

KOH 对镁合金微弧氧化过程及膜层耐蚀性的影响

王晓波, 全风美, 姜云波, 李盛和, 谢志强, 杨建

(中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

[摘要] 在微弧氧化电解液中引入了 KOH 添加剂,并在镁合金表面制备了陶瓷膜层,研究了 KOH 浓度对微弧氧化过程中的膜层生长及膜层耐腐蚀性能的影响。结果表明:在镁合金微弧氧化电解液中引入 KOH 添加剂可以有效降低微弧氧化过程的起弧电压和工作电压,但是 KOH 浓度过高会使起弧电压增大;KOH 的引入会使膜层中的大尺寸孔隙数目减少,孔隙率提高。为了得到较高的膜层生长速率和较好的耐蚀性,电解液中的 KOH 剂量以 1~3 g/L 为宜。

[关键词] KOH; 微弧氧化; 耐蚀性

[中图分类号] TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)04-0043-04

Effect of KOH on MAO Process and Corrosion Resistance of MAO Coatings

WANG Xiao-bo, QUAN Feng-mei, JIANG Yun-bo, LI Sheng-he, XIE Zhi-qiang, YANG Jian

(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 612900, China)

[Abstract] KOH addition was introduced into the electrolyte and ceramic coating has been fabricated on magnesium alloy. Effect of KOH on MAO process and corrosion resistance was focused on. The results show that the introduction of KOH could lower the arcing voltage and working voltage of MAO process. However a too high concentration of KOH will lead a high arcing voltage. With KOH additive in the electrolyte the number of micropore decreases and the surface porosity increases. In order to get a higher coating forming velocity and better corrosion resistance, the concentration of KOH is 1~3 g/L.

[Key words] KOH; micro-arc oxidation; corrosion resistance

微弧氧化技术具有工艺简单、电解液对环境无污染等特点^[1-2],同时制备的陶瓷膜层具有膜基结合力高、耐磨性高、耐蚀性良好、耐高温氧化等优点,因此应用前景广阔^[3-6]。

电解液在微弧氧化过程中发挥着至关重要的作用。它一方面促使膜层具有良好的绝缘性能,维持微弧氧化放电的进行;一方面,电解液中的相关粒子参与膜层反应,对微弧氧化膜层的结构、性能等进行调制。因此电解液的选择对于微弧氧化过程来讲,至关重要^[7-8]。微弧氧化电解液可以分为酸性电解液和碱性电解液两大类^[9]。碱性电解液对环境污染小,也利于在阳极反应中产生的金属阳离子通过胶体的形式再次进入膜层,从而改善膜层结构与性能,因此被广泛使用^[10-11]。在碱性电解液中,KOH 常被用于调节碱性度,因此研究 KOH 剂量对于微弧氧化过程及膜层性能的影响是必要的,而且具有极其重要的意义。

1 实验

1.1 微弧氧化

采用 AZ31 镁合金作为基体材料,试件尺寸为 40 mm×25 mm×1 mm。与直流电源和其他交流电源相比^[12],脉冲交流电源的脉冲可使放电击穿作用局部面积减小,从而更利于形成放电通道孔隙尺寸和粗糙度较小、厚度均匀的膜层,因此选用哈尔滨工业大学研制的 WH-15 脉冲微弧氧化电源。基础电解液为 15 g/L Na₃PO₄ 溶液,添加剂 KOH 的剂量为 0~6 g/L。微弧氧化时,以 AZ31 镁合金为阳极,带有夹层的不锈钢电解槽(φ26 cm×35 cm)为阴极,镁合金试样置于电解槽中央位置处。采用单脉冲恒流控制模式,平均电流密度为 5 A/dm²,脉冲电流频率 500 Hz,脉宽为 200 μs,氧化时间 7 min。在氧化过程中,为减小温度影响及保证膜层质量,通过在电解槽夹层中通冷却水的方式将

电解液温度控制在 25 ℃ 左右。微弧氧化完成后,依次用清水和蒸馏水冲洗试样,再晾干,备用。

1.2 测试

采用日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪对微弧氧化膜层的相结构进行分析。采用日立 S-4700 型扫描电子显微镜观察膜层表面的显微形貌,并通过 IMAGE J 软件统计膜层表面显微照片中孔隙面积占总面积的比例,从而获取膜层表面的孔隙率。

