

## 微弧氧化工艺及封孔处理对镁合金耐蚀性能的影响

李勇, 牛丽媛, 高光亮, 林继兴, 刘兰云

(浙江工贸职业技术学院先进材料研发中心, 浙江 温州 325003)

**[摘要]** 为寻求在低成本下获得高性能镁合金防护膜的方法, 采用直流低压微弧氧化工艺, 在硅酸盐体系中添加抑弧剂抑弧以获得均匀的膜层, 并对随后获得的微弧氧化陶瓷膜进行封闭处理。通过形貌分析及腐蚀析氢的方法研究了膜层的耐蚀性能及腐蚀特征, 结果表明: 在低电流密度下适当延长微弧氧化时间, 可获得更为致密的陶瓷膜层, 抗腐蚀性能更好。碳酸盐封孔处理可使膜层的致密层变厚, 并进一步强化膜层的致密度; 能保证基体完全不受腐蚀的时间显著延长, 并在较长时间内使膜层的抗腐蚀性能明显提高。

**[关键词]** 微弧氧化; 封孔处理; 镁合金; 耐蚀性; 陶瓷膜

**[中图分类号]** TG174.453

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)06-0014-04

## Effect of Processing Parameters of Microarc Oxidation and Sealing Treatment on Corrosion Resistance of Magnesium Alloy

LI Yong, NIU Li-yuan, GAO Guang-liang, LIN Ji-xing, LIU Lan-yun

(Advanced Material R&D Center of Zhejiang Industry & Trade Polytechnic, Wenzhou 325003, China)

**[Abstract]** In order to obtain nicer protective film of magnesium alloy and reduce cost, the well-proportioned ceramic coating was gotten by direct current and low tension microarc oxidation technology, using the reducing arc solvent added in silicate system. Then, the coating of some samples was carried on sealing treatment. Corrosion resistance and corrosion behavior of the ceramic coating were researched by microstructure analysis and the experiment of gathering hydrogen in 5% NaCl solution. The results indicate that ceramic coating get more close-grained and has better corrosion resistance when microarc oxidation time is prolonged properly on the basis of the lower ampere density. Sealing treatment using carbonate make the stratum compactum of the coating thickening and densification, which can prolong total noncorrosive time of Mg basal body remarkably and increase erosion-resisting characteristics of the ceramic coating evidently when dipping in NaCl solution for a long time.

**[Key words]** Microarc oxidation; Sealing treatment; Magnesium alloys; Corrosion resistance; Ceramic coating

## 0 引言

镁合金具有密度小、比强度高、比刚度、耐冲击、阻尼吸震和切削加工性能好等优点, 已广泛应用于 3C 产品、汽车制造、航空航天等领域。但是, 镁的化学性质活泼, 自然生成的表面氧化膜耐蚀性较差, 起不到保护作用, 使其应用受到了很大的限制, 需要进行有效的防护处理来发挥镁合金的优异性能<sup>[1-2]</sup>。

微弧氧化技术是近年兴起的一种在镁、铝、钛等金属及其合金表面原位生长陶瓷膜的新技术。该技术获得的陶瓷层以冶金方式与基体结合, 陶瓷膜的综合性能优于阳极氧化、铬酸盐处理, 对环境无污染, 设备简单, 因而受到了众多科技工作者及企业界的关注<sup>[3-6]</sup>。

目前镁及镁合金的微弧氧化工艺多向高电压领域发展, 研究也多集中在膜层的相组成、表面形貌、元素分析以及力学、机

械性能评价上<sup>[7-10]</sup>。低压微弧氧化工艺的研究相对趋缓, 微弧氧化陶瓷膜的耐腐蚀性能、耐蚀机理以及腐蚀行为的研究也较少, 而且关于微弧氧化后处理工艺的研究更少。对于镁及镁合金, 提高耐蚀性是要解决的首要问题, 即使经过微弧氧化处理后, 其耐蚀性能也未必能达到实际的应用水平, 因此对镁合金经微弧氧化处理得到的陶瓷膜的耐蚀性能进行深入研究具有重要的理论意义和实用价值<sup>[11-13]</sup>。

本文采用低压微弧氧化工艺, 在硅酸盐电解液体系中添加抑弧剂以抑制弧光, 获得均匀的微弧氧化膜, 并对膜层进行了后续封闭处理, 重点研究镁合金微弧氧化工艺参数及后续处理工序对陶瓷膜耐蚀性能的影响, 对低成本制备高耐蚀性能的微弧氧化工艺进行了有益的探索, 为镁及其合金经微弧氧化处理后的实际应用奠定基础。

