

铝酸钠浓度对镁微弧氧化膜组织与性能的影响

慕伟意¹, 憨勇¹, 张利民²

(1. 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 710049, 西安; 2. 西安工程技术学院数控工程系, 710061, 西安)

摘要: 在 NaAlO_2 溶液中于恒压条件下对镁进行了微弧氧化处理, 研究了 NaAlO_2 浓度对微弧氧化膜表面形貌、相组成和表面硬度的影响, 并对不同 NaAlO_2 浓度下所得的微弧氧化膜的耐蚀性进行了表征. 结果表明: 随着 NaAlO_2 浓度的升高, 微弧氧化膜表面的孔洞明显减少, 致密性增强, 表面硬度显著提高; 微弧氧化膜主要由 MgO 和 MgAl_2O_4 相组成, 随着 NaAlO_2 浓度的升高, MgAl_2O_4 相所占的比例逐渐增大; 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中, 随 NaAlO_2 浓度升高, 所得微弧氧化膜的腐蚀电位逐渐增高, 表明耐蚀性逐渐增强, 与未处理的试样比较, 其耐蚀性有较大提高.

关键词: 镁; 微弧氧化; 耐蚀性; 显微组织

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)07-0847-05

Effects of NaAlO_2 Concentration on Microstructure and Performance of Micro-Arc Oxidation Coatings Formed on Magnesium

Mu Weiyi¹, Han Yong¹, Zhang Limin²

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Department of Numerical Control Engineering, Xi'an College of Engineering and Technology, Xi'an 710061, China)

Abstract: Ceramic coatings were fabricated on magnesium by micro-arc oxidation (MAO) under constant potential in NaAlO_2 solution, and the effects of NaAlO_2 concentration on the surface morphologies, phase composition and surface hardness of the MAO coatings were investigated. Corrosion resistance of the coatings in different NaAlO_2 concentrations and the untreated magnesium were evaluated with the potentiodynamic polarization tester. The results show that with increasing NaAlO_2 concentration the micro-pores of MAO coating decrease, while the average surface hardness increases. The MAO coating is mainly composed of MgO and MgAl_2O_4 , and the content of MgAl_2O_4 increases with the increasing NaAlO_2 concentration. With NaAlO_2 concentration increasing, the corrosion potential of the MAO coating in 3.5% NaCl solution increases. MAO coating enables to effectively improve the corrosion resistance of magnesium.

Keywords: magnesium; micro-arc oxidation; corrosion resistance; microstructure

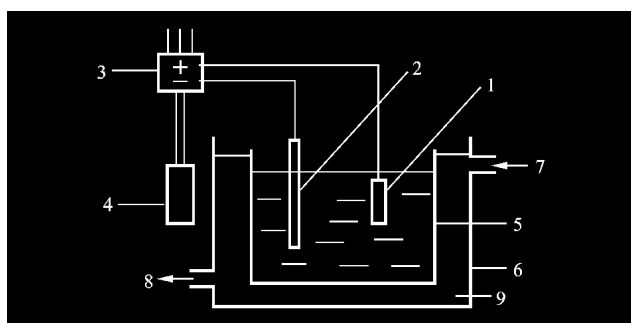
镁及其合金具有质轻, 高比强度、比刚度, 良好的导热性、导电性、减震性能、电磁屏蔽性能、铸造性能, 以及回收性好等特点, 因而被广泛应用于汽车制造、航空航天、电子、光学仪器、电信、交通等领域. 然而, 镁的标准电极电位极负, 耐蚀性能很差, 限制了镁及其合金的应用^[1-3]. 目前, 对镁及其合金所采取

的防腐措施主要有传统的化学氧化、阳极氧化、化学镀、离子注入等^[4-7], 但这些表面处理方法都有明显的不足之处, 如最常采用的阳极氧化存在着膜层薄、耐蚀性差及工序复杂等问题, 化学氧化虽可显著提高耐蚀性, 但是处理工艺复杂且产生废水严重污染环境, 不符合当前的环保要求. 微弧氧化是近年来在

传统阳极氧化基础上发展起来的一种在有色金属表面制备陶瓷膜的表面处理新技术,它通过微区的瞬间高温烧结作用直接把基体金属变成氧化物陶瓷,这种陶瓷膜结构致密,与基体结合牢固,防腐性能优越,耐磨损,综合性能优良,对环境污染小或没有污染^[8-9].因此,开展镁及其合金微弧氧化处理的研究具有重要的现实意义,正在引起人们的广泛关注,如蒋百灵等^[10]选用 MB8 镁合金,以硅酸盐溶液作为电解液制得了不同厚度的膜层,分析了膜层的微观结构,并对膜层的耐蚀性进行了评价.本文利用微弧氧化技术在镁表面制备了金属氧化物陶瓷膜层,并对其表面形貌、相组成、表面硬度、耐蚀性能进行了研究,以期为该技术在镁防腐保护领域的应用提供实验依据.

