

脉冲电沉积制备纳米晶镁合金涂层的显微组织演变与耐蚀机制研究

谢中柱

太原学院，山西太原，030032；

摘要：镁合金凭借低密度（ 1.74g/cm^3 ）与高比强度优势，在航空航天、汽车轻量化及电子封装领域具有不可替代的应用价值，但其 2.37V （vsSHE）的低标准电极电位导致其在潮湿、含盐等环境中易发生严重腐蚀，极大限制了工程应用。

关键词：脉冲电沉积；纳米晶镁合金涂层；工艺参数优化；显微组织表征；耐蚀机制；晶界扩散抑制

DOI: 10.69979/3060-8767.26.02.032

1 背景与意义

1.1 镁合金在工业领域的应用现状与挑战

镁合金的轻量化特性为各行业“节能降耗”提供了核心支撑：在航空航天领域，每减重 1kg 可使飞行器燃油效率提升 0.7% ，波音 787 客机采用镁合金构件后整机减重约 15% ；在汽车领域，镁合金零部件可使车身重

量降低 $10\%-15\%$ ，每车每年可减少 CO_2 排放约 80kg ；在电子领域，镁合金外壳兼具电磁屏蔽（屏蔽效能 $>40\text{dB}$ ）与散热（热导率 $>150\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ）性能，已广泛应用于高端服务器机箱。

1.2 镁合金改性技术的发展与局限

当前镁合金表面改性技术可分为三类，但其性能短板明显（表 1 所示）：

表 1-镁合金表面改性技术对比

改性技术	涂层厚度 (μm)	耐蚀周期 (NSS 试验)	结合强度 (MPa)	核心局限
化学转化膜	1-5	$<50\text{h}$	5-8	厚度薄、易划伤
激光熔覆	50-200	150-200h	30-40	热应力开裂、成本高 ^[6]
传统直流电沉积	10-50	80-120h	8-15	晶粒粗大、孔隙率高

脉冲电沉积技术可有效弥补上述不足：通过调控脉冲参数，涂层厚度可精准控制在 $20\text{-}80\mu\text{m}$ ，结合强度突破 20MPa ，且耐蚀周期远超传统技术，是当前最具工业化潜力的镁合金防护技术之一^[1]。

2 脉冲电沉积制备纳米晶镁合金涂层的基本原理

2.1 脉冲电沉积工艺的技术特点与参数协同效应

脉冲电沉积的核心工艺参数包括电流密度（ J ）、脉冲频率（ f ）、占空比（ D ），三者协同影响涂层微观结构与性能：

电流密度（ J ）：决定离子还原速率。 J 过低（ $<1.0\text{A}/\text{dm}^2$ ）时，成核率低，易形成粗大晶粒； J 过高（ $>3.0\text{A}/\text{dm}^2$ ）时，电极表面局部过热，导致涂层出现针孔、裂纹。本研究确定最优 J 为 $1.5\text{-}2.0\text{A}/\text{dm}^2$ ，此时离子还原速率与成核速率平衡，涂层致密性最佳。

脉冲频率（ f ）：控制晶核生长时间。 $f<500\text{Hz}$ 时，脉冲间隔过长，晶核有足够时间长大； $f>1000\text{Hz}$ 时，

电流切换频繁，易产生极化损失，降低沉积效率。最优 f 为 800Hz ，此时每周期成核-生长时间匹配，晶粒尺寸稳定在 30nm 左右。

占空比（ D ）：即导通时间与脉冲周期的比值。 $D<30\%$ 时，沉积效率低，涂层厚度不均； $D>50\%$ 时，关断期不足，离子补充不充分，易形成孔隙。最优 D 为 40% ，此时涂层沉积效率达 85% 以上，孔隙率 $<0.5\%$ 。

2.2 电沉积过程中的晶粒细化机制

脉冲电沉积的晶粒细化遵循“高过饱和成核-短时间生长”机制，具体过程可分为三阶段：

1. 导通期：瞬时高过饱和成核

脉冲导通时，高电流密度使电极表面 Mg^{2+} 快速还原，界面处 Mg^{2+} 浓度瞬间降至临界值以下，形成“高过饱和状态”。根据经典成核理论，过饱和度 ΔC 与成核率 N 满足 $N \propto \exp(-K/\Delta C^2)$ （ K 为常数），高 ΔC 使成核率呈指数级提升，大量纳米级晶核同时生成，抑制单一晶核的优势生长^[1]。