在上海辰华仪器公司生产的 CHI604C 型电化学工作平台上测定膜层的电化学腐蚀性能,采用三电极工作模式,腐蚀液为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液,扫描速度为 0.01 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 KOH 对起弧电压和工作电压的影响

微弧氧化过程中,在发生火花放电之前为阳极氧化阶段,随工作电压的升高,前期所形成的高阻抗阳极氧化膜在电压作用下发生击穿,产生等离子体放电,此时对应的电压为微弧氧化的起弧电压,进入等离子放电之后所对应的电压通常称为工作电压。起弧电压的高低在一定程度上可以反映工作电压的情况,起弧电压低,则意味着微弧氧化过程可以在较低的工作电压下进行。工作电压则与微弧氧化放电、膜层质量等紧密相关,低的工作电压通常意味着微弧氧化放电较为柔和,所形成的膜层粗糙度较低,同时,较低的工作电压还有利于降低能耗。

由图 1 可以看出,随电解液中 KOH 浓度的增加,起弧电压呈先下降、后上升的趋势。当 KOH 质量浓度为 4 g/L 时,具有最低的起弧电压 240 V,较未加入 KOH 时的 390 V 下降了 150 V 左右,降幅较大。KOH 浓度的增加会使电解液的电导率增加,因而有助于降低起弧电压。但是另一方面,KOH 是一种强碱性物质,对初期形成的阳极氧化膜有溶解作用,而前期形成

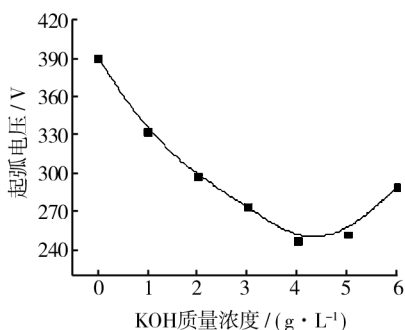


图 1 KOH 浓度对微弧氧化起弧电压的影响

Fig. 1 The effect of KOH concentrations on arcing voltage of MAO

一定厚度的氧化膜是发生放电击穿的前提,当 KOH 浓度较高时,前期低电压下形成的氧化膜较薄,需要更高的电压以形成足够厚的阳极氧化膜层,所以起弧电压反而增大。由图 2 可以看出,当发生微弧氧化放电之后,电解液中的 KOH 浓度越高,对应的工作电压越低。

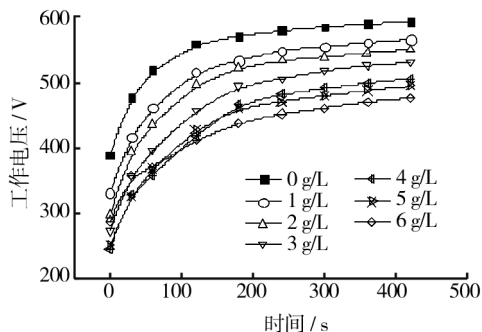


图 2 KOH 浓度对微弧氧化工作电压的影响

Fig. 2 The effect of KOH concentrations on working voltage of MAO

2.2 KOH 浓度对氧化膜厚度及单位能耗的影响

图 3 为微弧氧化膜层厚度及单位能耗(生长单位体积膜层所需要的能量)与 KOH 浓度的关系曲线。可以看出,随着 KOH 浓度的增加,微弧氧化膜层的厚度呈先增加、后减小的趋势。当 KOH 质量浓度为 2 g/L 时,氧化膜厚度达到最大值 16.8 μm,较未加入 KOH 时的 13.6 μm 增厚超过 20%。而随着 KOH 浓度的增加,制备微弧氧化膜层的单位能耗表现为先下降、后上升的趋势。当 KOH 质量浓度为 2 g/L 时,单位能耗具有最小值,较未加入 KOH 时下降约 28%。膜厚与单位能耗的变化均与 KOH 浓度过高时对膜层的溶解有关。分析可见,对于镁合金微弧氧化,如果从降低单位能耗的角度讲,KOH 浓度应当有适当量值,不宜过低或过高。

