

二次电压对 AZ91D 镁合金微弧氧化封孔的影响

陈宏, 黄杰, 陈永楠, 郝建民, 张鸽

(长安大学, 西安 710064)

摘要: **目的** 提高镁合金微弧氧化膜层的耐蚀性。**方法** 在铝盐体系电解液中对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化处理, 通过调节二次电压对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层的孔隙进行封闭, 采用 XRD、SEM 和电化学测试分别对微弧氧化膜层的物相、表面形貌和耐蚀性进行了研究。**结果** 二次电压对膜层的相成分没有影响, 主要相组成为 MgO 、 MgF_2 、 ZrO_2 、 $\text{Mg}_2\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 。随着二次电压的升高, 膜层表面放电微孔孔径先减小后增大, 孔隙率先降低后升高。与没有二次电压相比, 施加二次电压的腐蚀电流降低 2~3 个数量级, 极化电阻升高 1~2 个数量级, 耐蚀性明显提高, 且当二次电压为 160 V 时, 膜层的极化电阻最高, 耐蚀性最好。**结论** 二次电压能够对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层的孔隙进行封闭, 进而阻止腐蚀液通过微孔进入基体, 提高膜层的耐蚀性。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 自封孔; 耐蚀性; 孔隙率; 二次电压

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)05-0012-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.05.003

Effect of Secondary Voltage on Micro-arc Oxidation Sealing of AZ91D Magnesium Alloy

CHEN Hong, HUANG Jie, CHEN Yong-nan, HAO Jian-min, ZHANG Ge

(Chang'an University, Xi'an 710064, China)

ABSTRACT: The work aims to improve corrosion resistance of micro-arc oxide film of magnesium alloy. Micro-arc oxidation was performed to AZ91D magnesium alloy, and holes in micro-arc oxide film of AZ91D magnesium alloy were sealed by adjusting secondary voltage. Phase, surface morphology and corrosion resistance of the micro-arc oxide film were investigated by means of XRD, SEM and electrochemical test. The film was mainly composed of MgO , MgF_2 , ZrO_2 and $\text{Mg}_2\text{Zr}_3\text{O}_{12}$, which were not affected by the secondary voltage. With the increase of secondary voltage, diameter and porosity of discharge micro-pores on the film first decreased and then increased. Compared with that not subject to secondary voltage, corrosion current decreased by 2~3 orders of magnitude, polarization resistance increased by 1~2 orders of magnitude and corrosion resistance improved significantly when the secondary voltage was applied. At the secondary voltage of 160 V, polarization resistance of the film was the highest and the corrosion resistance was the best. Secondary voltage can seal the pores in micro-arc oxide film of AZ91D magnesium alloy to prevent corrosive liquid from entering into the substrate through micropores and improve corrosion resistance of the film.

收稿日期: 2016-11-19; 修订日期: 2016-12-30

Received: 2016-11-19; Revised: 2016-12-30

基金项目: 国家自然科学基金资助 (51301022); 陕西省自然科学基金 (2016JQ5032)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51301022) and Shanxi Provincial Natural Science Foundation (2016JQ5032)

作者简介: 陈宏 (1977—), 女, 副教授, 主要研究方向为表面工程。

Biography: CHEN Hong (1977—), Female, Associate professor, Research focus: surface engineering.

KEY WORDS: magnesium alloy; micro-arc oxidation; self-sealing; corrosion resistance; porosity; secondary voltage

镁合金质轻、资源丰富、回收性好,并拥有比刚度和比强度高、尺寸稳定性好、电磁屏蔽能力强等优点,因此被广泛应用于航空航天、机械制造、汽车、电子通讯等领域^[1-3]。然而,镁合金因为电位低,耐磨和耐蚀性能差,制约着它的广泛应用,需进行合适的表面处理。