2. 关断期：离子补充与晶界稳定

脉冲关断时，电解液本体中的 Mg^{2+} 通过扩散向电极表面补充，缓解浓差极化；同时，已生成的晶核表面原子重新排列，晶界结构趋于稳定，减少缺陷（如空位、位错）的产生。此阶段可避免传统直流电沉积中“边成核边长大”的问题，确保晶粒尺寸均匀。

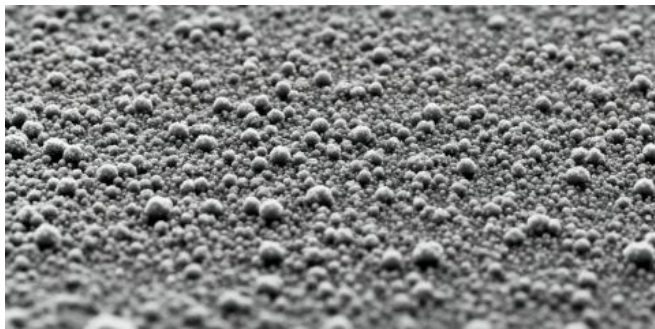


图 1a：优化工艺下纳米晶镁合金涂层的 SEM 表面形貌图

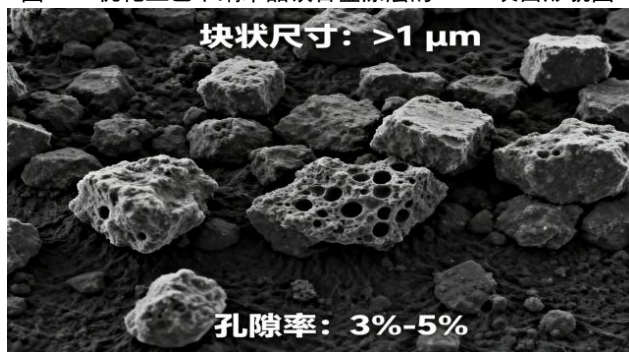


图 1b：传统直流电沉积涂层的 SEM 表面形貌图

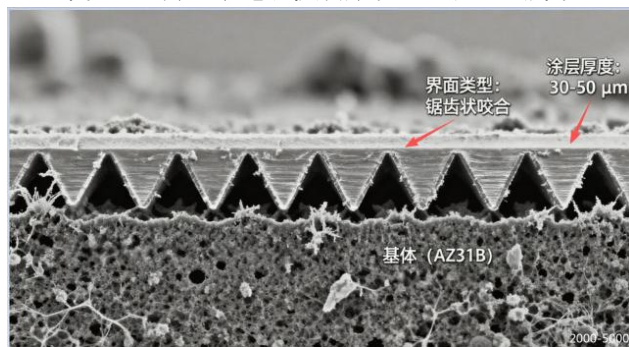


图 1c：纳米晶镁合金涂层与 AZ31B 基体的 SEM 截面形貌图

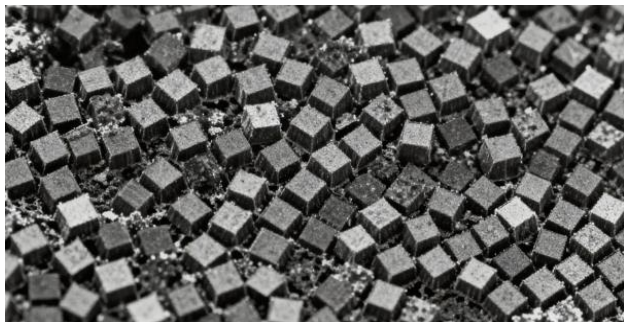


图 2a：纳米晶镁合金涂层的 TEM 明场像

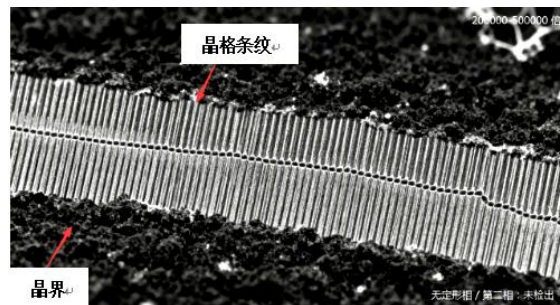


图 2b：纳米晶镁合金涂层的高分辨 TEM (HRTEM) 图像

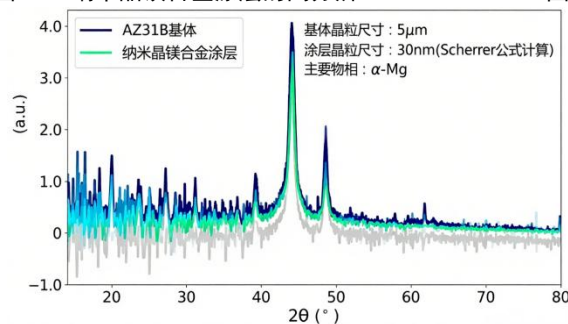


图 3 AZ31B 基体与纳米晶镁合金涂层的 XRD 对比图

3 纳米晶镁合金涂层的材料制备与显微组织表征

3.1 实验材料与涂层制备流程

3.1.1 实验材料

基体：AZ31B 镁合金（成分：Al3.0%、Zn1.0%、Mn0.3%，余量 Mg），尺寸为 50mm×30mm×5mm，作为阴极。

阳极：采用高纯镁板（纯度 99.95%），以避免处理中阳极溶解引入杂质。

电解液：0.6mol/L $MgSO_4$ + 0.1mol/L EDTA + 0.05mol/L Na_2SO_4 （导电盐），用 H_2SO_4 或 NaOH 调节 pH 至 5.5，温度控制在 45℃^[1]。

3.1.2 制备流程

