

镁合金抑弧氧化膜层的结构及性能研究

鲁闯, 朱利萍, 王志锋, 亢彪

(中国兵器科学研究院 宁波分院, 宁波 315103)

摘要: **目的** 了解镁合金抑弧氧化膜层的结构、成分及性能。**方法** 在含有机胺的碱性电解液中, 对 AZ80 镁合金进行抑弧氧化, 采用扫描电子显微镜分析、X 射线能谱分析、电化学极化曲线测试、摩擦磨损实验等手段测定氧化膜层的结构组成及耐蚀、耐磨性能。**结果** 镁合金抑弧氧化膜层呈双层结构, 表层疏松多孔, 底层致密。疏松层的摩擦系数在 0.2 以下, 致密层的摩擦系数约为 0.8。镁合金经抑弧氧化处理后, 腐蚀电位比氧化前仅略有降低, 但腐蚀电流密度降低显著。**结论** 抑弧氧化膜降低了镁合金材料的腐蚀速率, 提高了其耐蚀、耐磨性能。

关键词: 镁合金; 抑弧氧化; 耐蚀性; 耐磨性

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)04-0048-04

Microstructure Characteristics and Properties of Restraining Micro-arc Oxidation Film on Magnesium Alloy

LU Chuang, ZHU Li-ping, WANG Zhi-feng, KANG Biao

(Ningbo Branch, Ordnance Science Institute of China, Ningbo 315103, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the microstructure, composition and properties of restraining Micro-arc oxidation film on AZ80. **Methods** The microstructure and the resistance to corrosion and wear of ceramic film formed in alkaline electrolyte containing amine by restraining Micro-arc oxidation were studied by SEM, EDS, polarization curve and friction-wear test. **Results** The results showed that the films which were more resistant to corrosion consisted of two layers, a dense layer and a loose layer. The coefficients of friction of the loose layer and the dense layer were 0.2 and 0.8, respectively. **Conclusion** The corrosion rate of magnesium alloy was reduced, and the resistance to corrosion and wear of magnesium alloy was improved by restraining Micro-arc oxidation.

KEY WORDS: magnesium alloy; restraining micro-arc oxidation; corrosion resistance; wear resistance

镁合金是工程应用中密度最低的金属结构材料, 因具有优异的材料性能和加工性能, 被誉为“21 世纪的绿色工程材料”^[1], 在汽车、电子、航空、航天、国防、核工业等领域具有重要的应用价值和广阔的应用前

景。但是镁是一种非常活泼的金属, 其标准电极电位为 -2.37 V , 是所有结构金属中最低的, 极易腐蚀, 常在阴极保护中作为牺牲阳极使用, 这也严重制约了镁合金材料的应用。若要摆脱这方面的限制, 必须对其

收稿日期: 2014-04-18; 修订日期: 2014-05-07

Received: 2014-04-18; Revised: 2014-05-07

基金项目: 宁波市国际合作项目(2012D10011)

Fund: Supported by the Ningbo International Cooperation Project (2012D10011)

作者简介: 鲁闯(1980—), 男, 湖北浠水人, 副研究员, 主要从事材料表面改性技术的研究。

Biography: LU Chuang(1980—), Male, from Xishui, Hubei, Associate researcher, Research focus: material surface modification.

进行适当的表面防护处理^[2]。

近几十年来,微弧氧化处理技术成为了镁合金表面防护领域研究的热点,国内外学者针对各类镁合金材料^[3-8],在微弧氧化机理、工艺及膜层性能方面进行了系统研究,使得该技术实现了工业化^[9-10]。随着微弧氧化技术研究的深入,如何抑制微弧氧化成膜过程中火花的产生,实现膜层在抑弧状态下的生长,降低膜层制备过程中的能耗,成为一个新的研究方向。张涛等^[11-12]研究了 AZ91D 镁合金在添加有机胺的电解液中的阳极氧化行为,结果显示,有机胺具有抑弧效应,可以使镁合金氧化的起弧电压提高 50 ~ 80 V,使其在抑制阳极发生弧光放电的状态下进行,并且获得致密的氧化膜,该氧化膜显微硬度为 200 ~ 420HV,具有良好的耐蚀性能。文中主要研究在磷酸盐电解液中制备的抑弧氧化膜层的结构特点及耐蚀耐磨性能。