微弧氧化作为一种能大幅度提高镁合金耐蚀性、耐磨性的表面处理技术,目前已应用于铝、镁、钛合金的表面处理^[4-7]。它通过复杂的化学反应、电化学反应以及等离子体化学反应,在金属及其合金表面形成一层硬度高、耐磨性好、与基体冶金结合^[8]的陶瓷膜层^[9-10]。但传统的微弧氧化所获得的陶瓷膜层有很多微孔,腐蚀性介质很容易沿着微孔穿透膜层进入基体^[11],结果导致膜层的耐蚀性降低。因此,需要对其进行封孔处理。Kim 等人^[12]采用 H₂O、NaOH 溶液、NaOH-Al(OH)₃ 溶液对 AZ91 镁合金表面制备的氧化膜进行水合封孔处理,结果表明,水合生成的 Mg(OH)₂ 对提高膜层的耐蚀性影响显著。董凯辉等^[13]在新型氟钛酸盐体系电解液(多聚磷酸钠 5~15 g/L、氟钛酸钾 5~15 g/L、氟化钠 2~10 g/L、六次甲基四胺 20~40 g/L 和氢氧化钠 2~5 g/L)中对 AM60 镁合金进行微弧氧化处理,发现氧化膜表面的微孔在成膜过程中有原位封闭现象,这一发现可以有效地解决微弧氧化膜表面疏松多孔的问题。作者前期研究中发现,除了优化电解液来封孔以外,电压、时间等参数对膜层结构及性能的影响较大。而在电场的作用下,胶体粒子因“电泳”作用向工件表面移动,从而有可能被吸附到工件表面并进入陶瓷膜微孔中,胶体粒子聚集成较大颗粒形成沉淀并沉积在微孔中^[14]。可通过电场和微弧氧化相结合的方式,来实现对微弧氧化微孔进行封闭,进而减少腐蚀通道,改善膜层的耐蚀性。

本文采用直流脉冲微弧氧化电源,在 AZ91D 镁合金表面制备自封闭的陶瓷膜层,结合微弧氧化膜层表面孔径和表面孔隙率的定量评估,对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜的微观结构及耐蚀性进行综合分析和研究。通过改变电压进一步研究二次电压对封孔的影响。研究结果可以为镁合金在腐蚀方面的应用提供实验支持和理论依据。

1 实验

1.1 材料及工艺

采用 20 mm×20 mm×5 mm 铸态 AZ91D 镁合金

(化学成分如表 1 所示)试样,经 400[#]、800[#]、1200[#]、2000[#]水砂纸打磨并超声波清洗除污后,作为工作阳极,不锈钢片作为阴极进行微弧氧化处理。

表 1 AZ91D 镁合金的成分
Tab.1 Composition of AZ91D magnesium alloy wt%

Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
8.5~9.5	0.5~0.9	0.17~0.4	0.1	0.03	0.002	0.005	Bal

实验过程中,依次将电压升高到 360 V,作用时间 18 min,然后再把电压分别降为 120、140、160、180、200 V 处理 5 min。实验采用钨盐体系电解液,其主要成分为:磷酸盐 10 g/L,氟化物 24 g/L,EDTA-2Na 1.5 g/L,钨盐 6 g/L。调节 pH 值为 8~9,采用自主研发的 MAO-150D 型 150 kW 全自动触摸式微弧氧化电源和冷却恒温装置控制系统,调节微弧氧化电源频率 500 Hz,占空比 15%,体系温度 25 ℃。

1.2 膜层结构的表征

采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, S4800 型)观察分析膜层的微观形貌,利用 Image J 软件对膜层表面微孔的大小及孔隙率进行统计分析,每次测量 10 个微孔尺寸,取平均值作为微孔孔径。利用 Photoshop 软件将 SEM 图片转换为黑白图片,即有孔的区域转换成黑色,无孔区域转换成白色,然后利用 Image J 软件计算黑色区域所占的比例,即为膜层孔隙率。陶瓷膜的相组成采用 X-衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析,扫描角度为 20°~80°,扫描步长为 0.02 (°)/s,扫描速度为 1 (°)/min,检测时采用铜靶。

