重大工程装备

正向截止电压对 ZM5 镁合金微弧氧化膜层 厚度及耐蚀性能的影响

刘元海¹,殷强¹,孟娇^{2*}

(1.中国特种飞行器研究所 结构腐蚀与控制航空科技重点实验室,湖北 荆门 448035;2.内蒙古工业大学 材料科学与工程学院,呼和浩特 010051)

摘要:目的研究采用双极性叠加脉冲工艺在 ZM5 镁合金表面制备微弧氧化膜时,正向截止电压对膜层厚度及耐蚀性能的影响规律。方法采用扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)对微弧氧化膜层的形貌和 元素分布进行观察分析,通过电子探针(EPMA)对截面元素进行面扫描,明确不同截止电压下微弧氧化膜 层厚度的变化及截面上的元素分布特点。结果及结论 随着正向截止电压由 380 V 逐步提升至 400、420、 440 V,ZM5 镁合金表面微弧氧化生成的膜层厚度分别达到 10、20、30、40 µm。膜层厚度的增加没有明显 影响到 Si、Na、K、O、F、Mg等元素在表面上的分布,厚膜层截面上 O 元素富集在膜层外面,F 元素富集 在膜层内部,这种分布模式与微弧氧化过程中离子迁移和化学反应机制紧密相关。膜层的耐蚀性能随膜层 厚度增加而增强,这归因于更厚的膜层为基体金属提供了有效的物理屏障,阻碍了物理性介质与基体的直 接接触。其电化学阻抗值的提升并未呈现严格的线性关系,这主要由于膜层厚度达到一定程度时,内部应 力的累积及扩散速率的限制导致膜层中出现裂纹、疏松等微结构缺陷,这些缺陷作为腐蚀介质的快速通道, 使膜层的整体防护效能降低。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 截止电压; 耐蚀性 中图分类号: TG174 文献标志码: A 文章编号: 1672-9242(2025)04-0125-10 DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2025.04.016

Effect of Forward Cut-off Voltage on Thickness and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Film on Surface of ZM5 Magnesium Alloy

LIU Yuanhai¹, YIN Qiang¹, MENG Jiao^{2*}

(1. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Structural Corrosion Prevention and Control, China Special Vehicle Research Institute, Hubei Jingmen 448035, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of forward cut-off voltage on the thickness and corrosion resistance of micro-arc oxidation (MAO) film prepared on the surface of ZM5 magnesium alloy by bipolar superposition pulse technology. The surface morphology and element distribution of the MAO film were observed and analyzed by scanning electron microscope

*通信作者 (Corresponding author)

收稿日期: 2024-07-24; 修订日期: 2025-03-04

Received: 2024-07-24; Revised: 2025-03-04

引文格式:刘元海,殷强,孟娇.正向截止电压对 ZM5 镁合金微弧氧化膜层厚度及耐蚀性能的影响[J]. 装备环境工程, 2025, 22(4): 125-134.

LIU Yuanhai, YIN Qiang, MENG Jiao. Effect of Forward Cut-off Voltage on Thickness and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Film on Surface of ZM5 Magnesium Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2025, 22(4): 125-134.

(SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). The cross-sectional area was mapped by electron probe micro-analysis (EPMA) to determine the changes in the thickness of the MAO film and the distribution characteristics of various elements under different cut-off voltages. The forward cut-off voltage increased from 380 V to 400 V, 420V and 440V and the thickness of MAO film on the surface of ZM5 magnesium alloys reached 10 µm, 20 µm, 30 µm and 40 µm, respectively. With the increase of film thickness, the distribution of Si, Na, K, O, F, Mg on the surface had no obvious difference. On the cross section of the thicker film, element O was enriched outside the film, and element F was enriched inside, reflecting ion migration and chemical reaction mechanisms inherent to the MAO process. The corrosion resistance of the films increases with the increasing thickness, because the thicker film provides an effective physical barrier against corrosive media. However, the enhancement in electrochemical impedance does not follow a strictly linear relationship with film thickness, likely due to the accumulation of internal stresses and diffusion limitations as the film reaches a critical thickness, leading to microstructural defects such as cracks and porosity, which diminishes the overall protective efficacy of the MAO film.

