terauchi S. Chrome-free surface treatments]or magnesium alloy[J]. Surf. Coat. Technol. 2003, 169-170: 666-669
- [49]Katya B. Manuelc D, Irene C, et al. Effect of HCl pre-treatment on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys[J]. Corros. Sci. , 2005, 47(4): 989-1000
- [50]Amy L R, Garmel B B. Corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium [J]. Corros. Sci. , 2000, 42(2): 275-288
- [51]Manuele D, Katya B, Enrico N, et al. Cerium-based chemical conversion coating oil AZ63 magnesium alloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2003. 172(2-3): 227-232
- [52]Zhao M, wu S S, An P, et al. Microstructure and corrosion resistance of a chromium -free multi-elements complex coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Mater. Chem. [J] , 2006, 99(1): 54-60
- [53]Liu J R, Guo Y N, Huang W D. Study on the corrosion resistance of phytic acid conversion coating for magnesium alloys[J]. Surf. Coat. Technol. , 2006, 201(3-4): 1536-1541
- [54]Zucchi F, Grassi V, Frignani A, et al. Influence of a silane treatment on the corrosion resistance of a WE43 magnesium alloy[J]. Surf. Coat. Technol. , 2006, 200(12-13): 4136-4143
- [55]Liu Y L, Yu Z F, Zhou S X, et al. Self-assembled monolayers on magnesium alloy surfaces from carboxylate ions[J]. Appl Surf. Sci. , 2006, 252(10): 3818-3827
- [56]Makoto D, Mitsuo S, Susumu T. Coating pretreatment and coating method for magnesium

alloy product. JP6116739A2, 1994

[57]钱建刚等. 镁合金的化学转化膜[J]. 材料保护, 2002, 35(7): 1-3

[58]周婉秋等. 镁合金无铬转化膜的耐蚀性研究[J]. 材料保护, 2002, 35(2): 12-14

[59]Hun J H, Guan S K, Ren C X, et al. Corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy with a TiO₂ deposition film[J]. Corros. Sci. Prot. Technol. , 2006, 18(3): 161-163

[60]Khramov A N, Balbyshev V N, Kasten L S, et al. Sol-gel coatings with phosphonate functionalities for surface modification of magnesium alloys[J]. Thin Solid Films, 2006, 514(1-2): 174-181

[61]Phani A R, Gammel F J, Hack T. Structural, mechanical and corrosion resistance properties of Al₂O₃-CeO₂ nanocomposites in silica matrix or Mg alloys by a sol-gel dip coating technique[J]. Surf. Coat. Technol. , 2006, 201(6): 3299-3306

[62]Tan A K, Soutar A M, Annergren I F. Multilayer solgel coatings for corrosion protection of magnesium[J]. Surf. Coat Technol. , 2005, 198(1-3): 478-482

[63]Liu Y L, Yu Z F, Zhou S X, et al. Self-assembled monolayers on magnesium alloy surfaces from carboxylate ions[J]. Appl. Surf. Sci. , 2006, 252(10): 3818-3827

[64]Mittal C K. Transactions of the Metal Finishers Association of India. 1995(4): 227-234,

[65]Brace A. Transactions, 1997(75): B101

[66]Sharma A K, Uma Rani R, Giri K. Studies on anodization of magnesium alloy for thermal control application[J]. Metal Finishing, 1977(95): 43-54

[67]Ross P N, Mac Cullouch J A. The mechanical properties of anodized magnesium die castings[J], SAE, International Congress and Exposition, Session: Magnesium, 1999

[68]Gray J E, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys-a critical review[J]. Alloys. Comp. , 2002, 336(1-2): 88-113

[69]Can F H, Zhang z, Shi Y Y, et al. Study on microstructure and corrosion resistance of anodic film of magnesium alloy [J]. Zhe jiang Univ. (Eng. Sci.), 2006, 40(4): 629-633

[70]Zhou L L, Yi D Q, Deng S H, et al. A new environment-friendly anodizing process for magnesium alloys[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot. , 2006, 26(3): 176-179