1.3 耐蚀性的测试

电化学测试选用德国 IM6e 型电化学工作站,采用三电极体系进行检测,其中试样为工作电极,测试面积为 1 cm²,饱和甘汞电极为参比电极,铂片为辅助电极。腐蚀介质为 3.5%NaCl 水溶液,其温度为 25 ℃,将试样浸泡在腐蚀介质中 0.5 h 使开路电位稳定,扫描速度为 10 mV/s,扫描区间为-2.5~0 V。每组试样重复测量 3~5 次,以保证实验的可靠性。

2 结果与讨论

2.1 膜层的相成分和形貌特征

图 1 为不同二次电压下微弧氧化膜层的 X-射线

衍射图谱,由图1可知,二次电压对微弧氧化膜层的相组成没有影响,膜层主要由 MgO 、 MgF_2 、 ZrO_2 、 $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ 相组成。对于镁合金而言,微弧氧化过程中微区弧光放电释放出巨大的能量,使镁合金中的 Mg 原子在瞬间的高温高压下发生微区熔融,并通过放电通道进行扩散,同时在电解液的“冷淬”作用下与吸附在合金表面的 O 原子迅速结合,生成 MgO 并沉积^[10]。 MgF_2 则是 Mg^{2+} 到达氧化物/溶液界面,在高温作用下与溶液中的 F^- 反应生成 MgF_2 并沉积的结果。同时,胶体中的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 在高温下分解得到 ZrO_2 ^[15],与 MgO 在 $1680\text{ }^\circ\text{C}$ ^[16]下烧结并在一定温度下冷却得到 $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ 。

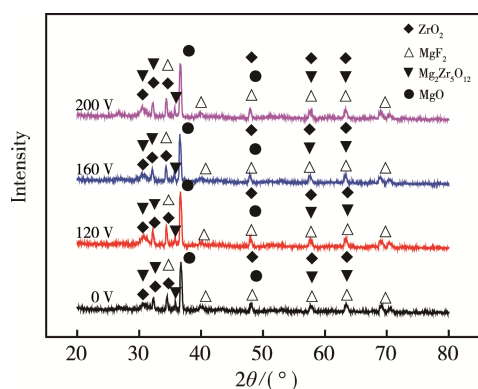


图1 不同二次电压下微弧氧化膜的 X-射线衍射图谱
Fig.1 The XRD patterns of the MAO coatings treated for different secondary voltages

图2为 AZ91D 镁合金试样经不同二次电压处理后得到的膜层的表面形貌。从图2可以看出,在没有二次电压时(图2a),膜层表现出典型的微弧氧化膜结构,表层为大量近似圆形的微孔(尺寸 $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 左右),随着微弧氧化二次电压的升高,膜层表面的微孔孔径先减小后增大,孔隙数目也是先减少后增多。在电压的作用下,一些带负电的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 胶体粒子会在电场力的作用下向孔内迁移并沉积在孔壁周围,然后在高温下脱水生成 ZrO_2 沉积在微孔中。另外,阴离子 (F^-) 也会迁移到微孔内与 Mg^{2+} 反应生成 MgF_2 沉淀,并沉积在微孔内使孔径减小,孔隙率降低,该过程导致膜上的微孔孔径减小,孔隙数目降低。当二次电压为 160 V 时,陶瓷膜上的微孔已基本完全封闭,孔径大小由 $4.3\text{ }\mu\text{m}$ 降到 $1.43\text{ }\mu\text{m}$ 左右,孔隙率也从 11% 降到 0.5% 左右。

2.2 二次电压对微弧氧化膜层表面孔径和孔隙率的作用

图3和图4分别为不同二次电压下膜层表面的孔径和孔隙率,可以看出,当没有二次电压时,膜层表面孔径为 $4.32\text{ }\mu\text{m}$ 左右,孔隙率高达 11% 左右,而增加二次电压后,膜层表面的孔径和孔隙率明显降低,当二次电压为 160 V 时,膜层表面几乎看不见微孔,孔径只有 $1.43\text{ }\mu\text{m}$ 左右,孔隙率也降低至 0.5% 左右。说明二次电压对膜层表面的微孔有一定的封闭作用,而且当二次电压为 160 V 时,封孔效果最好。