## 1 试验及方法

### 1.1 试验工艺流程

整个试验工艺流程为:

**[收稿日期]** 2008-08-06

**[基金项目]** 温州市科技局资助项目 (G20080045)

**[作者简介]** 李勇 (1976-), 男, 河南新县人, 讲师, 硕士, 主要从事镁、铝合金材料成形及表面处理技术的研究。

试样打磨→除油→清洗→连接导线通电→微弧氧化→试样清洗→烘干→形貌分析→析氢腐蚀→清洗→烘干→形貌分析。

封闭处理→清洗→烘干

除油工序如下:取烧杯配置一定量 100g/L 的 NaOH 溶液,放入试样,对烧杯进行水浴加热,加热至 60℃ 后保温 10min,清洗液采用去离子水。以 LEICA DM2500M 型显微镜观察膜层的组织形貌。

## 1.2 微弧氧化及封闭处理试验

试验电源采用 KGF-50A/150V 高频直流电源。以去离子水配制电解溶液,配方如下:29g/L NaOH、25g/L 硅酸钠、4g/L 氟化氢氨、10mL/L 抑弧剂。试验过程中使用流动水对电解槽进行冷却,控制电解液温度在 60℃ 以下。电解槽阴极接不锈钢板,阳极接纯镁(纯度 99.9%)试样。试样为规则的长方体,尺寸为 30mm×20mm×10mm,顶端打 1 个  $\phi 3.0$ mm 的小孔,用于连接导线。

封闭处理工艺如下:取一定量的封孔剂(主要成分为碳酸镍)置于烧杯中,以去离子水均匀溶解,配制浓度为 20g/L 的封孔溶液,放入试样,水浴加热至 85℃,保温 20min 后取出试样,清洗烘干。

## 1.3 析氢腐蚀试验

腐蚀试验试样制备:将经过微弧氧化及封闭处理后的长方体试样的一端面留下 20mm×20mm 的表面暴露,其余面(包括样品顶端  $\phi 3.0$ mm 的孔)采用特殊方法密封,防止介质溶液与非暴露面接触。

用去离子水配制质量分数为 5% 的化学纯 NaCl 溶液,作为介质溶液,以 HCl 或 NaOH 溶液调控其 pH=6.8~6.9。将样品置于烧杯内,以倒置的漏斗罩住样品,漏斗颈口连接带刻度的滴定管。试验计时前,烧杯、漏斗、滴定管内充满介质溶液,样品与介质溶液发生反应生成的气体由漏斗收集到滴定管内,一定时间内滴定管内气体体积的多少以及气体体积随浸泡时间的变化曲线可以反映膜层的耐腐蚀性能。

其原理如下: $Mg - 2e = Mg^{2+}$ ,  $2H^+ + 2e = H_2$ 。显然,试样表面为微弧氧化陶瓷膜所覆盖,陶瓷膜很难与 NaCl 溶液发生气体析出反应,气体的生成必然是陶瓷膜覆盖下的 Mg 基体与介质溶液反应的产物,反应收集的气体越少,说明陶瓷膜层越致密,对基体的保护作用越显著,试样的抗腐蚀性能越好。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试验结果

表 1 是试样经过不同工艺参数处理后在 5% NaCl 溶液中进行析氢腐蚀试验的结果,显示了微弧氧化工艺参数变化及封闭处理对试样表面膜层耐腐蚀性能的影响。图 1 是析氢试验中各试样管内气体体积随浸泡时间的变化曲线。其中图 1a 是 1#、2#、3#、4# 试样的气体体积-时间曲线,图 1b 是 5#、6#、7#、8# 试样的气体体积-时间曲线。

表 1 显示:1# 试样在浸泡 96h 后获得了 0.605mL 的气体,析出气体最多;8# 试样浸泡 112h 时气体体积为 0.225mL,析出气体最少。在微弧氧化时间及腐蚀液浸泡时间相同的情况下,封

表 1 微弧氧化及后处理工艺对陶瓷膜层耐腐蚀性能的影响

Table 1 Effect of microarc oxidation and post treatment on corrosion of ceramic coating