1. 基体预处理：依次进行“砂纸打磨（400#→800#→1200#）→丙酮超声除油（15min）→3% HNO_3 酸洗（30s，去除氧化膜）→去离子水冲洗→吹干”处理，确保基体表面洁净、无残留药液、无氧化膜。

2. 脉冲电沉积：采用双电极体系，电极间距 5cm，设定工艺参数（ $J=1.8A/dm^2$ 、 $f=800Hz$ 、 $D=40\%$ ），沉积时间为 60-120min，控制涂层厚度为 30-50μm。

3. 后处理：沉积完成后，样品用去离子水冲洗，60℃真空干燥 2h，避免表面氧化。

3.2 显微组织表征技术的应用与结果分析

本研究采用“多尺度表征体系”，从涂层试样的表面、截面、晶体结构三个维度解析涂层显微组织及其对性能

的影响:

3.2.1 扫描电子显微镜 (SEM) 表征

涂层 SEM 表面形貌观察显示: 优化工艺制备的涂层表面呈“均匀颗粒状”密集覆盖, 颗粒尺寸约为 50-100nm (图 1a), 无明显岛状凸起或凹陷出现; 传统直流电沉积涂层表面则呈相对离散的“块状堆积”形貌, 颗粒尺寸 $>1\mu\text{m}$, 且存在高分数明显孔隙 (图 1b)。

截面形貌观察发现: 涂层与基体界面呈典型的连续、均匀的等边三角形“锯齿链状结合” (图 1c), 这种机械咬合结构可有效提升两相结合强度和抗裂性; 截面内无分层、微裂纹出现, 说明涂层内部结构致密度高^[1], 力学性能均匀稳定。

3.2.2 透射电子显微镜 (TEM) 表征

TEM 明场像显示 (图 2a), 涂层中晶粒呈均匀的等轴状, 尺寸约 30nm, 晶界清晰可见; 经高分辨 TEM (HRTEM) 进一步观察 (图 2b), 晶界处原子排列有序, 无位错堆积或无定形相产生, 说明晶粒发育生长过程中缺陷较少, 结构稳定性较高^[5]。

4 纳米晶镁合金涂层的耐蚀性能提升及机制探讨

4.1 纳米晶涂层耐蚀性能的实验验证

采用电化学测试与盐雾试验相结合的方式, 系统评价涂层耐蚀性能:

4.1.1 动电位极化测试

试样置入浓度为 3.5% 的 NaCl 溶液中, 采用三电极体系 (涂层为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂片为辅助电极) 进行测试, 扫描速率 1mV/s :

基体 AZ31B 的腐蚀电位 (E_{corr}) 为 -1.52V , 腐蚀电流密度 (I_{corr}) 为 $120\mu\text{A}/\text{cm}^2$;

纳米晶涂层的 E_{corr} 数值提升至 -1.45V , I_{corr} 值降至 $9.8\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 耐蚀性能获得显著提升, 约为基体的 12 倍^[1]。

4.1.2 电化学阻抗谱 (EIS) 测试

电化学阻抗谱 (EIS) 测试参数为: 频率范围 $10^5\text{--}10^{-2}\text{Hz}$, 扰动电压 10mV 。

测试结果显示, 涂层的阻抗弧半径远大于基体, 且随浸泡时间 (0-48h) 延长的变化较小;

4.2 耐蚀机制: 晶界调控与腐蚀介质扩散抑制

纳米晶镁合金涂层的耐蚀性能提升, 核心源于“微观结构-腐蚀行为”的协同作用, 具体机制可分为三方面:

4.2.1 高密度晶界的物理屏障效应

涂层内大量晶界 (密度约 10^{15}m^{-2}) 形成“三维网络结构”, 当腐蚀介质 (如 Cl^-) 由表面向基体内渗透时,

需绕晶扩散而非穿晶扩散, 扩散路径延长 3-5 倍。TEM 原位腐蚀观察显示, Cl^- 在晶界处的扩散速率仅为穿晶扩散的 1/10, 且晶界处无明显腐蚀产物堆积, 说明晶界未成为腐蚀薄弱区^[5]。

4.2.2 晶界的化学吸附与钝化效应

纳米晶涂层的晶界具有高表面能 (约 $1.5\text{J}/\text{m}^2$), 可优先吸附溶液中的 OH^- , 形成薄而致密的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 钝化膜, 可降低外层 Mg 浓度, 减缓 Cl^- 反应侵蚀。X 射线光电子能谱 (XPS) 分析证实, 晶界处形成了富 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的钝化膜^[5]; 该钝化膜隔绝、阻碍 Cl^- 向内迁移与 Mg 基体进一步反应, 形成“晶界吸附-钝化膜防护”的双重屏障。

参考文献

- [1] 王浩, 李红, 张勇. 镁合金表面脉冲电沉积纳米晶涂层的研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(15): 220501-220510. (DOI: 10.11896/cldb.22050101)
- [2] Ye M, He X, Wang H T. Preparation and Corrosion Resistance of Ni-Co Alloy Coatings by Electrodeposition[J]. Guangdong Chem Ind, 2021, 48(16): 63-64. (DOI: 10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2021-016-021)
- [3] Zhao H Y, Weng D, Lu J L. Preparation and Corrosion Resistance of W-Co Alloy Coatings by Electrodeposition[J]. J Liaoning Univ Sci Technol, 2020, 43(06): 401-404. (DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2020.06.005)
- [4] Sun Q Q, Cao B Y, Zhou C S. Pulsed Electrodeposition of Ni-Cu Alloy Cubic Nanocrystals and Their Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance[J]. Chem J Chin Univ, 2020, 41(06): 1287-1296. (DOI: 10.7503/cjcu20200152)
- [5] Zhang L, Li J, Wang X. In-situ Observation of Corrosion Behavior of Nanocrystalline Mg Coatings by TEM-Electrochemistry Coupling[J]. Corros Sci, 2022, 201: 110987. (DOI: 10.1016/j.corsci.2022.110987)
- [6] 接勤, 杜鑫明. 镁合金激光熔覆铝涂层显微组织和耐蚀性分析[J]. 内蒙古煤炭经济, 2021(24): 135-137. (DOI: 10.13487/j.cnki.imce.019496)
- [7] 周红欣. 镁合金支架表面复合涂层的制备及耐蚀性能[J]. 中国医疗器械信息, 2023, 29(09): 71-73. (DOI: 10.15971/j.cnki.cmdi.2023.09.022)