1 实验材料和方法

实验选用纯镁板制成 $15\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 规格的板状试样,用水砂纸磨光表面,除去试样表面油污后放入容器中进行微弧氧化处理.所用氧化设备为脉冲微等离子氧化电源,其原理见图 1.溶液由 0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.4 mol/L NaAlO_2 , $0.01\text{ mol/L Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和去离子水配制而成,微弧氧化采用恒压操作,电压 400 V ,微弧氧化设定频率 100 Hz ,占空比 26% ,氧化时间 20 min .在反应过程中使用冷却和搅拌装置,使系统的反应溶液温度不超过 $40\text{ }^\circ\text{C}$.实验完毕后,用去离子水冲洗试样并进行干燥.



1:试样(阳极);2:不锈钢板(阴极);3:电源;4:控制电路;
5:不锈钢电解槽;6:冷却槽;7:循环冷却水入口;
8:循环冷却水出口;9:冷却水
图1 微弧氧化设备原理示意图

采用 S-2700 型扫描电镜(SEM)观察膜层的表面形貌,采用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)分析相组成,采用 MH-5 型显微硬度计测量膜层的表面硬度,并利用电化学腐蚀实验分析陶瓷膜的耐蚀性.

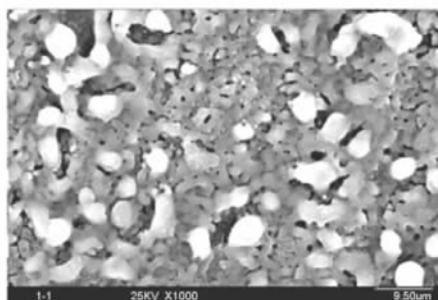
2 实验结果及分析

2.1 铝酸钠浓度对微弧氧化膜表面形貌的影响

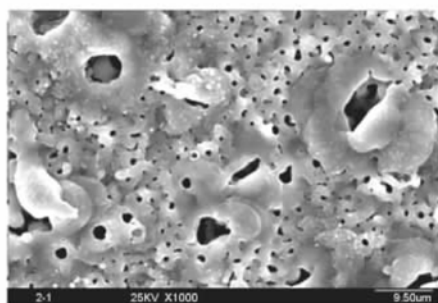
图 2 为不同 NaAlO_2 浓度下制备的镁微弧氧化膜的表面形貌,可见陶瓷膜表面由许多大小不等的熔融物组成,其间不规则地分布着大小不一的孔洞,随着 NaAlO_2 浓度的提高,孔洞显著减少并出现裂纹.这表明,陶瓷膜表层多孔,而这些孔洞是氧化进行时的放电通道.在强电场作用下,微区弧光放电时的瞬间高温高压使镁元素熔化或通过扩散进入通道并发生氧化,镁的氧化产物从放电通道中喷射出来与电解液接触,在电解液的“冷淬”作用下迅速凝固成膜.由于氧化膜的存在,形成了高电阻甚至绝缘区,微弧使氧化物层被击穿,这种击穿总是在氧化膜比较薄的地方优先发生,击穿后在该地方形成新的氧化膜,之前被击穿、排出的氧化物瞬间烧结、冷凝,形成烧结氧化物,这些氧化物要么被排出,要么在原位进行堆垛,在膜层较薄时以原位堆垛为主,因为此时气体排放相对容易,而且只有这样旁边的膜层才有被击穿的可能,当膜层变厚时,就以挤出、堆垛为主.微弧氧化过程中氧化膜层就是通过膜层的不断击穿、再生成、烧结、排泄、堆垛等过程而形成的^[11-12].当 NaAlO_2 浓度为 0.4 mol/L 时,微弧氧化膜表面可以观察到明显的裂纹(如图 2d 中箭头所示),这可能是因为随着 NaAlO_2 浓度的升高,氧化处理时膜表面与溶液接触,熔融物快速凝固时热应力过大所致^[13].