试样 编号	微弧氧化		后处理	腐蚀析氢	
	时间/min	电流密度 ( $A \cdot cm^{-2}$ )		浸泡 时间/h	气体 体积/mL
1#	2	0.881 ~ 0.618		96	0.605
2#	2	0.747 ~ 0.596	封孔	96	0.458
3#	4	0.735 ~ 0.504		96	0.474
4#	4	0.686 ~ 0.475	封孔	96	0.292
5#	6	0.689 ~ 0.415		112	0.391
6#	6	0.683 ~ 0.504	封孔	112	0.297
7#	8	0.634 ~ 0.394		112	0.365
8#	8	0.528 ~ 0.322	封孔	112	0.225

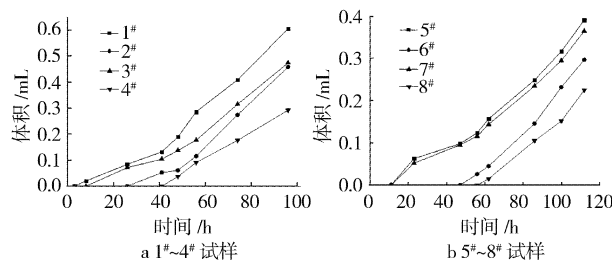


图 1 气体体积随浸泡时间的变化

Figure 1 Volume-time variation curve

孔处理过的试样较未封孔试样析出的气体明显偏少。另外,随氧化时间的延长以及电流密度的下降,试样反应析出的气体体积也有较明显的减少。

从图 1 的曲线起始点可以看出:收集管内开始出现气体的时间有着很大的差异,1# 试样时间最短,在 3h 左右,8# 试样最长,约为 56h。图 1a 中,2#、4# 试样收集管内开始出现气体的时间较 1#、3# 试样显著延长;图 1b 中,6#、8# 试样相较 5#、7# 试样也出现了同样规律,而且 5#、7# 试样的曲线非常接近。

因此,综合表 1 及图 1 可以看出:1) 8# 试样,即氧化时间为 8min,微弧氧化电流从工艺开始时的 0.528A/cm<sup>2</sup> 下降到结束时的 0.322A/cm<sup>2</sup> 所得的试样在经过封孔处理后,耐腐蚀性能最好;1# 试样,即氧化时间为 2min,微弧氧化电流从工艺开始时的 0.881A/cm<sup>2</sup> 下降到结束时的 0.618A/cm<sup>2</sup> 所得的试样,其耐腐蚀性能较差。2) 在微弧氧化工艺参数近似的情况下,经过封孔处理的试样表面膜层保护基体不受腐蚀液浸蚀的时间明显延长,膜层的耐蚀性能显著提高。3) 在本试验工艺条件内,随着微弧氧化时间的延长,单位面积上微弧氧化电流的降低,试样的抗腐蚀性能逐渐提高,但在氧化时间到达一定值后,氧化时间的延长对试样耐蚀性能的提高效果逐渐变得不明显。

### 2.2 陶瓷膜的表面形貌

图 2 是试样经过微弧氧化及微弧氧化+封孔处理所得陶瓷膜的表面形貌,图 2a~图 2d 依次对应的是 1#、2#、5#、8# 试样,其中图 2a、图 2c 未作封孔处理,图 2b、图 2d 经过了封孔处理。可以看出,图 2a 中的试样膜层表面有较多较大的孔洞和裂纹,图 2c 中的试样表面孔洞和裂纹均较小;图 2b 与图 2d 中的试样则几乎没有孔洞或裂纹。