KEY WORDS: magnesium alloy; micro-arc oxidation; cut-off voltage; corrosion resistance

ZM5 是一种国产 Mg-Al-Zn 系镁合金, 其性能与 美国的 AZ81 (Mg-8Al-0.5Zn) 合金相当, 展现出卓 越的综合力学性能和工艺性能。ZM5 合金通常采用 砂模铸造或压铸工艺制备,凭借其出色的铸造韧性和 气密性,在汽车、电子电器、航空、航天等领域具有 广阔的应用前景^[1-2]。然而,镁合金的高化学活性使 其在大气环境中易发生腐蚀,限制了其进一步应用。 因此,开发高效的表面防护技术成为提升镁合金耐蚀 性和耐磨性的关键。微弧氧化(MAO)技术作为一 种新兴的镁合金表面处理方法,近年来受到广泛关 注。该技术基于热化学、等离子体化学和电化学原理, 在高压电场作用下,通过电解质溶液中的火花放电现 象,在镁合金表面直接生成一层致密的陶瓷质氧化 膜。与传统的电镀、化学镀、化学转化膜及有机涂层 等防护手段相比, MAO 技术赋予的陶瓷膜层展现出 更为卓越的防腐、耐磨及耐蚀特性^[3-4],显著提升了 镁合金在复杂环境中的使用寿命和可靠性。

大量研究表明, MAO 处理过程中, 电参数对膜 层性能具有显著影响。赵晴等^[5]针对硅酸盐电解液体 系中 MB8 镁合金的微弧氧化研究发现,加载电压与 膜层厚度呈正相关关系。随着加载电压的逐步增大, 氧化反应加速,电解液与镁合金基体之间的相互作用 显著增强,从而促使更厚、更致密的陶瓷膜层形成。 张荣发等[6]进一步综合分析了电压、频率及占空比这 3个关键电参数对膜层特性的影响,明确指出电压是 主导膜层厚度变化的核心因素。电压的提升不仅促进 了膜层的持续生长,还显著改变了膜层的化学组成, 特别是增加了 MgO 的含量。刘荣明等^[7]强调了正向 电压提升对陶瓷层生长速度、厚度及均匀性的正面效 应。陈宏等^[8]通过电化学阻抗谱分析,确认了高电压 条件下制备的 MAO 膜层具有显著提升的耐蚀性。然 而,正向截止电压对膜层性能的影响并非完全一致。 田梦真等^[9]研究发现,在较低正向电压下形成的

AZ31 镁合金氧化膜层较薄,且随着电压增加,膜层 晶粒尺寸变粗。杜翠玲等^[10]的研究也表明,虽然正向 电压的增加会使膜层厚度逐渐增加,但在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀速率却呈现增大趋势,表明膜层的耐蚀 性逐渐降低。熊文名等^[11]研究发现,不同电压条件下, 膜层截面上不同深度相的衍射峰强度、相组成和结晶 度均存在差异,部分相的晶粒尺寸会随电压的增加而 变粗。此外,当起始电压相等时,终止电压越大, 膜层虽越厚,但孔径增大,显微缺陷增多,耐蚀性 下降^[12]。这些研究结果表明,正向电压对膜层性能 的影响具有复杂性,需要深入探究其作用机制,以 优化 MAO 工艺。

鉴于此,本文聚焦于 ZM5 镁合金的微弧氧化处 理工艺,探究不同正向截止电压条件下,膜层厚度及 耐蚀性能的变化规律。通过分析膜层成分与结构的演 变,特别是正向截止电压逐步增加过程中膜层厚度、 结构特性与耐蚀性能之间的内在关联,旨在明确膜层 性能的调控机制。研究结果不仅有助于优化 ZM5 镁 合金的微弧氧化工艺,提升其表面防护性能,还将为 拓宽其在极端环境中的应用范围提供科学依据,对推 动镁合金表面处理技术的发展具有重要意义。

1 试验

1.1 微弧氧化工艺

采用双极性叠加脉冲技术,设定频率为300 Hz, 占空比为20%,并保持电流密度为0.8 A/dm²,在由 20 g/L 硅酸钠、5 g/L 氟化钾和5 g/L 氢氧化钠组成的 电解液体系中,对 ZM5 镁合金进行了微弧氧化处理。 通过调节正向截止电压至380、400、420、440 V 这 4 个水平,成功在 ZM5 镁合金表面制备出不同厚度 的微弧氧化膜层。经测量,所制备膜层的厚度分别为 10、20、30、40 μm,记为J1Z、J2Z、J3Z、J4Z。