1 实验

1.1 抑弧氧化

基体材料为 AZ80 镁合金轧制板材,其成分(以质量分数计)如下:Al 7.8% ~ 9.2%,Zn 0.5%,Mn 0.2% ~ 0.8%,Mg 余量。试样尺寸为 7.5 mm×10 mm×2 mm。

抑弧氧化实验采用 80 kW 双脉冲氧化电源,电流密度恒定为 2 A/dm²,占空比为 20%,频率为 50 Hz。电解液组成为:0.2 mol/L PO₄³⁻,0.8 mol/L NH₄⁺,0.15 mol/L 有机胺。抑弧氧化过程中,电解液温度恒定为 10 ℃,并采用压缩空气搅拌。

1.2 测试方法

- 1) 采用 S-250 扫描电子显微镜观察试样表面及截面的微观形貌,用其自带的能谱仪测定元素组成。
- 2) 采用 PAR2273 型电化学工作站,在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中测试试样的极化曲线,以评价其耐腐蚀性能。
- 3) 采用 TR300 表面粗糙度形状测量仪分别测试厚度为 10,20,30,40 μm 膜层的粗糙度。
- 4) 采用 HT-1000 高温摩擦磨损实验仪测试膜层的摩擦学性能。摩擦磨损实验在常温下进行,摩擦副为 GCr15 钢球,实验时间为 10 min,其他实验参数见表 1。

表 1 摩擦磨损实验参数
Tab.1 The process parameters for friction-wear test

序号	载荷/g	线速度/(m·s ⁻¹)
1	150	0.046
2	300	0.106
3	150	0.046
4	300	0.106

2 结果及讨论

2.1 抑弧氧化膜层的形貌及组成

图 1 所示为厚度 30 μm 的陶瓷膜层表面和截面的显微形貌及元素分布图。由图 1 可以看出,抑弧氧化陶瓷氧化膜层表面布满小孔,并存在“山丘”和“山脉”状凸起(如图 1a 中的 A 区域),这与文献[7]报道的镁合金微弧氧化膜层呈“火山锥”状形貌略有不同,并且在高倍下可以观察到膜层表层的孔洞中存在更小的孔(如图 1b 中的 B 区域),同时膜层内部存在平行和垂直于膜层生长方向的孔洞(如图 1c 中 E 区域)。由图 1c 可知,陶瓷氧化膜层呈双层结构,底层孔隙孔径较小,相对致密;表层孔洞孔径大,比较疏松。从膜层表面孔洞的形状看,膜层中的膜孔是物质交换的通道,而较大的孔洞是氧化过程中由气体聚集产生的。在氧化过程中,电解液通过膜孔到达阳极基体界面,发生成膜反应,同时阳极试样基体表面产生

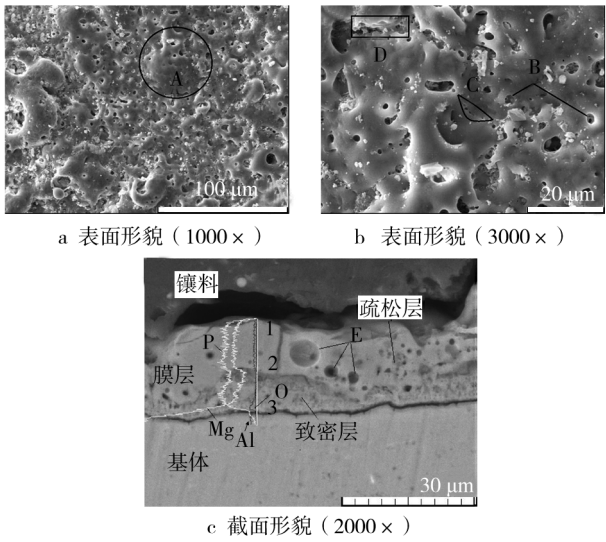


图 1 抑弧氧化膜层微观形貌及元素分布
Fig.1 Morphology and element distribution of ceramic film by re-straining Micro-arc oxidation