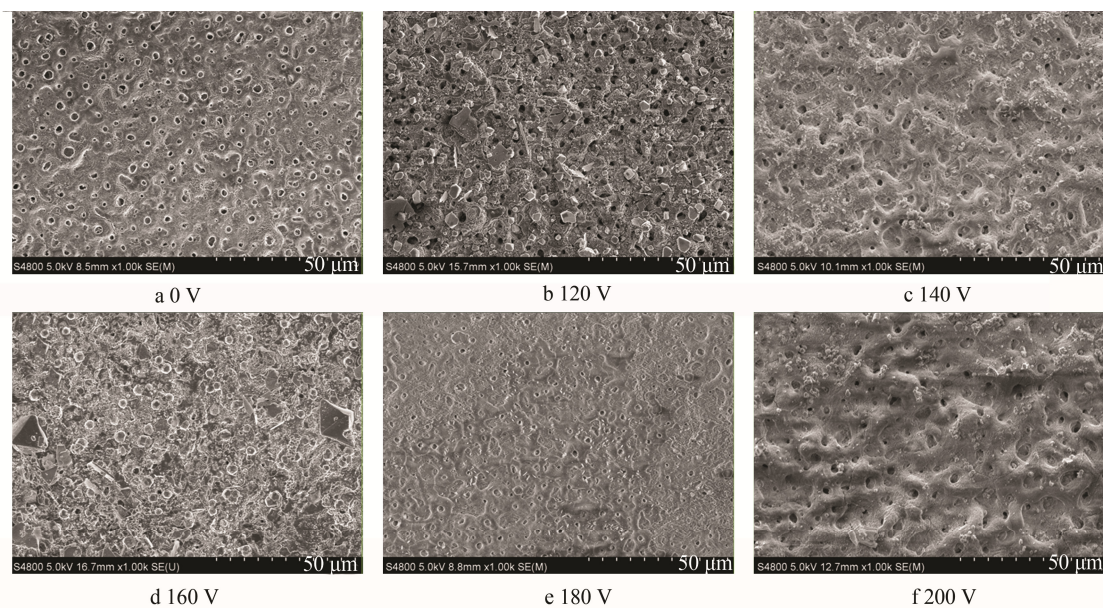


图2 不同二次电压下处理的微弧氧化膜层表面微观形貌
Fig.2 Surface morphologies of the MAO coatings for different secondary voltages

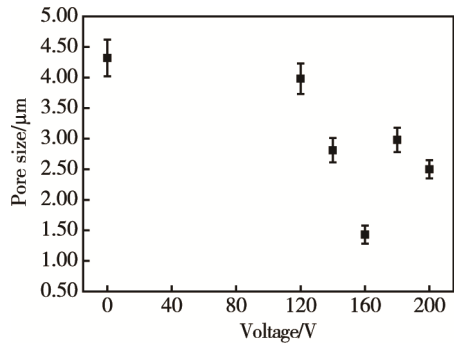


图 3 不同二次电压下膜层表面的孔径
Fig.3 Pore size of coating for different secondary voltages

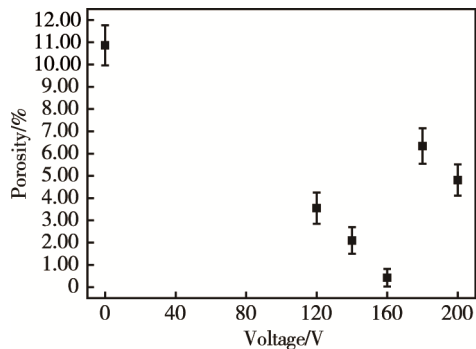


图 4 不同二次电压下膜层的孔隙率
Fig.4 Porosity of coating for different secondary voltages

2.3 耐蚀性能

由塔菲尔区域外推法可以从极化曲线得到不同微弧氧化膜层的阴/阳极塔菲尔斜率 (b_a 和 b_c)、腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (J_{corr}), 依据这些结果, 并参考 Stern-Geary 公式^[17] (式 1) 计算极化电阻 R_p , 结果见表 2 所示。

$$R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.303 J_{\text{corr}} (b_a + b_c)} \quad (1)$$