1.2 表面与截面形貌及元素表征

采用蔡司 Sigma500 扫描电子显微镜(SEM)对 微弧氧化膜层的表面形貌进行观察,为了增强成像效 果,对样品表面进行了喷金处理。结合 HORIBA-EMAX 能谱仪(EDS)进行表面元素分析。采用日本 电子公司生产的 JXA-iHP200F 电子探针(EPMA)的 面扫描技术,对不同厚度微弧氧化膜层的截面进行元 素分布分析,重点研究了 Si、Na、K、O、Mg、F等 关键元素在截面上的分布特征。采用型号为 X'Pert powder X 射线衍射(XRD)对膜层的相结构进行分 析。实验中,XRD 设备的工作电压设定为 40 kV,工 作电流为 40 mA,采用 Cu 靶作为辐射源,X 射线波 长设定为 λ=0.154 054 nm。

1.3 电化学测量方法

电化学阻抗(EIS)测量采用武汉科思特仪器公 司制造的 CS350M 电化学工作站 (COM3), 搭建标准 的三电极体系。使用由天津艾达恒晟公司提供的平板 电解池,其中大面积铂丝网作为辅助电极,Ag/AgCl 电极作为参比电极,待测样品直接作为工作电极,其 尾部外延伸出一根铜导线,以便与电化学工作站实现 稳固且低阻连接。EIS 测量在开路电位(OCP)稳定 状态下进行,采用 10 mV 激励信号幅值,频率扫描 范围为 10⁻²~10⁵ Hz, 扫描过程以 20 mV 为步长, 由 高频向低频方向逐步扫描。为了消除样品表面状态对 测试结果的影响,所有 EIS 测试均在样品预先于质量 分数为 3.5%的 NaCl 溶液中浸泡 1 h 后进行, 且每组 样品至少重复测试 3 次, 以确保数据的可靠性和统计 意义。动电位极化曲线的测量同样在 OCP 下进行, 扫 描区间设定为-0.25~0.75 V (vs. OCP), 扫描速度为 0.5 mV/s,所有工作电极的有效面积精确控制为 1.0 cm²,确保不同样品间测试条件的统一性和可比性。

2 结果及分析

2.1 形貌观察

在不同正向截止电压(380、400、420、440 V) 条件下,于 ZM5 镁合金表面制备的微弧氧化膜层的 表面与截面形貌如图1所示。从截面形貌中可以清晰 地观察到,随着正向截止电压的逐步升高,膜层厚度 呈现出显著的增加趋势。这一结果表明,正向截止电 压在微弧氧化过程中对膜层的生长速率及最终厚度 具有重要的调控作用。膜层的表面形貌也随着正向截 止电压的提升而发生显著变化, 膜层表面呈现出形似 "瘤状"的凸起结构,其表面覆盖着尺寸不一旦分布 不均的微孔。这种独特的表面形貌是由于在微弧氧化 过程中,微区电弧的高温作用导致表面膜层被反复击 穿,在电弧放电的瞬间,局部高温使得镁合金表面的 氧化物熔化,并被喷射到周围区域,随后迅速冷却凝 固,形成中心带孔的微小颗粒^[13]。这些颗粒通过相互 堆叠和覆盖,最终形成了带有微孔的凸起结构。这些 颗粒的尺寸和分布受到放电能量的直接影响,而放电 能量又与正向截止电压密切相关。这些微孔不仅分 布于膜层表面,还深入膜层内部,通常作为电解液 与镁合金基体之间的放电通道[14]。随着正向截止电 压的逐步升高, 膜层的微观结构特征表现为熔融颗 粒尺寸逐渐增大,凸起结构更为显著。这是因为更 高的电压提供了更强的放电能量,使得熔融氧化物 的量增加,从而导致颗粒尺寸变大,表面凸起更加 明显。此外,随着膜层厚度的增加,表面和截面上 均出现了裂纹。这些裂纹的产生可能与膜层内部应 力的积累以及高电压下放电能量的增强有关。虽然 膜层厚度的增加有助于提高镁合金的耐腐蚀性,但 多孔结构和裂纹的存在可能对膜层的完整性和耐腐 蚀性能产生不利影响。



图 1 ZM5 镁合金表面制备不同厚度微弧氧化膜的表面形貌和截面形貌 Fig.1 Surface and cross-sectional morphologies of micro-arc oxidation films with different thicknesses prepared on the surface of ZM5 magnesium alloy