氧气^[9], 氧气沿着膜孔析出, 随着膜层厚度的增加, 氧气透过变得困难, 容易在膜层中聚集形成气泡, 从而导致膜层局部隆起(A 区域)。从截面看, 即 E 区域所示垂直膜层生长方向的膜孔, 当气泡压力达到一定值时, 气泡上原本较小的膜孔会爆开, 形成 B 区域中的膜孔坑, 同时气泡内压力减小, “山丘”状凸起的膜层在应力作用下收缩, 其边缘或交界处的膜孔(C 区域)产生开裂, 甚至产生如 D 区域所示的深度裂纹。

表 2 为图 1c 各测点的元素含量。可见氧化膜层主要由 P, Mg, O 及少量 Al 组成, 各元素在膜层中分布均匀, 其中 P 的含量最高, 其次是 Mg。从电解液及金属基体的组成成分分析, 氧化膜层中 Mg, Al 来自于基体金属, P 来自于电解液, 这也说明电解液中的 PO_4^{3-} 参与了成膜反应。

表 2 膜层元素组成

Tab.2 Element contents of ceramic film

测点	质量分数/%			
	O	Mg	Al	P
1	8.70	28.06	3.93	59.31
2	8.87	28.95	4.09	58.10
3	10.69	29.54	4.04	55.72

2.2 抑弧氧化膜层的耐蚀性能

图 2 为不同厚度膜层试样的极化曲线。由图 2 可知, 未经氧化处理的 AZ80 镁合金试样腐蚀电位为 -1.39 V , 氧化膜厚度为 20, 30, 40 μm 的镁合金试样腐蚀电位分别为 $-1.46, -1.40, -1.41\text{ V}$, 腐蚀电位略有降低。但是腐蚀电流密度降低显著, 4 个试样的电流密度指数分别为 $-5.42, -7.61, -8.17, -9.05$, 即随着氧化膜厚度的增加, 腐蚀电流密度降低了 2 ~ 4 个数量级, 这说明氧化处理显著降低了镁合金的腐蚀速率, 提高了耐蚀性能。

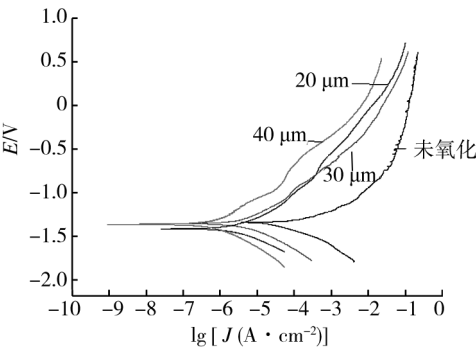


图 2 不同厚度膜层试样的极化曲线

Fig.2 The polarized curves of ceramic film with different thickness

2.3 抑弧氧化膜层的摩擦性能

图 3 为镁合金试样表面粗糙度随氧化膜厚度的变化曲线。由图 3 可知, 随着膜层厚度的增加, 试样表面粗糙度增大。从粗糙度曲线斜率来看, 变化主要分为 3 个阶段: 膜厚在 0 ~ 10 μm 时, 曲线斜率最大, 这是因为此时氧化膜具有多孔结构, 导致原本光洁的基体表面粗糙度急剧增加, 此为氧化膜生长初期; 膜厚在 10 ~ 30 μm 时, 曲线斜率最小, 这是因为氧化界面与外界(电解液)物质交换通道通畅, 膜层结构较稳定, 因此粗糙度变化不大, 此为氧化膜稳定生长期; 膜厚在 30 ~ 40 μm 时, 曲线斜率又变大, 这是因为随着膜厚的增加, 阳极试样基体界面产生的氧气析出试样表面的距离越来越长, 扩散困难, 更容易造成膜层内气体聚集, 形成较大气泡和孔洞, 导致膜层表面粗糙度进一步增加, 从而出现一个粗糙度迅速变大的过程。