微弧氧化时,在强电场作用下,试样表面发生介电击穿,从

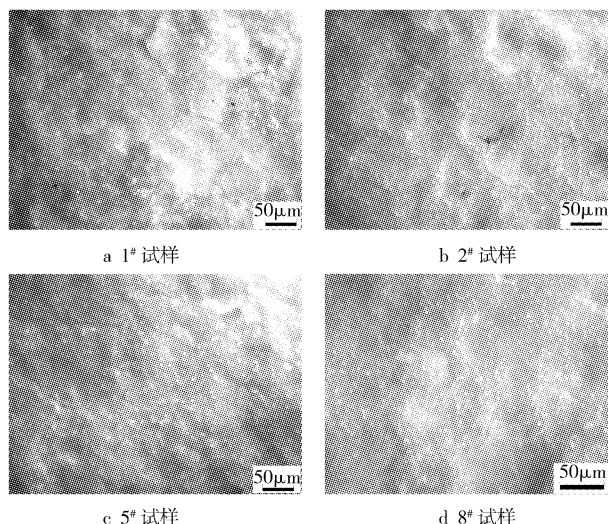


图2 微弧氧化及微弧氧化+封孔处理所得陶瓷膜的组织形貌

Figure 2 Surface morphologies of ceramic coating after

microarc oxidation and microarc oxidation plus sealing treatment

而引发微等离子体放电。试验过程中,浸在溶液里的样品表面能观察到一些游动的火花和无数闪烁的火星,同时伴有微小气泡外逸。由于击穿总是发生在膜相对薄弱的部位,因此随着时间的延长,氧化初期形成的陶瓷膜不断被击穿而使内层的氧化过程继续,这样,镁基体外缘不断被陶瓷化,表面膜层逐渐变厚。击穿在形成放电通道的同时,会沿通道产生瞬时高温,使火花放电区的金属发生剧烈热膨胀、熔化并与电解质溶液发生反应。与此同时,由火花放电导致的表面瞬间高温熔化物在溶液的冷凝作用下产生气体外逸,但由于冷却条件的不同,外层先于内部凝固,容易将绝大部分气体外溢通道封闭,于是就形成了图2a和图2c所示的组织特征,孔洞和裂纹保持了绝缘陶瓷膜的击穿通道并排出气体,维持微弧氧化过程持续进行。

由于试验所采用的电源参数不同,故试样的击穿电压及电流也不相同,电流密度越大,释放的能量就越大,放电孔洞的孔径和裂纹的缝隙也就越大。图2a试样的微弧氧化平均电流密度较图2c的试样大,所以图2a膜层孔洞及裂纹均较图2c的大。而图2b和图2d由于经过了封孔处理,其孔隙吸附了碳酸盐封孔剂,膜层表面的孔洞及裂纹得到密封,因此表面膜层显得致密。

### 2.3 陶瓷膜的腐蚀特征

图3是试样经过腐蚀析氢试验后陶瓷膜的表面形貌。其中,图3a为1#试样在NaCl溶液中浸泡96h后的膜层组织形貌,图3b为8#试样在NaCl溶液中浸泡112h后的膜层组织形貌。图3a中膜层表面有许多较大的孔洞;图3b中的孔洞则很不明显,但表面能看到许多小的凹坑及凸起的颗粒。按照陶瓷膜分层累加生长方式<sup>[14]</sup>:在刚开始成膜时,放电孔道较小,形成内层陶瓷膜,随着氧化的进行,放电孔道变大,陶瓷膜变得疏松并形成外层陶瓷膜,此时,熔融的陶瓷一方面外溢堆积在陶瓷膜表面,另一方面沿放电孔洞流入内层,将内层陶瓷膜的放电孔洞全部或部分覆盖,使得内层陶瓷膜越来越致密,从而形成致密层。外层陶瓷膜由于没有得到熔融陶瓷的补充,在不断击穿的情况下随氧化时间的延长变得疏松,从而形成疏松层。内层陶瓷膜

中没有被覆盖掉的放电孔洞与外层陶瓷膜的放电孔洞连在一起,形成了从表面到基体的树枝状“通道”,这些“微通道”或“裂纹”直接影响着陶瓷膜的耐腐蚀性能。

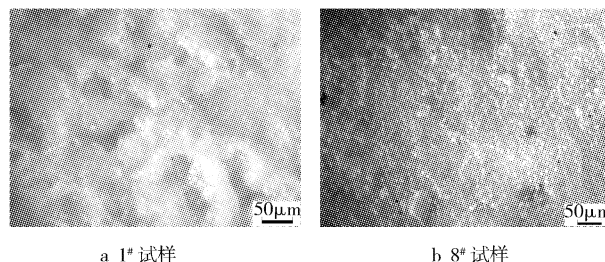


图3 腐蚀析氢实验后陶瓷膜的组织形貌

Figure 3 Surface morphologies of ceramic coating after corrosion test

在NaCl溶液浸泡过程中,对于未作封孔处理的试样,溶液中的 $\text{Cl}^-$ 较容易通过这些“通道”从表面渗入膜层和基体,从而诱发Mg基体发生反应,反应生成的气体又循着这些通道析出,随着浸泡时间的延长,陶瓷膜层中的部分成分也会溶入溶液。在Mg基体部分气体不断析出的冲击和溶液对陶瓷膜层可溶部分的浸洗下,膜层的“微通道”逐渐通畅并变大,表现在膜层的组织形貌上就是孔洞或裂纹比浸泡前更大、更加清晰可见,浸泡后膜层变得更加疏松,呈现出图3a所示的组织形貌。由于陶瓷膜层总是由疏松层和致密层组成,氧化电流密度越小,膜层表面孔洞及裂纹越小,氧化时间越长,膜层越厚,树枝状“通道”越曲折, $\text{Cl}^-$ 穿过致密层到达基体的时间也越长,因而诱发基体发生反应所需要的时间也越长。反之,则时间越短,表现在析氢实验结果上就是反应放出的气体较多,陶瓷膜的耐蚀性相对较差,膜层的腐蚀形态以孔洞腐蚀为主。