[71] 徐滨士, 等离子喷涂及堆焊[M], 北京: 中国铁道出版社, 1986

- [72] Kozak O. Method of coating articles of magnesium and an electrolytic bath therefore[J]. US4620904, 1986
- [73] Unger R H. thermal spray coatings. ASM Handbook: Corrosion, 1987
- [74] Chiu L H, Chen C C, Yang C F. Improvement of corrosion properties in an aluminum sprayed AZ31 magnesium alloy by a post-hot pressing and anodizing treatment[J]. Surf. Coat. Technol. 2005, 191(2-3): 181-187
- [75] Maria P, Zhao L D, Jochen Z, et al. Investigation of HVOF spraying on magnesium alloys[J]. Surf. Coat. Technol. , 2006, 201(6): 3269-3274
- [76] Liu Y X, Yuan X G, Huang H J, et al. Study of cold spray Zn-Al alloy coating on magnesium alloy[J]. Spec. Cast. Nonferrous. Alloys, 2006, 269(4): 204-207
- [77] Frank H, Renate W, Jana S. Characteristics of PVD coatings on AZ31HP magnesium alloys[J]. Surf. Coat. Technol. , 2003, 162(2-3): 261-268
- [78] Hikmet A, Sadri S. The effect of DC magnetron sputtering AlN coatings on the corrosion behaviour of magnesium alloys[J]. Surf. Coat. Technol. 2005, 197(2-3): 193-200
- [79] Hoche H, Blawert C, Broszeit E, et al. Galvanic corrosion properties of differently PVD-treated magnesium die cast alloy AZ91[J]. Surf. Coat. Technol. , 2005, 193(1-3): 223-229
- [80] Yoshinori T. Method for plating magnesium alloy. JP60024383, 1985
- [81] Yue T M, Su Y P, Yang H Laser cladding of $Zr_{65}Al_{17.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ amorphous alloy on magnesium [J]. Mater. Lett. , 2007. 61(1): 209-212
- [82] Voulgaris C, Amanatides E, Mataras D, et al. RF power and SiO_xCyHz deposition efficiency in TEOS/ O_2 discharges for the corrosion protection of magnesium alloys[J]. Surf. Coat. Technol. , 2006, 200: 6618-6622
- [83] Konea E, Cheng Y T, Alpas A T. Sliding wear of non-hydrogenated diamond like carbon coatings against magnesium[J]. Surf. Coat. Technol. , 2006, 201: 4352-4356
- [84] Yamauchi N, Demizu K, Ueda N, et al. Effect of peen in gas pretreatment for DLC coatings on magnesium alloy[J]. Thin Solid Films, 2006, 506-507: 378-383
- [85] Yamauchi N, Demizu K, Ueda N, et al. Friction and wear of DLC films on magnesium

- alloy[J]. Surf. Coat. Technol. , 2005, 193: 277-282
- [86]Edgar, R. L. : Magnesium Supply and Demand 1998. IMA, 53th Annual World Magnesium Conference, Rom, 1999, 1-6.
- [87]N.N. World-wide Demand for Magnesium Diecastings. Business brochure Norsk Hydro, 1998
- [88]邓志威, 薛文彬, 陈如意, 来永春. 微弧氧化铝、镁等合金材料表面陶瓷化处理[J]. 表面工程, 1996 (4): 43-46
- [89]Dittrich K.H et al. Structure and properties of ANOF Layers. Cryst Res & Technol, 1984, 19(1): 93-99
- [90]Gurko A.F et al, Ukr chim Zhurn, 1991, 57(3): 304
- [91]Wirtz G P. Brown, S. D, Kriven W. M, Mater and Manuf Proc, 1991,6(1): 7
- [92]薛文彬, 邓志威等, 铝合金微弧氧化陶瓷膜的形成过程及其特性[J], 电镀与精饰, 1996, (9): 3-6
- [93]Kurzs P, Krysmann W et al. Process Characteristics and Parameters of Anodic Oxidation by Spark Discharge(ANOF) [J]. Crystal Res & Technol, 1984, 19(7): 973-979
- [94]Kurze P et al. Cryst Res & Technol, 1986, 21(12): 1603-1610
- [95]Timoshenko AV et al. Proc-Int Corros Congr, 12th 1993, 1, 280, NACE: Houston
- [96]邓志威, 薛文彬等, 微弧氧化铝、镁等合金材料表面陶瓷化处理[J], 表面工程, 1996 (4): 43-46
- [97]薛文斌, 邓志威等, ZMS 镁合金微弧氧化膜的生长规律[J], 金属热处理学报, 1998 (3): 42-45
- [98]薛文斌, 来永春等, 镁合金微等离子体氧化膜的特性[J], 材料科学与工艺, 1997 (6): 89-92
- [99]Alex J. Zozulin et al. Anodized Coatings for Magnesium Alloys[J]. Metal Finishing, 1994, 3: 39-44
- [100]YANG G, LUX, BAI Y, et al. The effects of current density on the phase composition and micro structure properties of micro-arc oxidation coating[J]. Alloy Comps , 2000, 345:196-200