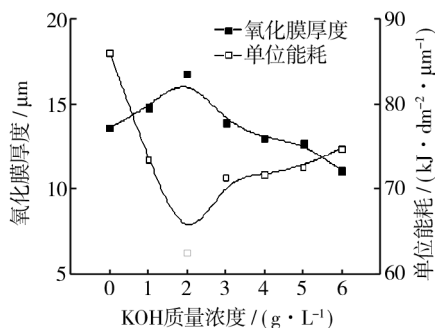


图 3 KOH 浓度对微弧氧化膜厚及单位能耗的影响

Fig. 3 The effect of KOH concentrations on coating thickness and ECPUV

2.3 KOH 浓度对氧化膜表面显微形貌的影响

如图 4 所示,在电解液中加入 KOH 前后,微弧氧化膜层表面的形貌存在明显差异。未加入 KOH 时,由于微弧氧化工作电压较高,发生放电击穿时较为剧烈,

因此膜层表面的孔隙尺寸较大,最大的直径达 20 μm 左右。加入 KOH 之后,微弧氧化工作电压下降,放电击穿过程变得相对柔和,制得的微弧氧化膜层表面孔隙数目有所增加,孔隙尺寸减小,最大的直径仅为 6 μm 左右。

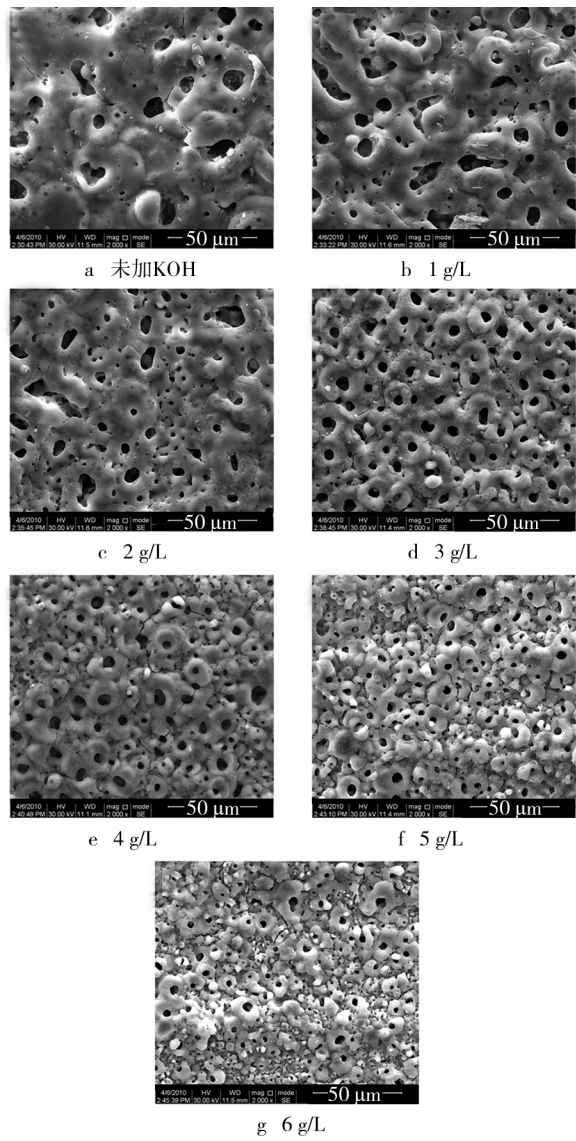


图 4 KOH 浓度对微弧氧化膜表面形貌的影响
Fig. 4 The effect of KOH concentrations on surface micrograph of MAO coatings

微弧氧化膜层表面孔隙率的统计结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,随着电解液中 KOH 浓度的增加,膜层表面孔隙率有所增大。当电解液中不含有 KOH 时,膜层表面孔隙率约为 6.5%;当电解液中的 KOH 含量增加至 6 g/L 时,膜层表面孔隙率增大到约 9.5%,提高了 40% 以上。根据文献 [13] 中关于 Na_2CO_3 添加剂在微弧氧化过程中的影响分析可知,微弧氧化阳极区的气体不会对膜层结构产生影响。在微弧氧化过程中,阳极区有氧气产生,膜层内孔隙、缺陷以及微弧氧化放电通道内产生的氧气逸出可能是微弧氧