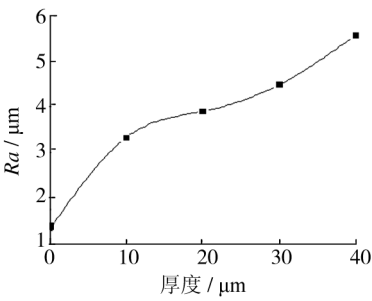


图 3 试样表面粗糙度随膜厚的变化

Fig.3 Change of surface roughness of ceramic film with thickness

图 4 所示为未经氧化处理的镁合金试样和膜厚为 30 μm 的镁合金抑弧氧化试样在不同摩擦条件下摩擦系数随时间的变化。由图 4 可知, 未经氧化处理的镁合金试样摩擦系数为 0.4。抑弧氧化试样在 150

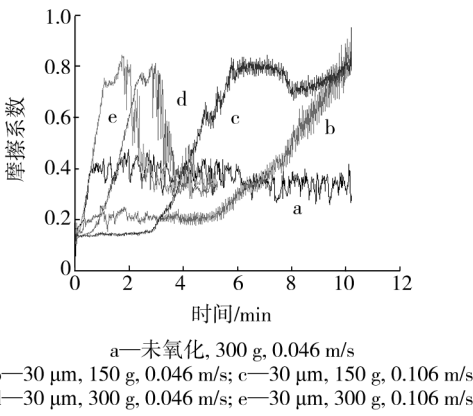


图 4 试样在不同条件下摩擦系数随时间的变化

Fig.4 Change of friction coefficient with time in different conditions

g, 0.046 m/s 条件下, 摩擦系数开始约为 0.2, 约 5 min 后慢慢升高, 10 min 后达到约 0.85; 在 150 g, 0.106 m/s 条件下, 摩擦系数曲线呈现 2 个平台, 开始时约为 0.15, 约 3 min 后开始慢慢升高, 约 6 min 后达到并稳定在约 0.8; 在 300 g, 0.046 m/s 条件下, 摩擦系数一开始就急剧上升, 2 min 后达到约 0.8, 3 min 后开始下降, 4 min 左右达到并保持在约 0.3; 在 300 g, 0.106 m/s 条件下, 摩擦系数一开始就急剧上升, 在 1 min 后达到约 0.8, 2 min 左右后开始下降, 3 min 后达到并稳定在约 0.3。

由对图 4 的分析可知, 在低载荷条件下, 首先测得的是氧化膜表层疏松层的摩擦系数, 约为 0.15 ~ 0.2, 表层疏松层磨穿后, 摩擦系数慢慢增大, 到达致密层后, 摩擦系数稳定在 0.8。在高载实验条件下, 膜层摩擦系数直接达到 0.8, 说明氧化膜表层的疏松层很快被磨穿, 到达致密层; 随后摩擦系数迅速降低至 0.3 左右, 与镁合金基体的摩擦系数相近, 此时致密层也被磨穿, 到达了金属基体。实验结果进一步验证了氧化膜层是双层结构。由图 4 还可知, 在相同载荷下, 随着摩擦线速度的增加, 膜层体积磨损速率呈正比增加; 在相同的摩擦线速度下, 随着载荷的增加, 膜层体积磨损速率也呈正比增加。阿查德 (Archard) 磨损量计算模型表明, 磨损量与滑动距离及法向载荷成正比^[13], 实验结果与阿查德磨损量计算模型一致。