对于经过封孔处理的试样,在封孔处理过程中,在孔隙的吸附作用下,封孔剂循着这些树枝状“通道”进入并填充,使原本疏松的外层陶瓷膜也逐渐变得致密,最终使整个陶瓷膜都变成致密层。在浸泡过程中, $\text{Cl}^-$ 较难渗入基体诱发反应,因而封孔处理的试样膜层在浸泡后仍然显得致密,但随着浸泡时间的延长以及介质溶液离子的侵袭,陶瓷膜吸附的封孔剂以及陶瓷膜中的可溶部分会逐渐溶入溶液,在膜层表面就会留下凹坑和凸起,因而表现出图3b所示的组织形貌。当浸泡一定时间后, $\text{Cl}^-$ 开始渗入基体诱发反应并析出气体。因此,相比未封孔试样,封孔处理过的试样开始析出气体的时间总是较晚;而且氧化时间越长的试样,由于膜层越厚,封孔处理后致密度越高,析出气体的时间也越晚。表现在析氢试验结果上就是反应放出的气体很少,陶瓷膜的耐蚀性好,膜层的腐蚀形态以面蚀特征为主。

## 3 结 论

1) 在硅酸盐电解质体系下,采用直流低压微弧氧化工艺可以获得均匀、完整且致密的陶瓷膜层。在较低电流密度下,适当延长微弧氧化时间,可提高膜层的致密度;当微弧氧化工艺参数控制电流密度在 $0.689\text{A}/\text{cm}^2 \sim 0.322\text{A}/\text{cm}^2$ ,时间在 $6 \sim 8\text{min}$ 时,膜层的耐蚀性能较好。

2) 在孔隙的吸附作用下,碳酸镍封孔处理可以密封微弧氧化陶瓷膜的微孔或裂纹,使陶瓷膜的疏松层变成致密层,并提高

整个膜层的致密度,保护基体完全不受腐蚀的时间显著延长,膜层的抗腐蚀性能明显提高。

3) 微弧氧化陶瓷膜在氧化时间较短,电流密度较大时,膜层较薄,表面孔洞及裂纹较大时其腐蚀形态以孔洞腐蚀特征为主;在氧化时间较长,电流密度较小时,膜层较厚,表面孔洞及裂纹较小以及经过封孔处理后,陶瓷膜的腐蚀形态逐渐呈现出面蚀特征。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] Michael M, Avedesian H. ASM Specialty Handbook Magnesium and Magnesium Alloys [M]. U. S. A: ASM International Materials Park, 1999. 323-324
- [2] 刘志远, 邵忠财. 镁合金表面处理的研究现状与展望[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(11): 27-30
- [3] 章志友, 赵晴, 陈宁. 镁合金微弧氧化陶瓷层的生长过程研究[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(7): 5-7
- [4] 刘荣明, 郭锋, 姬娅. 铝合金微弧氧化磷酸盐体系电解液研究及陶瓷层分析[J]. 表面技术, 2007, 36(2): 4-5
- [5] 祝晓文, 韩建民, 崔世海, 等. 铝、镁合金微弧氧化技术研究进展

- [J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(3): 366-369
- [6] 姜兆华, 李爽, 姚忠平, 等. 电解液对微弧氧化陶瓷膜结构与耐久性的影响[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(5): 460-462
- [7] Xue W B, Wang C, Chen R Y, et al. Structure and properties characterization of ceramic coatings produced on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation in aluminate solution [J]. Mater Lett, 2002, 52(6): 435-441
- [8] 张荣发, 单大勇, 韩恩厚, 等. 镁合金阳极氧化的研究进展与展望[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1 136-1 148
- [9] 刘亚萍, 段良辉, 潘俊德, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷膜的微观结构、相成分和耐腐蚀性能[J]. 材料保护, 2006, 39(2): 49-51
- [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
- [11] 杨培霞, 郭洪飞, 安茂忠, 等. 镁合金表面微弧氧化陶瓷膜耐蚀性能评价[J]. 航空材料学报, 2007, 27(3): 33-37
- [12] 蔡启舟, 王栋, 骆海贺, 等. 镁合金微弧氧化膜的 SiO<sub>2</sub> 溶胶封孔处理研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26(10): 612-614
- [13] 郝建民, 陈宏, 张荣军, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层的耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 988-991
- [14] 翟彦博, 钱翰城, 张金彬, 等. AZ31B 镁合金微等离子体氧化陶瓷膜耐腐蚀性研究[J]. 表面技术, 2005, 34(2): 35-37