化膜层表面孔隙率增加的原因。这验证了微弧氧化过程中阳极区气体对微弧氧化膜层结构的调制作用,也提供了通过调节电解液 pH 值对膜层结构进行调制的新思路。

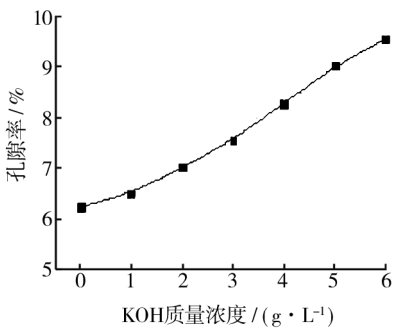


图 5 KOH 浓度对微弧氧化膜层表面孔隙率的影响
Fig. 5 The effect of KOH concentrations on porosity of MAO coatings

2.4 KOH 浓度对氧化膜耐蚀性的影响

由图 6 可以看出,不同 KOH 剂量下制备的微弧氧化膜层的耐电化学腐蚀性能存在差异。表 1 为由图 6 得出的腐蚀电位和腐蚀电流,可以看出,随着 KOH 浓度增大,氧化膜的腐蚀电位有所起伏,但是总体而言波动不大,腐蚀电流则呈现先减小、后增大的趋势。当 KOH 质量浓度为 1~3 g/L 时,腐蚀电流较小,此时的膜层具有较好的耐电化学腐蚀性能。结合微弧氧化膜

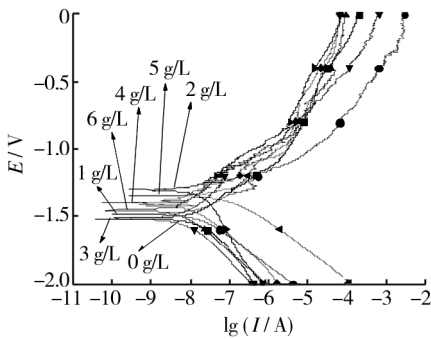


图 6 KOH 浓度对微弧氧化膜层耐电化学腐蚀性能的影响
Fig. 6 The effect of KOH concentrations on corrosion resistance of MAO coating

表 1 膜层腐蚀电位和腐蚀电流
Tab. 1 Corrosion potential and corrosion current of MAO coatings

KOH 质量浓度/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	腐蚀电位/V	腐蚀电流/($\times 10^{-9} \text{A}$)
0	-1.51	13.489
1	-1.48	3.311
2	-1.45	2.951
3	-1.51	4.074
4	-1.41	20.891
5	-1.36	81.283
6	-1.32	1071.5

层的表面形貌来看,随着 KOH 浓度的增加,虽然表面孔隙率有所增加,但是大尺寸的缺陷减少,这对于膜层耐腐蚀性能是有益的;另外,随 KOH 浓度的增加,膜厚也呈先增加、后降低的趋势,在 1~3 g/L 之间有最大值。膜层表面孔隙率和膜层厚度共同决定了 KOH 质量浓度在 1~3 g/L 之间时,膜层具有较好的耐蚀性能。

膜层的耐腐蚀性能也常通过盐雾腐蚀进行评价,多以膜层表面出现第一个腐蚀斑点的时间来衡量。由图 7 可以看出,随着电解液中 KOH 浓度的增加,膜层的耐腐蚀性能呈先上升、后下降的趋势,当 KOH 质量浓度为 2 g/L 时,膜层耐盐雾腐蚀时间最长。当 KOH 质量浓度在 1~3 g/L 范围内时,膜层均具有较好的耐盐雾腐蚀性能,这与膜层耐电化学腐蚀性能的规律相同。

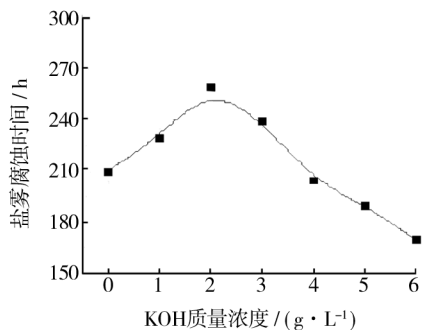


图 7 KOH 浓度对微弧氧化膜耐盐雾腐蚀性能的影响

Fig. 7 The effect of KOH concentrations on neutral salt spray resistance of MAO coatings