2.2 NaAlO_2 浓度对微弧氧化膜相组成的影响

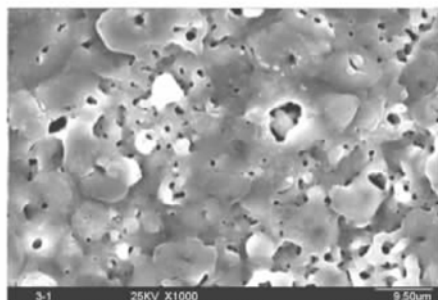
图 3 是镁经微弧氧化制备的陶瓷膜表面的 X 射线衍射图谱,可知膜层主要由 MgO 和 MgAl_2O_4 组成,在较低 NaAlO_2 浓度下(如 0.1 mol/L 、 0.2 mol/L),恒压微弧氧化处理所得氧化膜的基体镁衍射峰很强,表明膜层较薄.生成 MgO 是因为微弧氧化时发生微区弧光放电并释放出巨大的能量,使镁在瞬间的高温高压下发生微区熔融,镁原子通过放电通道进行扩散,同时在电解液的“冷淬”作用下与吸附在镁表面的氧原子迅速结合生成 MgO 并沉积. MgAl_2O_4 的生成是由电解液成分在镁表面的电化学沉积所致,高熔点($2\text{ }130\text{ }^\circ\text{C}$)尖晶石 MgAl_2O_4 相的生成和熔融堆垛,表明微弧氧化过程中放电区的瞬间温度极高,Tran 等^[14]认为超过 $2\text{ }000\text{ }^\circ\text{C}$,而 Krysmann^[15]计算出此温度可达 $8\text{ }000\text{ K}$,因此在此区域内金属及其氧化物都会发生熔化,使氧化物的状态发生变化.