从材料的耐蚀性分析, E_{corr} 主要由材料本身的性质决定, 材料腐蚀电位越正, 腐蚀倾向越低。而 J_{corr} 的大小可以直接反映膜层耐蚀性的好坏, J_{corr} 越小, 说明腐蚀速度越慢, 膜层的耐蚀性越好。由图 5 可以看出, 通过腐蚀电流密度和极化电阻对比发现, 与没有二次电压相比, 施加电压可以使微弧氧化膜 J_{corr} 降低 2~3 个数量级, 极化电阻增加 1~2 个数量级 (表 2), 耐蚀性明显提高。其中, 当二次电压为 160 V 时, 膜层的极化电阻最高, 耐蚀性最好, 这与膜层微观组织形貌和孔隙率结果一致, 即孔隙率越低, 膜层的耐蚀性越好。因此在二次电压为 160 V 时, 微弧氧化膜的耐蚀性最好。说明没有二次电压时, 膜层表面的孔径较大, 孔隙率较高, 腐蚀介质能够相对容易地穿过膜层而到达基体, 因而膜层的耐蚀性较差。当施加电压时, 膜层的孔径减小, 孔隙率降低, 腐蚀介质不容易穿透膜层而腐蚀基体, 因而膜层的耐蚀性提高。

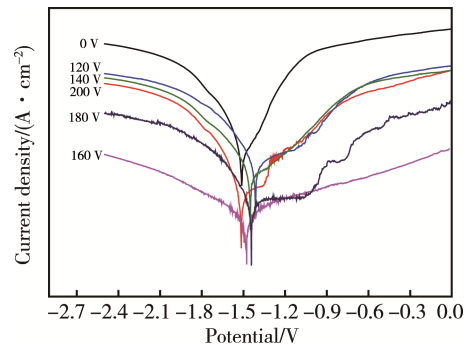


图 5 不同二次电压下试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线
Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of different secondary voltages Mg alloy in 3.5%NaCl solution

表 2 不同二次电压下试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线数据

Tab.2 The analysis data of potentiodynamic polarization curves of different secondary voltages Mg alloy in 3.5%NaCl solution

Secondary voltage/V	$b_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$b_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{corr}/V	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0	10.58	9.70	4.47×10^{-3}	-1.50	4.92×10^3
120	5.08	3.19	4.74×10^{-5}	-1.39	1.79×10^4
140	7.46	8.64	7.56×10^{-4}	-1.41	2.30×10^4
160	5.87	4.40	1.38×10^{-6}	-1.48	7.92×10^5
180	5.95	11.14	7.32×10^{-6}	-1.42	2.43×10^5
200	1.22	8.35	5.24×10^{-5}	-1.51	8.79×10^4

3 结论

- 1) 通过 XRD 物相检测分析, 二次电压对微弧氧化膜层的相组成没有影响, 膜层主要由 MgF_2 、 ZrO_2 、 MgO 和 $\text{Mg}_2\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 相组成。
- 2) 通过施加二次电压, 使胶体颗粒进入微孔, 导致陶瓷膜的孔径减小, 孔隙率降低。
- 3) 与没有二次电压相比, 施加二次电压的膜层腐蚀电流降低 2~3 个数量级, 极化电阻升高 1~2 个数量级, 耐蚀性明显提高, 且当二次电压为 160 V 时, 膜层的极化电阻最高, 耐蚀性最好。

参考文献:

[1] FAN X, WANG Y, ZOU B, et al. Preparation and Corrosion Resistance of MAO/Ni-P Composite Coat on Mg Alloy[J]. Applied Surface Science, 2013, 277(277): 272—280.

[2] 史文方, 周昆. 我国镁合金的开发应用现状及展望[J]. 汽车工艺与材料, 2004(6): 32—37.

SHI Wen-fang, ZHOU Kun. Development and Application Status and Prospect of Magnesium Alloys in China[J]. Automobile Technology & Material, 2004(6): 32—37.