2.2 元素分布

2.2.1 表面

在不同截止电压条件下, ZM5 镁合金表面微弧 氧化膜层的 EDS 元素分布情况如图 2 所示。从元素 组成来看,不同厚度的微弧氧化膜层均由 Si、Na、K、 O、F 以及 Mg 等元素构成。其中, Si、Na、K 等元 素作为电解质溶液的关键成分,在微弧放电过程中被 有效引入膜层,这些元素不仅增强了膜层的致密性, 还可能通过形成复杂化合物,显著改善其耐腐蚀性和 硬度^[9,15]。Mg 元素作为基体材料的主要成分,在强 电场作用下经历电离、迁移和再结合的复杂过程,最 终与氧结合形成 MgO。这一过程不仅促进了膜层的 生长,还会提升膜层与基体之间的结合力。在膜层表 面,Si、O、Mg等元素呈现均匀分布的特征,均匀的 元素分布有助于减少因局部元素富集或贫瘠而导致 的性能差异,从而提高膜层的整体质量和可靠性。相 比之下, K和F等元素呈现出选择性分布的特征, 在 膜层表面的凸起或界面处富集,这一现象与其在电解 质溶液中的溶解度、离子半径、电荷状态以及与其他 元素的相互作用等因素有关。

2.2.2 截面

通过电子探针(EPMA)观察到不同厚度微弧氧 化膜层的截面形貌及主要元素在截面上的分布特点 如图 3 所示,表1列出了截面上各元素的相对含量。 图 3a 显示, Si 元素在整个截面内均匀散布, 但相对 平均含量较低(0.7),表明仅有微量 Si 元素存在于 膜层中。Na 元素同样表现为均匀分布, 但含量更低, 平均含量仅为 0.26, 表明这 2 种元素在膜层构成中的 辅助性作用。K 元素呈特殊分布现象, 即局部富集。 与Si和Na相比,K元素的平均含量有所增加,达到 0.9, 其在某些区域的高浓度分布可能对膜层的局部 性能产生影响。Mg 元素作为基体材料的主要成分, 在膜层截面上的分布相当均匀,且平均含量高达 18.6, 表明在微弧氧化过程中, Mg 元素有效地参与 了膜层的形成。O 元素的分布较为均匀, 其平均含量 为13。F元素的分布模式较为独特,倾向于在膜层内 部富集,其平均含量为8。

从图 3b 中可以清晰地观察到,该膜层的厚度显 著增长,达到了 20 μm 左右。Si 元素与 Na 元素在膜 层的横截面上分布均匀。由表 1 可知,其平均含量分 别维持在较低的 0.7 和 0.27 水平。K 元素在截面上的 分布仍然表现出局部富集的现象,其平均含量略高于 Si 和 Na 素,达到了 1.1。O 元素分布均匀,其平均 氧含量高达 25,这反映了膜层表面主要为氧化物或 富氧相。对于 Mg 元素,其在微弧氧化膜截面上的分 布同样较为均匀,其平均含量高达 18.6。F 元素仍然 富集在膜层内部,其平均含量稳定在 8,这暗示了 F 元素可能在膜层形成过程中首先与基体发生反应,形成了稳定的化合物。

由图 3c 所示的 J3Z 截面形貌可见,该微弧氧化 膜层的厚度进一步增加至 30 μm 左右。Si 元素和 Na 元素在膜层截面上的分布依旧比较均匀,两者的平均 含量仍然保持在低位,仅为 0.8 和 0.3。K 元素局部 富集现象变得不再明显,其在截面上的平均含量仍然 保持在 1.1。Mg 元素在微弧氧化膜层中的分布比较均 匀,平均含量可以达到 20.3。O 元素出现了在膜层外 面富集的现象,F 元素仍然在膜层内部富集,两者在 截面上的平均含量分别为 26 和 9。

由图 3d 可知, J4Z 的膜层厚度达到了 40 μm 左 右。Si 元素和 Na 元素的分布基本均匀,两者含量别 为 0.7 和 0.28。K 元素局部富集现象变得不再明显, 其在截面上的平均含量略有增多,为 1.3。Mg 元素在 微弧氧化膜层截面上的分布比较均匀,平均含量为 16.5。O 元素主要分布在膜层外面,F 元素在膜层里 面富集的特征仍然没有改变,两者在截面上的平均含 量分别为 30 和 9。

综上可见,随着正向截止电压从 380 V 逐步提升 至 400、420、440 V,膜层厚度持续增加。在较低的 正向截止电压下,电弧放电的能量可能不足以快速形 成致密的陶瓷膜。因此,需要较长时间的相对高水平 电压来积累足够的能量,以促进膜层的生长。这种情 况下生成的膜层相对较薄,微弧氧化过程较为温和及 稳定,有利于形成连续完整的膜层。正向截止电压小 幅度提升后,膜层的生长速度会加快,晶化程度也会 提高,导致生成的膜层厚度增加,致密度亦可。当正 向电压进一步提高时,膜层的生长机制会发生变化。 虽然膜层的厚度可能继续增加,但由于强电流放电和 急冷条件的影响,膜层的致密性和与基底的附着力可 能会降低,这可能会导致膜层的性能下降。