(上接第13页)

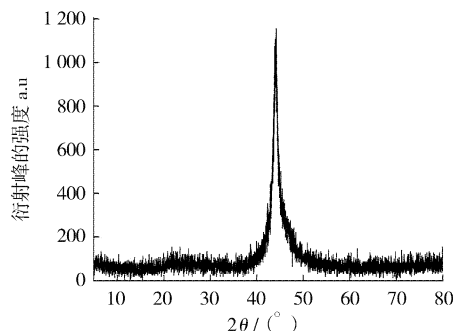


图3 施镀60min镀层的XRD图  
Figure 3 XRD patterns of plating for 60 min

### 3 结 论

1) 化学镀 Ni-Cu-P 在基体上的初期沉积并非单个原子的均匀沉积,而是聚集成原子团后择优沉积,表现在晶界、边界及某些特殊取向处的优先沉积。

2) 初期沉积的原子团小颗粒以环状形态存在,环状颗粒的尺寸为  $10^{-7}$  m 数量级。

3) 在本文的试验条件下,其沉积生长机制可认为是:原子团环状颗粒择优沉积→叠加生长→延伸扩展至大面积区域→覆盖整个区域→最终形成非晶态镀层。

4) 在施镀时, Ni、Cu、P 三种元素的原子优先在基体表面的活化点处吸附、沉积,然后迅速铺展,形成一个个基元。各个基元长大至相互接触即形成第1层。由于第1层合金的自催化作用,为下一层镀层的形成提供了能量条件,所以在基元间继续沉积原子,形成新的基元,而后铺展长大形成新的一层,最终成为交错层叠致密的镀层。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 张守民, 周永治. NdFeB 磁体防腐蚀研究[J]. 材料保护, 1999, 32(9): 28-30
- [2] 贺学峰. 烧结 NdFeB 永磁材料化学镀防腐研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005. 50-62
- [3] 张朝阳, 魏锡文. 化学镀 Ni-Cu-P 合金的机理研究[J]. 表面技术, 2004, 33(2): 29-32
- [4] Jen Chenchun, Lung Linkwang. Internal stress and adhesion of amorphous Ni-Cu-P alloy on aluminum [J]. Thin Solid Films, 2000, 370(7): 106-110
- [5] Sun hongfei. Electroless Ni-Co-P alloy plating [J]. Materials Protection, 1997, 30(5): 11-13
- [6] 俞素芳, 雷军, 范伟光, 等. 化学镀 Ni-W-P 合金沉积机理初探[J]. 材料保护, 2001, 34(12): 18-19
- [7] 张桂敏, 张安富, 雷家珩. ZrO<sub>2</sub> 陶瓷表面化学镀镍沉积机理分析[J]. 兵器材料科学与工程, 2007, 30(1): 51-55
- [8] Lee C Y, Lin K L. Ni-Cu-P and Ni-Co-P as a diffusion barrier between an Al pad and a solder bump [J]. Thin Solid Films, 1994, 21(11): 68-71
- [9] Wang Y W, Xiao C G, Deng Z G. Structure and corrosion resistance of electroless Ni-Cu-P [J]. Plating Surface Finish, 1992, 79: 57-59

**专利名称:** 环保型化学镀铜镍磷三元合金催化液及其制备方法

**专利申请号:** 03114124.2 **公开号:** CN1536100

**申请日:** 2003-04-07 **公开日:** 2004-10-13

**申请人:** 李明

本发明涉及一种金属表面特种合金上的铜镍磷三元合金催化液及其制备方法,现有技术中的金属表面处理使用的化学方法,成本高,工艺复杂、污染环境。本发明主要特征是由硫酸镍、硫酸铜、次亚磷酸钠、柠檬酸钠、醋酸铵制成催化液。该催化液用于特种合金上,其优点是工艺简单、操作方便、不污染环境、镀层致密、具有高强度、高耐磨性及抗腐蚀性。