3 结论

1) 在以有机胺为添加剂的磷酸盐电解液中, 可以在 AZ80 镁合金材料表面制备抑弧氧化陶瓷膜层。所得氧化膜层呈双层结构, 表层疏松多孔, 内层致密。

2) 镁合金抑弧氧化陶瓷膜层显著降低了基体材料的腐蚀速率, 提高了其耐蚀性能。随着氧化膜厚度的增加, 腐蚀电流密度降低了 2 ~ 4 个数量级。

3) 镁合金抑弧氧化膜层表面粗糙度随着氧化膜厚度的增加而增加。疏松层的摩擦系数在 0.2 以下, 致密层的摩擦系数达到 0.8 左右。随着载荷和摩擦线速度的增加, 膜层的磨损率增大。

参考文献

[1] 师昌绪, 李恒德, 王淀佐, 等. 加速我国金属镁工业发展的建议[J]. 材料导报, 2001, 15(4): 5—6.
SHI Chang-xu, LI Heng-de, WANG Dian-zuo, et al. A Proposal on Accelerating Development of Metallic Magnesium

Industry in China[J]. Materials Review, 2001, 15(4): 5—6.
[2] 张永军, 严川伟, 王福会, 等. 镁的应用及其腐蚀与防护[J]. 材料保护, 2002, 35(4): 4—6.
ZHANG Yong-jun, YAN Chuan-wei, WANG Fu-hui, et al. Application, Corrosion and Protection of Magnesium and Its Alloys[J]. Materials Protection, 2002, 35(4): 4—6.
[3] ZHENG Shun-qi, ZHU Li-ping, CHANG Gui-ru, et al. Performance of Ceramic Coating of MB3 Magnesium Alloy by Micro-arc Oxidation[J]. Advanced Materials Research, 2012, 571: 38—42.
[4] LUO Hai-he, CAI Qi-zhou, WEI Bo-kang, et al. Effect of (NaPO₃)₆ Concentrations on Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Formed on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 464: 537—543.
[5] VERDIER S, BOINET M, MAXIMOVITCH S, et al. Formation, Structure and Composition of Anodic Films on AM60 Magnesium Alloy Obtained by DC Plasma Anodising[J]. Corrosion Science, 2005, 47: 1429—1444.
[6] YEROKHIN A L, SHATROV A, SAMSONOV V, et al. Fatigue Properties of Keronite Coatings on a Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 182: 78—84.
[7] 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.
HAO Jian-min, CHEN Hong, ZHANG Rong-jun, et al. Corrosion Resistance of Magnesium Alloy Micro-arc Oxidation Ceramic Coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 988—991.
[8] 贾理男, 梁成浩, 黄乃宝, 等. 镁基羟基磷灰石/微弧氧化层制备的研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 109—112.
JIA Li-nan, LIANG Cheng-hao, HUANG Nai-bao, et al. Process in Preparation of Hydroxyapatite/MAO Coating Supported on Magnesium Substrate[J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 109—112.
[9] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A. Plasma Electrolysis for Surface Engineering[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 122: 73—93.
[10] SNIZHKO L O, YEROKHIN A L, GUREVINA N L. Anodic Processes in Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium in Alkaline Solutions[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 2085—2095.
[11] 张涛, 罗胜联, 周海晖, 等. 镁合金在抑弧状态下阳极氧化研究[J]. 电镀与精饰, 2004, 26(4): 1—6.
ZHANG Tao, LUO Sheng-lian, ZHOU Hai-hui, et al. Study on Anodizing of Magnesium Alloy under Restraining Micro-arc[J]. Plating and Finishing, 2004, 26(4): 1—6.