- [101]XUE W, WANG C, LI Y, et al. Effect of micro-arc discharge surface treatment on the tensile properties of Al CuMg alloy[J]. Mater Lett, 2002, 56: 737-743
- [102]GB N, BETZ H. Neue untersuchungen per die elekt rolytische ventilwirkung[J]. Z Physik, 1932, 78 :196-210
- [103]GB N , BETZ H. Elektronenstromung in isolatoren bei extremen feldstarken[J]. Z Physik, 1934, 91 : 70-96
- [104]VAN T B , BROWN S D , WIRTZ G P. Mechanism of anodic spark deposition [J]. Am Ceram Soc Bull, 1977, 56 (6):563 -566
- [105]王鹏, 王浩伟, 曾凡等, 铝镁合金微弧氧化处理的研究概述[J], 特种铸造及有色合金, 2003, 增刊: 23
- [106]VIJ H A K. Sparking voltages and side reactions during anodization of valve metal s in terms of electron tunnelling[J]. Corros Sci, 1971 , 11: 411-417
- [107]IKONOPISOV S. Theory of electrical breakdown during for2mation of barrier anodic films [J]. Electro chim Acta, 1977 , 22 : 1077-1082
- [108]ALBELLA J M, MONTERN I, Martinez2Duart J M. Electron injection and avalanche during the anodic oxidation of tantalum[J]. J Electro chem Soc, 1984, 131: 1101-1104
- [109]DITTRICH K H, KRYSMANN W, KURZE P. Structure and properties of ANOF layers [J]. Crystal Res. Technol, 1984 , 19: 93-99
- [110]KRYSMANN W, KURZE P, DITTRICH H G. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge(ANOF) [J]. Crystal Res Technol, 1984, 19 (7) : 973-978
- [111]NIKOLAEV A V, RYKALIN N N , BORZHOV A P. Ener2gy balance of a high current hollow tungsten cat hode[J]. Fizi2kai Khimiya Obrabot ki Materialov, 1977 , 2: 32 -41
- [112]XUE W, WANG C , CHEN R , DENG Z. Structure and properties characterization of coatings produced on Ti 6Al 4V alloy by micro-arc oxidation in aluminum [J]. Mater Lett , 2002 , 52: 435-441
- [113]XUE W, WANG C, LI Y, et al. Effect of micro-arc discharge surface treatment on the

- tensile properties of Al CuMg alloy[J]. Mater Lett, 2002, 56: 737-743
- [114]XUE W, WANG C, CHEN R, DENG Z. Structure and properties characterization of coatings produced on Ti 6Al 4V alloy by micro-arc oxidation in aluminum [J]. Mater Lett, 2002, 52: 435-441
- [115]蒋百灵, 吴建国, 张淑芬, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层生长过程及微观结构的研究[J]. 材料热处理学报, 2002, 23 (1): 5-8
- [116]陈宏, 郝建民, 冯忠绪. 微弧氧化原理及电击穿模型探讨[J]. 长安大学学报 (自然科学版). 2008, 28 (5): 116~119
- [117]陈宏, 郝建民, 王利捷. 微弧氧化处理镁合金耐蚀性的电化学分析[J]. 腐蚀与防护. 2004.25 (9): 383-385
- [118]郝建民, 陈宏. 微弧氧化和阳极氧化处理镁合金的耐蚀性对比[J]. 材料保护, 2003, 36 (1) : 17-18
- [119]陈宏, 郝建民, 王利捷. 镁合金微弧氧化处理电压对陶瓷层的影响[J]. 表面技术, 2004: 17-18
- [120]陈同环, 马颖, 马跃洲, 陈体军, 李元东. 镁合金微弧氧化着色膜的制备工艺及其性能, 材料热处理技术, 2008, 37 (9) : 54-57
- [121]Hongfei Guo, Maozhong An. Effect of surfactants on surface morphology of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation[J]. Thin Solid Films 500 (2006): 186-189
- [122]陈力禾, 赵慧捷, 刘正等. 镁合金压铸及其在汽车工业中的应用[J]. 铸造, 1999(10): 45-50
- [123] Liu zheng, Chen Lihe. The Influence of Porosity of Magnesium Die Casting Alloys on its Mechanical Properties[J]. Metall, 2000(3): 122-125
- [124]Birch J. Porosity in Pressure Diecastings. Diecasting World(UK), 1999(173):14-20
- [125]陈宏. 镁合金表面微弧氧化陶瓷层的耐蚀性研究[D]. 长安大学, 2002
- [126]曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002
- [127]Dong Jianliang, Zhang Jianqing, Liang Feng. Effect of Added Aluminium Powder on the Performance of the Coating[J], 7th APCCC, Beijing, China, 1991

- [128]Liang Feng, Zhang Jianqing, Ebranhan M. Evaluation on Coating Performance by Impedance A C[J]. 7th APCCC, Beijing, China, 1991
- [129]Leidheiser H. Corrosion Protection by Organic Coatings[J]. Ed. By Kendig M W, Leidheiser H. Electrochemical Society. 1987, Vol. 87(2): 60
- [130]Haruyama S, Asari S, Tsuru T. Corrosion Protection by Organic Coatings[J]. Ed. By Kendig M W, Leidheiser H. Electrochemical Society. 1987, Vol. 87(2): 197
- [131]н.г.魏尔霍阑尼耶夫著. 锆[M], 北京: 地质出版社, 1956.