2.3 相结构

采用 XRD 对不同截止电压下 ZM5 镁合金表面形成的微弧氧化膜的相结构进行了测试,结果如图 4 所示。分析发现,在不同厚度的微弧氧化膜中,均检测 到 Mg、MgO、MgF₂和 K₂MgF₄的衍射峰。其中,XRD 检测到的 Mg 信号是由于 X 射线穿透微弧氧化膜层,进而检测到基体中的 Mg 元素。随着膜层厚度的增加,Mg 的衍射峰逐渐减弱,而 MgO 的衍射峰则显著增强(见图 4 方框标记处),这表明膜层中 MgO 的相对含量随着膜层厚度的增大而增加。同时发现,MgF₂和 K₂MgF₄的衍射峰强度在不同厚度膜层中未出现明显变化,这与 EPMA 的分析结果一致。随着膜层厚度增加,膜层中 O 元素的含量显著上升,F 元素和 K 元素的相对含量分别维持在 8~9 和 0.9~1.3,变化量很小。



图 2 表面元素的 EDS 面扫描 Fig.2 EDS surface mapping of elements



c J3Z

SiLv

MAO film

Si





d J4Z

图 3 截面不同元素的 EPMA 面扫描 Fig.3 Element mapping on different elements on cross-sectional area with EPMA

表 1 截面上各元素的相对含量 Tab.1 Relative content of different elements on the cross-sectional area

Samples	Average content of different element									
	Si	Na	Κ	0	Mg	F				
J1Z	0.7	0.26	0.9	13	18.6	8				
J2Z	0.7	0.27	1.1	25	20.3	8				
J3Z	0.8	0.31	1.2	26	20.3	9				
J4Z	0.7	0.28	1.3	30	16.5	9				





Fig.4 XRD patterns of micro-arc oxidation films of different thicknesses prepared on the surface of ZM5 magnesium alloy

电化学阻抗 2.4

在不同截止电压下, 在 ZM5 镁合金表面制备的 不同厚度微弧氧化膜的电化学阻抗谱如图 5 所示,对 应的等效电路如图 6 所示,依据等效电路拟合得到的 电化学参数见表 2。从图 5a 的 Nyquist 图可知,随着 膜层厚度的增加,微弧氧化膜的容抗弧半径明显增 大。由图 5b 的 Bode 图可以看出,厚度约为 10 µm 的 J1Z, 低频时的阻抗模值介于 10³~10⁴。当膜层厚 度增加至 20 μm (J2Z) 和 30 μm (J3Z) 时, 阻抗模 值增至 10⁵ 量级附近。膜层厚度继续增加至 40 μm (J4Z)时, 阻抗模值没有进一步提高, 仍然接近 10⁵ 量级。由图 5c 的 Bode 图可知, J1Z、J2Z 和 J3Z 的 阻抗谱均含有1个时间常数,表明ZM5镁合金表面 的微弧氧化膜较薄时,阻抗谱只对应1个容抗弧,意 味着微弧氧化膜只有1层。J4Z的阻抗谱含有2个时 间常数,表明厚度为40 μm的微弧氧化膜层阻抗谱的 上出现了2个容抗弧,第1个容抗弧处于高频区,代 表微弧氧化膜的外层特征;第2个容抗弧是膜层内部 "阻挡层"的特征^[16]。

 $R_{\rm ct}$ 为电荷转移电阻,其值越大,耐蚀性越好。 由表 2 数据可知,随着厚度增加, R_{ct}值并非线性增 大,这就表明不同微弧氧化膜层的耐蚀性能不完全取 决于厚度。由图1以及图3所示的截面形貌可知,随 着膜层厚度增加,膜层截面上出现了很多孔洞,表明 膜层的致密性并不好。在腐蚀反应中,微弧氧化膜层 可以一定程度阻挡腐蚀性介质和腐蚀产物的传输[17], 但当腐蚀性介质越过膜层后,腐蚀反应进行的难易程 度则主要取决于微弧氧化膜内部结构的致密程度和 膜层的相组成^[18-24]。

2.5 分析讨论

综上所述,随着正向截止电压的升高,镁合金表 面微弧氧化膜层的击穿生长获得了更大的能量,从而

5.4 0.0 Ave 1.3

Ave 9



图 5 ZM5 表面制备不同厚度微弧氧化膜的电化学阻抗谱 Fig.5 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for micro-arc oxidation films of different thicknesses prepared on the ZM5 surface