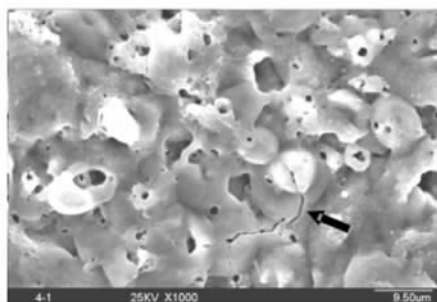
(a) 0.1 mol/L



(b) 0.2 mol/L



(c) 0.3 mol/L

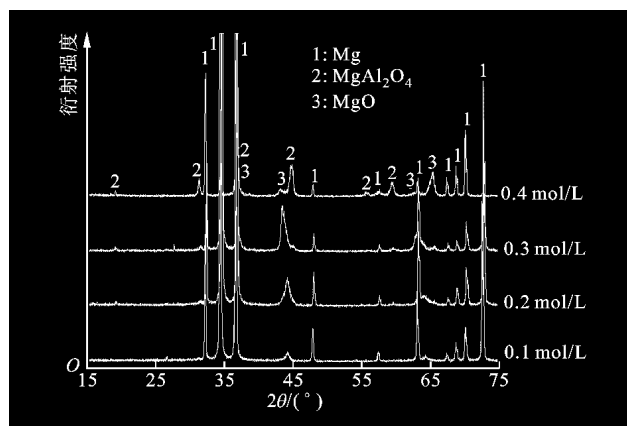


(d) 0.4 mol/L

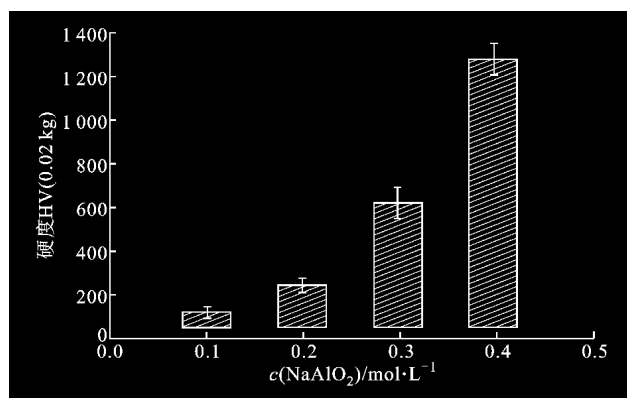
图2 不同 NaAlO₂ 浓度下所得微弧氧化膜的表面形貌

2.3 NaAlO₂ 浓度对微弧氧化膜表面硬度的影响

微弧氧化膜表面经轻轻打磨后,用 MH-5 型显微硬度仪测量氧化膜的表面硬度,载荷为 0.02 kg,压入时间为 10 s,每个试样选取 5 个测量点,取测量

图3 不同 NaAlO₂ 浓度对镁微弧氧化膜相组成的影响

值的平均值作为氧化膜的硬度值。图 4 所示为不同 NaAlO₂ 浓度条件下所得微弧氧化膜的表面平均硬度,可以发现氧化膜表面的平均硬度随着 NaAlO₂ 浓度的升高而增高。氧化膜的表面硬度是由氧化膜的相组成与氧化膜的致密度共同决定的,同时氧化膜的硬度测量受膜厚和基体的影响,实际测得的硬度是一种复合硬度,即膜层和基体对硬度的共同贡献。显然,膜层越厚、采用的载荷越小,基体的影响会越小。镁基体的硬度较低,在与上述微弧氧化处理试样相同的测量条件下,测得其硬度值为 HV45。前面的 SEM 观察和 XRD 检测分析表明,经过较低 NaAlO₂ 浓度恒压微弧氧化处理所得的微弧氧化膜较薄,表面孔洞较多,所以在较低浓度条件下制备的微弧氧化膜硬度测量值较低。随着 NaAlO₂ 浓度的提高, MgAl₂O₄ 相所占的比例逐渐增大。尖晶石 MgAl₂O₄ 相为硬质相,因此陶瓷膜层中 MgAl₂O₄ 相含量的增加,有利于提高微弧氧化膜的表面硬度。

图4 不同 NaAlO₂ 浓度下所得微弧氧化膜的表面硬度

2.4 NaAlO₂ 浓度对微弧氧化膜耐蚀性能的影响

用 PS-268 型电化学测试系统测试膜层的耐蚀性,采用三电极体系,试样为工作电极,铂片作辅

助电极,饱和甘汞电极为参比电极.扫描速率为10 mV/s,扫描区间为 $-1.8 \sim -1.2$ V,腐蚀介质为质量分数3.5%的NaCl溶液.采用开路电位测量方式,对经微弧氧化处理的试样及未经处理的试样进行电化学测量,测得的极化曲线见图5.由图5可知,所有氧化膜的腐蚀电位均高于未处理的原始试样的腐蚀电位,表明经微弧氧化处理后,镁在3.5% NaCl溶液中的耐蚀性明显提高.微弧氧化处理后试样耐蚀性的明显提高主要是由其独特的氧化陶瓷膜决定的,因为氧化陶瓷膜中虽然局部存在微孔,但孔的分布比较分散,而且只分布在外部疏松层,而内部致密的陶瓷层与基体结合紧密,所以即使外部疏松层受到破坏,内部致密的陶瓷层仍可提供对基体的良好保护^[16].

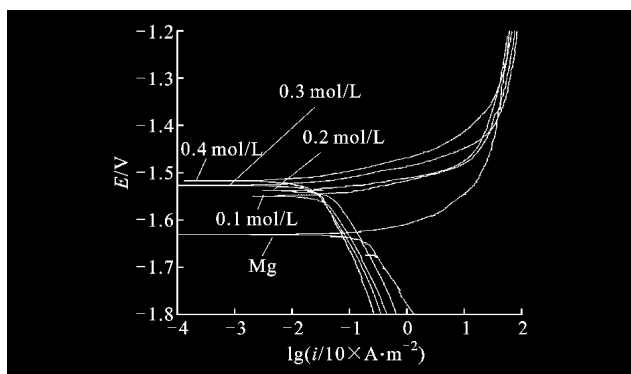


图5 镁和微弧氧化膜在3.5%NaCl溶液中的动电位极化曲线

3 结 论

(1)在恒压和不同浓度NaAlO₂溶液的条件下,采用微弧氧化法在镁表面制备出了陶瓷膜,随着NaAlO₂浓度的提高,微弧氧化膜表面的微孔数量逐渐减少,致密性增强,但在NaAlO₂浓度为0.4 mol/L时,由于镁表面熔融物快速凝固时热应力过大而导致微弧氧化膜出现裂纹.

(2)镁表面生成的微弧氧化膜主要由MgO和MgAl₂O₄相组成,随着NaAlO₂浓度的提高,MgAl₂O₄相所占的比例逐渐增大,因此微弧氧化膜的表面平均硬度升高,在NaAlO₂浓度为0.4 mol/L时达到HV 1 280,比镁基体的显微硬度(HV 45)提高了28倍多.