攻读博士学位期间取得的学术成果

发表学术论文:

以第一作者发表论文 7 篇, 以第二作者或其他发表论文 7 篇:

- 1、第一作者. 微弧氧化原理及电击穿模型探讨[J]. 长安大学学报(自然科学版). 2008, 28(5): 116-119 (EI 索引号: 20084611702534)
- 2、第一作者. 负脉冲对铝合金微弧氧化的影响[J]. 长安大学学报(自然科学版). 2007, 27(1): 96-98 (EI 索引号: 20071310515121)
- 3、第一作者. 负脉冲对铝合金微弧氧化膜耐蚀性影响的研究[J]. 材料保护. 2007, 40(9): 17-18
- 4、第一作者. AM60 压铸镁合金微弧氧化陶瓷层的耐蚀性电化学分析[J]. 腐蚀与防护. 2009, 30(8): 545-547
- 5、第一作者. AZ91D 压铸镁合金微弧氧化的工艺研究[J]. 铸造技术. 2009, 30(5): 657-660
- 6、第一作者. AZ91D 压铸镁合金微弧氧化膜层的显微硬度分析[J]. 铸造技术. 2009, 30(7): 911-914
- 7、第一作者. 镁合金微弧氧化陶瓷层的耐蚀性的电化学分析瓷层的耐蚀性的电化学分析[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(9): 383-385
- 8、第二作者. 钛铝基合金离子碳氮共渗及其耐磨性的研究[J]. 材料保护, 2005, 38(8): 49-50
- 9、第二作者. TiAl 基合金的辉光离子碳氮共渗研究[J]. 热加工工艺. 2005, 4: 40-42
- 10、第三作者. TiAl 基合金微弧氧化工艺特性研究[J]. 轻金属, 2005, 9: 69-71
- 11、第三作者. SiO_3^{2-} 对 TiAl 合金微弧氧化陶瓷层的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(9): 1455-1459 (SCI 索引号: 970TN, EI 索引号: 05449453681)
- 12、第三作者. TiAl 合金微弧氧化陶瓷层高温特性研究[J]. 材料保护. 2005, 38(1): 24-26
- 13、第三作者. 压铸铝合金中性溶液微弧氧化工艺研究[J]. 热加工工艺. 2006, 35(20): 58-60
- 14、第三作者. 不锈钢的液相等离子体表面强化初探[J]. 热加工工艺. 2007, 36(12): 58-59

获奖情况：

铝、镁合金微弧氧化系列设备的研究开发，陕西省科学技术一等奖，陕西省人民政府；
(第十完成人)

发明专利：

第三发明人. 铝合金缸体内表面微弧氧化处理工艺, 中华人民共和国国家知识产权局,
专利号: ZL200310118909.9.

攻读博士学位期间参与的主要科研项目

- 1、钢铁表面液相微等离子体强化技术,长安大学青年基金,2006.2~2008.2, 主持人
- 2、微弧氧化设备改造,西北有色金属研究院,2008.1~2008.3, 主持人
- 3、钛合金微弧氧化处理,西北有色金属研究院,2009.7~2009.12, 主持人
- 4、微弧等离子体阳极氧化设备,西北工业大学,2004.12~2005.12, 主要参加者
- 5、微弧氧化系统,西北有色金属研究院,2005.12.~2006.06, 主要参加者
- 6、镁合金微弧氧化生产线,惠亚科技苏州有限公司,2006.1~2006.6, 主要参加者
- 7、微等离子体氧化电源,杭州意来客电器设备有限公司,2007.9~2007.12, 主要参加者
- 8、微弧氧化系统,桂林电子科技大学,2008.12~2009.3, 主要参加者
- 9、钛合金微弧氧化生产线,武昌船舶重工责任有限公司,2009.8~2009.10, 主要参加者

致 谢

在本论文的进行过程中，得到了许多老师和同学的帮助。在此提出对他们最诚挚的谢意。

我的导师冯忠绪教授和郝建民教授五年以来对我在学习方面无微不至地教导和关怀，使我能够顺利的完成博士期间的学习和研究任务。在本课题的选题、方案设计、设备的安装调试以及论文的撰写等方面，给与许多宝贵的帮助、指导和建议，对本论文的顺利完成起到重要的作用。

冯老师和郝老师毫无保留地将他们渊博的知识和丰富的实践经验言传身教，从中我获得了许多书本中无法学到的知识。两位老师对知识的孜孜不断的探索精神，对科学一丝不苟的认真态度以及治学严谨的工作作风，对我今后的工作和学习更是意义深远。

另外我院的张翔老师、张俊老师以及教研室和实验室其他老师也给与许多支持和帮助，再一次对所有支持、帮助和关心我的师长、同学和友人表示感谢！