图 6 电化学阻抗的等效电路 Fig.6 Equivalent circuit diagram of EIS measurement

促进了膜层的增厚。然而,在高电压作用下,放电火花的尺寸显著增大,这种高能放电火花会导致氧化膜 层中微孔尺寸的扩大,进而引起膜层结构的疏松化^[25]。 这一现象通过观察图 1 中不同厚度微弧氧化膜层的 表面形貌可以发现,当膜层较薄时,其表面呈现出"瘤 状"的熔融物凸起,这些凸起表面分布着大量微小的 孔洞。这些微孔是在膜层生长过程中, 熔融氧化物或 气体从放电通道逸出时留下的^[26-27]。正向截止电压升 高引发的击穿熔体喷发更为剧烈, 残留在放电通道内 的熔体减少, 此时的微孔尺寸大小不一, 分布也不均 匀。随着膜层厚度的增加, 表面出现了尺寸更大的熔 融颗粒, 尽管放电微孔的数量有所减少, 但孔径却明 显增大, 导致微弧氧化膜层出现"致密层薄、耐蚀性 差"的问题^[28]。同时,随着膜层厚度的进一步增加, 表面和截面上的裂纹也变得更加显著。这就意味着正 向截止电压的增加虽然提高了膜层的整体厚度, 但也 加剧了膜层内部的结构缺陷, 从而对膜层的耐蚀性产 生不利影响。

表 2 不同厚度微弧氧化膜的电化学阻抗拟合结果 Tab.2 EIS fitting results of micro-arc oxidation films of different thicknesses

Sample	$R_{\rm s}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	$CPE_f/(F \cdot cm^{-2})$	$n_{\rm f}$	$R_{\rm f}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	$CPE_{ct}/(F \cdot cm^{-2})$	n _{ct}	$R_{\rm ct}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$
J1Z	94.82	$7.802 \ 7 \times 10^{-7}$	0.899 8	3 266	1.393 1×10 ⁻⁵	1.006	1 822
J2Z	2 607	7.260 6×10 ⁻⁷	0.628 3	67 902	0.011 848	1.796	4 609
J3Z	35.15	$1.524\ 7 \times 10^{-6}$	0.741 61	24 026	4.037×10^{-6}	0.604 85	49 458
J4Z	684.2	1.508 9×10 ⁻⁶	0.683 14	84 407	$7.881 \ 3 \times 10^{-7}$	0.947 8	48 815

此外,随着正向截止电压的增加, 膜层中 O 元 素的含量显著上升,这有助于提升膜层的完整性和连 续性。有研究^[13]表明,在中等电压下,采用 KF+KOH 电解液制备的复合电介质微弧氧化膜层中, F和K等 元素通过形成具有不同介电常数的化合物,能够有效 减弱击穿熔体的喷发强度,从而增加放电通道内残留 熔体的数量,促进致密层的增厚,进而提高膜层的耐 蚀性能。然而,本研究的 F 和 K 元素主要来源于电 解液中的添加剂,它们在膜层中的相对含量较低(分 别维持在 8~9 和 0.9~1.3),在膜层形成过程中作为次 要的反应物或构成元素,对膜层的致密化作用有限。 加之镁合金由电极电位不同的相组成,这种特性会导 致基体表面发生选择性起弧现象,使得先、后生成的 膜层之间形成微观台阶。这些台阶相互牵制,在膜层 内部产生内应力^[29],进而引发膜层开裂。由此可见, 随着正向截止电压的增大,尽管膜层厚度显著增加,

但膜层的致密性却有所下降,这是导致膜层耐蚀性提 升有限的重要原因。因此,在微弧氧化工艺中,需要 在膜层厚度与致密性之间寻求平衡,以优化膜层的综 合性能。

3 结论

1)提高正向截止电压可以显著增加 ZM5 镁合金 表面微弧氧化膜的厚度,从而提升其耐蚀性能。然而 过厚的膜层(40 μm)可能导致裂纹和疏松等微观缺 陷,这些缺陷会限制膜层电化学阻抗值的线性增长, 进而影响其耐蚀性能。

2) 膜层中元素的分布特征有所不同, 厚膜层中 O 元素主要富集在膜层外侧, 而 F 元素富集在膜层内部。 在追求高耐蚀性能时, 需要平衡膜层厚度与微观结构和 膜层质量的关系, 以避免缺陷导致的耐蚀性能下降。

参考文献:

- 屈伟平,高崧. 镁合金的特点及应用现状[J]. 金属世界, 2011(2): 10-14.
 QU W P, GAO S. Characteristics of Magnesium Alloy and Its Applying Current Situation[J]. Metal World, 2011(2): 10-14.
- [2] 纪宏超,李轶明,龙海洋,等. 镁合金在汽车零部件中的应用与发展[J]. 铸造技术, 2019, 40(1): 122-128.
 JI H C, LI Y M, LONG H Y, et al. Application and Development of Magnesium Alloy in Automobile Parts[J]. Foundry Technology, 2019, 40(1): 122-128.
- [3] BARATI DARBAND G, ALIOFKHAZRAEI M, HAMGHALAM P, et al. Plasma Electrolytic Oxidation of Magnesium and Its Alloys: Mechanism, Properties and Applications[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2017, 5(1): 74-132.
- [4] 薛俊峰. 镁合金防腐蚀技术[M]. 北京: 化学工业出版 社, 2010: 8.
 XUE J F. Anti-Corrosion Technology of Magnesium Alloy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 8.
- [5] 赵晴,章志友,陈宁.终止电压对 MB8 镁合金微弧氧 化膜耐蚀性的影响[J].表面技术,2007,36(4):4-6.
 ZHAO Q, ZHANG Z Y, CHEN N. Effect of Final Voltage on Corrosion Resistance of MB8 Mg Alloys by Micro-Arc Oxidation[J]. Surface Technology, 2007, 36(4):4-6.
- [6] 张荣发,单大勇,陈荣石,等. 电参数对镁合金微弧氧 化膜厚度的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(10): 1574-1579.
 ZHANG R F, SHAN D Y, CHEN R S, et al. Effects of Electric Parameters on Anodic Coating Thickness of Mi-

cro Arc Oxidation on Magnesium Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(10): 1574-1579.

- [7] 刘荣明, 郭锋, 李鹏飞. 电压对铝合金微弧氧化陶瓷层 形成的影响[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(1): 137-140. LIU R M, GUO F, LI P F. Effect of Voltage on Formation of Ceramic Coating Prepared by Micro-Arc Oxidation on Aluminum Alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2008, 29(1): 137-140.
- [8] 陈宏,黄杰,陈永楠,等. AZ91D 镁合金外加电场下自 封孔微弧氧化膜层微观形貌及耐蚀性[J]. 稀有金属材 料与工程, 2017, 46(10): 3098-3104. CHEN H, HUANG J, CHEN Y N, et al. Morphology and Corrosion Resistance of Self-Sealing Micro-Arc Oxidation Coatings of AZ91D Magnesium Alloys under External Electric Field[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(10): 3098-3104.
- [9] 田梦真, 王勇, 李涛, 等. 电参数对 AZ31B 镁合金微弧 氧化膜能耗及耐蚀性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2024, 44(4): 1064-1072.

TIAN M Z, WANG Y, LI T, et al. Effect of Electrical Parameters on Energy Consumption and Corrosion Resistance of Micro-Arc Oxidation Coating on AZ31B Mg-Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2024, 44(4): 1064-1072.

- [10] 杜翠玲,陈静,汤莉,等.正向电压对 ZK60 镁合金微 弧氧化过程及膜层的影响[J].中国有色金属学报,2014,24(5):1118-1126.
 DU C L, CHEN J, TANG L, et al. Effect of Positive Voltage on Micro-Arc Oxidation Process and Coating of ZK60 Mg Alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(5): 1118-1126.
- [11] 熊文名, 宁成云, 顾艳红, 等. 正向电压对镁合金微弧 氧化膜层相结构的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(12): 2236-2240.
 XIONG W M, NING C Y, GU Y H, et al. Effect of Positive Voltage on Phase Structure of Micro-Arc Oxidation Films of Magnesium Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(12): 2236-2240.
- [12] 崔学军,平静. 微弧氧化及其在镁合金腐蚀防护领域的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38(2): 87-104.
 CUI X J, PING J. Research Progress of Microarc Oxida-

tion for Corrosion Prevention of Mg-Alloys[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2018, 38(2): 87-104.