(3)所有生成的微弧氧化膜的腐蚀电位均高于镁基材的,并且随着NaAlO₂浓度的提高,所得微弧氧化膜的腐蚀电位增高,表明微弧氧化处理可以改善镁的耐蚀性.

参考文献:

- [1] 陈晓阳,曾大本. 镁合金铸件的应用及发展前景[J]. 铸造,1999(11):53-55.
Chen Xiaoyang, Zeng Daben. Perspective and application of cast magnesium alloy [J]. Foundry, 1999(11): 53-55.
- [2] 李卫平,朱立群. 镁及其合金表面防护性涂层国外研究进展[J]. 材料保护,2005,38(2):41-46.
Li Weiping, Zhu Liqun. Recent progress in research of protective coatings on magnesium and its alloys [J]. Material Protection, 2005, 38(2): 41-46.
- [3] 周婉秋,单大勇,曾荣昌. 镁合金的腐蚀行为与表面防护方法[J]. 材料保护,2002,35(7):1-3.
Zhou Wanqiu, Shan Dayong, Zeng Rongchang. Corrosion behavior and surface protection of magnesium alloys [J]. Material Protection, 2002, 35(7): 1-3.
- [4] Hawke D, Albright D L. A phosphate-permanganate conversion coating for magnesium [J]. Metal Finishing, 1995, 93(10):34-38.
- [5] Barton T F, Johnson C B. Anodization of magnesium and magnesium based alloys [J]. Plat Surf Finish, 1995, 82(5):138-141.
- [6] Zozulin A J, Bartak D E. Anodized coatings for magnesium alloys [J]. Metal Finishing, 1994, 92(3):39-43.
- [7] Nakatsugawa T, Martin R, Knystautas E J. Improving corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy by nitrogen ion implantation [J]. Corrosion, 1996, 52(12):921-926.
- [8] Butyagin P I, Khokhryakov Y V, Mamaev A I. Micro-plasma systems for creating coatings on aluminum alloys [J]. Mater Lett, 2003, 57(11):1748-1751.
- [9] Rama Krishna L, Somaraju K R C, Sundararajan G. The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through micro arc oxidation [J]. Surf Coat Technol, 2003,163/164:484-490.
- [10] 蒋百灵,张淑芬,吴国建,等. 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及其耐蚀性[J]. 中国有色金属学报,2002,12(3):454-457.
Jiang Bailing, Zhang Shufen, Wu Guojian, et al. Micro flaw and phases constitution of ceramic coating formed by micro-arc oxidation on magnesium alloys and their influence on corrosion-resistance [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2002, 12(3): 454-457.
- [11] 陈显明,罗承萍,刘江文. 镁合金微弧氧化热力学和动力学分析[J]. 兵器材料科学与工程,2006,29(3):17-20.

- Chen Xianming, Luo Chengping, Liu Jiangwen. Thermodynamic and kinetic analysis of micro-arc oxidation on magnesium alloy [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2006, 29(3): 17-20.
- [12] 薛文斌,邓志威,来永春. ZM5 镁合金微弧氧化膜的生长规律[J]. 金属热处理学报, 1998, 19(3): 43-45.
- Xue Wenbin, Deng Zhiwei, Lai Yongchun. Growth regularity of ceramic film in micro-arc oxidation on cast magnesium alloy [J]. Transactions of Metal Heat Treatment, 1998, 19(3): 43-45.
- [13] 左洪波,孔庆山,尚久琦. 等离子增强电化学表面陶瓷化技术[J]. 材料保护, 1995, 28(7): 21-22.
- Zuo Hongbo, Kong Qingshan, Shang Jiuqi. Technology of plasma enhance electro-chemical surface ceramic coatings [J]. Material Protection, 1995, 28(7): 21-22.
- [14] Tran B V, Brown S D, Wirtz G P. Mechanism of anodic spark deposition [J]. Am Ceramic Soc Bull, 1977, 56(6): 563-566.
- [15] Krysmann W, Kurze P, Ditttrich K H. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOF) [J]. Cryst Res Technol, 1984, 19(7): 973-979.
- [16] 薛文斌,邓志威,来永春. 镁合金微等离子体氧化膜的特性[J]. 材料科学与工艺, 1997, 5(2): 89-92.
- Xue Wenbin, Deng Zhiwei, Lai Yongchun. The properties of coating formed by micro-plasma oxidation on magnesium alloy [J]. Material Science & Technology, 1997, 5(2): 89-92.

(编辑 葛赵青)