[3] 张永忠, 张奎, 樊建中, 等. 压铸镁合金及其在汽车工

- 业中的应用[J]. 特种铸造及有色合金, 1999(3): 54—56.
- ZHANG Yong-zhong, ZHANG Kui, FAN Jian-zhong, et al. Die Casting Magnesium Alloy and Its Application in Automobile Industry[J]. Special-cast and Non-ferrous Alloys, 1999(3): 54—56.
- [4] 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 Alloys Micro-arc Oxidation Ceramic Coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 988—991.
- [5] CAKMAK E, TEKIN K C, MALAYOGLU U, et al. The Effect of Substrate Composition on the Electrochemical and Mechanical Properties of PEO Coatings on Mg Alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(8): 1305—1313.
- [6] 王利捷, 叶育德, 陈宏, 等. TiAl 基合金微弧氧化工艺特性研究[J]. 轻金属, 2005(9): 69—71.
- WANG Li-jie, YE Yu-de, CHEN Hong, et al. Study on Micro-arc Oxidation Process of TiAl-based Alloy[J]. Light Metals, 2005(9): 69—71.
- [7] 吕维玲, 陈体军, 马颖, 等. AZ91D 镁合金恒定小电流密度微弧氧化工艺[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(9): 1590—1595.
- LYU Wei-ling, CHEN Ti-jun, MA Ying, et al. Micro-arc Oxidation Process of AZ91D Magnesium Alloy at Constant Current Density[J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2008, 18(9): 1590—1595.
- [8] 杜云慧, 张鹏, 王玉洁, 等. AZ91D 表面的交流微弧氧化快速成膜[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(11): 2410—2415.
- DU Yun-hui, ZHANG Peng, WANG Yu-jie, et al. Quick Forming of Coating on AZ91D in AC Micro-arc Oxidation Surface Treatment[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(11): 2410—2415.
- [9] XUE Wen-bin, WANG Chao, TIAN Hua, et al. Corrosion Behaviors and Galvanic Studies of Micro-arc Oxidation Films on Al-Zn-Mg-Cu Alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 8695—8701.
- [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 Bai-ling, ZHANG Shu-fen, WU Guo-jian, et al. Microflow 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 Metals, 2002, 12(3): 454—457.
- [11] 王立世, 潘春旭, 蔡启舟, 等. 镁合金表面微弧氧化陶瓷膜的腐蚀失效机理[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(4): 219—224.
- WANG Li-shi, PAN Chun-xu, CAI Qi-zhou, et al. Corrosion Failure Mechanism of Micro-arc Oxidation Coatings Formed on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion & Protection, 2008, 28(4): 219—224.
- [12] SEONG J K, JEONG K, MASAZUMI O. Sealing Effects of Anodic Oxide Films Formed on Mg-Al Alloys [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2004, 21(4): 915—920.
- [13] 董凯辉, 孙硕, 宋影伟, 等. 镁合金新型氟钛酸盐电解液体系微弧氧化电参数的优化[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9): 2220—2227.
- DONG Kai-hui, SUN Shuo, SONG Ying-wei, et al. Optimization of Electrical Parameters of Micro-arc Oxidation Using Novel Fluotitanate Electrolyte on Mg Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(9): 2220—2227.
- [14] 周瑞松. 微弧氧化脉冲电源与辅助电磁场系统设计及试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- ZHOU Rui-song. Design of Micro-arc Oxidation Pulse Power and Its Auxiliary Electromagnetic Field and Experimental Study[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [15] KRYSMANN W, KURZE P, DITTRICH K H, et al. Process Characteristics and Parameters of Anodic Oxidation by Spark Discharge (ANOF)[J]. Crystal Research & Technology, 1984, 19(7): 973—979.
- [16] WU F C, YU S C. The Occurrence of $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ [J]. Journal of Materials Science Letters, 1991, 10(16): 960—963.
- [17] ZHAO L C, CUI C X, WANG Q Z, et al. Growth Characteristics and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Coating on Pure Magnesium for Biomedical Applications[J]. Corrosion Science, 2010, 52: 2228—2234.