- [13] QIAN B Y, MIAO W, QIU M, et al. Influence of Voltage on the Corrosion and Wear Resistance of Micro-Arc Oxidation Coating on Mg-8Li-2Ca Alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2019, 32(2): 194-204.
- [14] YILMAZ M S, SAHIN O. Applying High Voltage Cathodic Pulse with Various Pulse Durations on Aluminium via Micro-Arc Oxidation (MAO)[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 347: 278-285.
- [15] SANKARA NARAYANAN T S N, PARK I S, LEE M H. Strategies to Improve the Corrosion Resistance of Microarc Oxidation (MAO) Coated Magnesium Alloys for Degradable Implants: Prospects and Challenges[J]. Progress in Materials Science, 2014, 60: 1-71.
- [16] 王泽鑫,顾钧杰,齐芳,等. 电源模式对镁合金微弧氧 化生物膜层性能的影响[J]. 材料保护, 2023, 56(8): 133-142.
 WANG Z X, GU J J, QI F, et al. Effects of Power Modes on Properties of Micro-Arc Oxidation Biological Coatings

on Magnesium Alloy[J]. Materials Protection, 2023, 56(8): 133-142.

- [17] WANG Y J, ZHANG P, DU Y H, et al. Correlations between the Growth Mechanism and Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on AZ31B Magnesium Alloy[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2019, 14(12): 10465-10479.
- [18] 唐明奇, 辛畅, 胡俊华, 等. 镁合金表面含 ZrO₂ 微弧氧 化复合膜层的研究进展[J]. 材料保护, 2023, 56(4): 138-148.

TANG M Q, XIN C, HU J H, et al. Study Progress of ZrO₂-Containing Micro-Arc Oxidation Composite Coatings on Surface of Magnesium Alloys[J]. Materials Pro-

tection, 2023, 56(4): 138-148.

- [19] KURODA P A B, ROSSI M C, GRANDINI C R, et al. Assessment of Applied Voltage on the Structure, Pore Size, Hardness, Elastic Modulus, and Adhesion of Anodic Coatings in Ca-, P-, and Mg-Rich Produced by MAO in Ti-25Ta-Zr Alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 26: 4656-4669.
- [20] DING Z Y, CUI L Y, CHEN X B, et al. In Vitro Corrosion of Micro-Arc Oxidation Coating on Mg-1Li-1Ca Alloy—The Influence of Intermetallic Compound Mg₂Ca[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 764: 250-260.
- [21] ZHANG X X, YANG L, LU X Q, et al. Characterization and Property of Dual-Functional Zn-Incorporated TiO₂ Micro-Arc Oxidation Coatings: The Influence of Current Density[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 810: 151893.
- [22] 王新明,魏渊栋,刘宝胜. 镁合金表面微弧氧化自封孔 膜层研究进展[J]. 铸造设备与工艺, 2022(4): 71-76.
 WANG X M, WEI Y D, LIU B S. Progress of Self-Sealing MAO Coatings on Mg Alloys[J]. Foundry Equipment & Technology, 2022(4): 71-76.
- [23] CHAI Y S, YAN J P, WANG C H, et al. Effect of Electrical Parameters on the Growth and Properties of 7075 Aluminum Alloy Film Based on Scanning Micro-Arc Oxidation with Mesh Electrode[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 25: 988-998.
- [24] BAI L J, DONG B X, CHEN G T, et al. Effect of Positive Pulse Voltage on Color Value and Corrosion Property of Magnesium Alloy Black Micro-Arc Oxidation Ceramic Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 374:

402-408.

[25] 胡兵. 不同 MgF₂/MgO 质量比下 MB8 镁合金微弧氧化 膜层的制备与耐蚀性研究[D]. 北京:北京交通大学, 2022.

HU B. Preparation and Corrosion Resistance of Microarc Oxidation Coatings on MB8 Magnesium Alloy with Different MgF₂/MgO Mass Ratio[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2022.

- [26] 汪浩. 磷酸钠及氟化钾对钛表面微弧氧化膜结构和性能的影响[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2022.
 WANG H. Effects of Na₃PO₄ and KF on Microstructure and Properties of Micro-arc Oxidation Coatings on Titanium Alloys[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2022.
- [27] ZHANG J W, FAN Y Z, ZHAO X, et al. Influence of Duty Cycle on the Growth Behavior and Wear Resistance of Micro-Arc Oxidation Coatings on Hot Dip Aluminized Cast Iron[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 337: 141-149.
- [28] LY X N, YANG S. Influence of Current Mode on Microstructure and Corrosion Behavior of Micro-Arc Oxidation (MAO) Biodegradable Mg-Zn-Ca Alloy in Hank's Solution[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 358: 331-339.
- [29] 王艳秋, 吴昆, 王福会. 第二相对镁基材料微弧氧化过程的影响机制[J]. 金属学报, 2016, 52(6): 689-697.
 WANG Y Q, WU K, WANG F H. Effects of Second Phases on Microarc Oxidation Process of Magnesium Base Materials[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2016, 52(6): 689-697.