3 结论

1) KOH 添加剂的引入可以降低微弧氧化的起弧电压和工作电压,但若 KOH 浓度过高,会由于其对膜层的溶解作用使微弧氧化起弧电压反而有所上升。

2) 加入 KOH 能使微弧氧化膜层表面的大尺寸孔隙数目减少,小尺寸孔隙数目增加,膜层孔隙率提高。适量添加 KOH 对于微弧氧化膜层的厚度和膜层的耐腐蚀性能是有益的,在本实验条件下,以 1~3 g/L 为宜。

[参 考 文 献]

- [1] 薛文斌,王超,陈如意,等. ZL101 铸造铝合金微弧氧化陶瓷层的组织和性能[J]. 材料热处理学报,2003,24(2): 20—23.
- [2] KADARY V, KLEIN N. Electrical Breakdown during the Anodic Grown of Tantalum Pentoxide[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 27(1): 139—151.
- [3] 郭孟秋,王长亮,刘明,等. 2A12 合金微弧氧化工艺因素的影响研究[J]. 装备环境工程,2008,5(5): 38—41.
- [4] 蒋百灵,赵仁兵,梁戈,等. Na₂WO₄ 对铝合金微弧氧化陶瓷层形成过程及耐磨性的影响[J]. 材料导报,2006,20(9): 155—157.
- [5] JIN F Y, TONG H H, LI J, et al. Structure and Microwave-absorbing Properties of Fe-particle Containing Alumina Prepared by Micro-arc Discharge Oxidation[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(1/2): 292—295.
- [6] ARSLAN E, TOTIK Y, DEMIRCI E E, et al. High Temperature Wear Behavior of Aluminum Oxide Layers Produced by AC Micro Arc Oxidation[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(6/7): 829—833.
- [7] JIAN F L, LI W, JIA Y F. Micro Arc Oxidation of S-containing TiO₂ Films by Sulfur Bearing Electrolytes[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(2): 762—766.
- [8] 贺子凯,唐培松. 溶液体系对微弧氧化陶瓷膜的影响[J]. 材料保护,2001,34(11): 12—13.
- [9] 范松岩. 镁合金微弧氧化电解液配方及膜层着色研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2008:6—7.
- [10] 张欣盟,陈东方,巩春志,等. 添加 K₂ZrF₆ 对 LY12 铝合金微弧氧化膜层结构调制及隔热性能影响[J]. 无机材料学报,2010,25(8): 865—870.
- [11] MALYSHEV V. Mikrolichtbogen Oxidation[J]. Metalloberfl Che, 1995, 49(8): 606—608.
- [12] EAUVIR J, GERSON M. The AlTiM TD Process Enables New Application for Aluminium[J]. Galvan Ograno-traitement de Surface(France), 2001, 67(710): 173—175.
- [13] 王晓波,田修波,巩春志,等. 镁合金微弧氧化 Na₂CO₃ 诱导析气反应及结构调制[J]. 无机材料学报,2011,26(7): 721—725.
- [13] ZHANG R F, SHAN D Y, CHEN R S, et al. Effect of Electric Parameters on Properties on Anodic Coatings Formed on Magnesium Alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 107: 356—364.
- [14] MATYKINA E, ARRABAL R, SKELDON P, et al. Investigation of the Growth Processes of Coatings Formed by AC Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54: 6767—6779.
- [15] DUAN H, YAN C, WANG F. Effect of Electrolyte Additives on Performance of Plasma Electrolytic Oxidation Films Formed on Magnesium Alloy AZ91D[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 3785—3794.
- [16] DUAN H, DU K, YAN C, et al. Electrochemical Corrosion Behavior of Composite Coatings of Sealed MAO Film on Magnesium Alloy AZ91D[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 2898—2909.
- [17] ZHOU X, THOMPSON G E, SKELDON P, et al. Film Formation and Detachment During Anodizing of Al-Mg Alloys[J]. Corrosion Science, 1999, 41(8): 1599—1604.

(上接第 42 页)