- [7] 段远富,高四,张伟. 纳米碳孔金属化直接电镀技术[J]. 装备环境工程,2013,10(1):1.
DUAN Yuan-fu,GAO Si,ZHANG Wei. Direct Plating Technology for PTH Nano-carbon[J]. Equipment Environmental Engineering,2013,10(1):1.
- [8] 黄霞,丁军,周静. 热障涂层界面位移非稳定性的有限元模拟[J]. 表面技术,2011,40(2):1.
HUANG Xia ,DING Jun,ZHOU Jing. Numerical Simulation of Interfacial Displacement Instability in TBC System[J]. Surface Technology,2011,40(2):1.
- [9] 李国亮,揭晓华,肖波. 液相脉冲放电沉积涂层的温度场模拟及研究[J]. 装备环境工程,2012,9(2):1.
LI Guo-liang,JIE Xiao-hua,XIAO Bo. Thermal Field Simulation of Electrical Discharge Coating in Liquid and Its Research[J]. Equipment Environmental Engineering,2012,9(2):1.
- [10] 聂时振. 微电铸的工艺技术研究[D]. 合肥:中国科技大学,2009.
NIE Shi-zheng. Micro Electroforming Technology Research [D]. Hefei:China University of Science and Technology, 2009.
- [11] 张昕,张秀芝,朱华军. AZ91 镁合金表面制备 Ni-SiO₂ 纳米复合电镀层的工艺研究[J]. 表面技术,2012,41(4):2—3.
ZHANG Xin,ZHANG Xiu-zhi,ZHU Hua-jun. Study on the Plating Process of Ni-SiO₂ Coating for AZ91 Magnesium Alloys[J]. Surface Technology,2012,41(4):2—3.
- [12] 董久超,王磊,汤俊. 电镀层均匀性的 Ansys 模拟与优化[J]. 新技术新工艺,2011,8(11):1—2.
DONG Jiu-chao,WANG Lei,TANG Jun. Electrodeposited Coating Uniformity of Ansys Simulation and Optimization [J]. New Technology & New Process,2011,8(11):1—2.
- [13] 吕文龙,陈义华,孙道恒. 微电铸及其在 MEMS 中的应用[J]. 厦门大学学报(自然科学版),2005,44(1):3.
LYU Wen-long,CHEN Yi-hua,SUN Dao-heng. The Micro Electroforming and Its Application in MEMS[J]. Journal of Xiamen University (Nature Science),2005,44(1):3.
- [14] 李燃灯,秦宗慧,周嘉. 基于 UV-LIGA 技术的双层微齿轮模具镶块工艺[J]. 微纳电子技术,2012(2):1—2.
LI Ran-deng,QIN Zong-hui,ZHOU Jia. Insert Process of the Double-deck Micro Gear Mold Based on the UV-LIGA Technology[J]. Micronanoelectronic Technology,2012(2):1—2.
- [15] 王琳,孙本良,许为,等. Ni-ZrO₂ 纳米复合电镀工艺研究[J]. 表面技术,2012,41(1):1.
WANG Lin,SUN Ben-liang,XU Wei,et al. A Study on Ni-ZrO₂ Nano-composite Plating [J]. Surface Technology,2012,41(1):1.
- [16] 黄燕滨,邵新海,宋高伟,等. 陶瓷涂层性能影响因素及工艺优化研究[J]. 装备环境工程,2012,9(1):2—3.
HUANG Yan-bin,SHAO Xin-hai,SONG Gao-wei,et al. Research of Influencing Factors on Performance and Process Optimization of Ceramic Coating[J]. Equipment Environmental Engineering,2012,9(1):2—3.
- [17] 童尧,秦宗慧. 注射成型工艺参数的混合优化[J]. 现代塑料加工应用,2010,22(3):3—4.
TONG Yao,QIN Zong-hui. Hybrid Optimization of Technical Parameters of Injection Molding Processing [J]. Modern Plastics Processing and Application,2010,22(3):3—4.
- [18] 郭欢. 灰关联决策方法的灵敏度分析研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2009.
GUO Huan. Grey Relational Decision Method of Sensitivity Analysis [D]. Wuhan:Wuhan University of Technology, 2009.

(上接第 51 页)

- [12] 罗胜联,张涛,周海晖,等. 有机胺对镁合金阳极氧化的影响[J]. 中国有色金属学报,2004,14(4):691—696.
LUO Sheng-lian,ZHANG Tao,ZHOU Hai-hui,et al. Effect of Organic Amine on Anodizing of Magnesium Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2004,14(4):691—696.
- [13] ANDERS F,SOREN A. A Simplified Model for Wear Prediction in Helical Gears[J]. Wear,2001,249(324):285—292.