

镁合金微弧电泳复合膜层的微观结构和抗腐蚀性能*

杨 巍 蒋百灵 时惠英 鲜林云

(西安理工大学材料科学与工程学院 西安 710048)

摘 要 采用恒压模式在硅酸盐系电解液中制备镁合金微弧氧化陶瓷层, 对比研究了微弧电泳和直接电泳镁合金的截面形貌、结合力大小以及抗腐蚀性能差异. 结果表明: 在镁合金微弧氧化陶瓷层的表面可制备电泳有机层, 简化了电泳工艺; 在微弧电泳复合膜层间形成机械咬合力和化学键力, 附着力等级可达 1 级; 经 800 h 中性盐雾腐蚀试验后, 复合膜层腐蚀增重量和样品表面的形貌均没有明显的变化; 与微弧氧化陶瓷层和直接电泳有机层相比, 微弧电泳复合膜层的电化学稳定性显著增强, 腐蚀电流相分别减少了约 5 个和 2 个数量级.

关键词 金属材料, 微弧电泳, 复合膜层, 微观结构, 耐蚀性

分类号 TG174, TB304

文章编号 1005-3093(2009)04-0421-05

Microstructure and corrosion resistance of composite coating on magnesium alloy by microarc oxidation and electrophoresis

YANG Wei** JIANG Bailing SHI Huiying XIAN Linyun

(School of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048)

* Support by National Key Technologies R&D Program No.2006BAE04B05-1.

Manuscript received December 18, 2008; in revised form May 4, 2009.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:029(82312865), E-mail:yangwei_smx@163.com

ABSTRACT Microarc oxidation (MAO) coatings on magnesium alloy were prepared in silicate electrolyte under constant voltage mode. Cross-section morphologies, binding force and corrosion resistance of the coatings treated by micro arc oxidation and electrophoresis or direct electrophoresis were studied, respectively. The results show that electrophoresis coating can be prepared on the surface of MAO coating, and this technique is simpler than the traditional electrophoresis. The forces of physical binding and chemical bonding of the composite coatings were formed, and the grade of binding force is NO.1. The corrosion weight and surface morphology of the composite coatings are not changed under the neutral salt spray test for 800 h. The electrochemical stability of the microarc oxidation and electrophoresis coating is better, and corrosion current is decreased by 5 or 2 grades compared by the ceramic coating or direct electrophoresis coating.

KEY WORDS metal materials, microarc oxidation and electrophoresis, composite coating, microstructure, corrosion resistance

镁合金的耐蚀性差, 必须进行适当的表面处理以提高其抗腐蚀性^[1-5]. 目前常见的镁合金表面处理方法有阳极氧化、铬化处理、微弧氧化和磷化后电泳等^[6-9]. 微弧氧化技术具有工艺简单、环保、氧化产物具有陶瓷质属性等特点, 但所得陶瓷层多孔特征导致其耐蚀性提高有限^[10-13]. 微弧氧化工艺取代电泳的磷化工艺, 在提高镁合金耐蚀性的基础上, 由于工艺的简化而使传统电泳由十几道工序简少

为六道工序, 避免了大量工业废水排放, 提高了处理效率. 本文研究微弧电泳复合膜层的微观结构, 考察其抗腐蚀性能, 揭示两者之间内在联系, 为丰富镁合金表面处理技术和扩大镁合金应用空间提供实验支持.

1 实验方法

实验材料 AZ31 变形镁合金的化学成分 (质量分数, %) 为 Al 2.5%~3.5%, Mn 0.2%~1.10%, Zn 0.7%~1.3%, Ca 0.04%, Si 0.05%, Cu 0.01%, 余量为 Mg. 试样尺寸为 30 mm×30 mm×5 mm. 采用自行研制的 65 kw 微弧氧化装置完成微弧氧化和电泳处理工艺,

* “十一五” 国家科技攻关计划 2006BAE04B05-1 项目资助.
2008 年 12 月 12 日收到初稿; 2009 年 5 月 4 日收到修改稿.
本文联系人: 杨 巍

该装置包括高压电源控制柜、电解槽、搅拌系统和冷却系统,采用恒压模式进行微弧氧化处理,电参数分别选取电压 400 V,频率 400 Hz,占空比 10,经 3 min 处理制备氧化膜,电解液选用硅酸盐系溶液,温度控制在 30 ℃左右;电泳处理同样采用恒压模式,电参数为电压 80 V,经 3 min 制备有机层,电泳漆温度控制在 27 ℃左右。

用 JSM-6700 F 型场发射扫描电子显微镜观察微弧电泳复合膜层和直接电泳有机层的截面形貌;用 FT-IR 8900 傅立叶红外光谱分析电泳有机层的官能团;依据 GB/T 1720-89 划圈法标准测试电泳有机层与基体间的附着力,测量时将样板固定在一个可以移动的平台,在平台移动的同时做圆周运动的唱针划透漆膜,从圆滚线的纹路中观察漆膜的破坏位置来判断附着力的等级;盐雾腐蚀试验在 HSS 盐雾腐蚀试验箱内进行,除需变化参数外,其余参数均按照国家标准 GB/T10125-1997《人造气氛腐蚀试验盐雾试验》的规定进行;电化学实验采用德国生产的 IM6e 型电化学工作站,扫描速率为 4 mV/s,交流信号振幅为 5 mV,开路电位测量方式,试样腐蚀区域均为 30 mm×20 mm,实验中采用腐蚀电流表征不同处理工艺所得镁合金的耐蚀性。

2 结果与讨论

2.1 微弧电泳复合膜层的微观结构

图 1 对比了直接电泳和微弧电泳两种处理工艺所得膜层的截面形貌。电泳层与镁基体的界面处存在气孔,结合状态差(图 1a);电泳层与陶瓷层的界面处呈嵌合状(图 1b),电泳层中含有大量碳和一定量氧,陶瓷层中碳含量明显减少,但局部碳含量增加,表明电泳层已嵌入陶瓷层微孔内部,在复合膜层的界面处镁、氧含量开始增加,越靠近镁基体,其含量越高。可见,微弧电泳复合膜层界面处形成了机械咬合力。

通过红外光谱分析对比了直接电泳有机层和微弧电泳复合膜层中所含分子的差异(图 2),由图 2 可见,直接电泳有机层和微弧电泳复合膜层的共有特征吸收峰为 3400 cm^{-1} —3450 cm^{-1} 处的 —OH 特征吸收峰、2964—2970 cm^{-1} 处的 —CH—CH₃ 特征吸收峰、1722 cm^{-1} —1448 cm^{-1} 之间的苯环特征吸收峰以及 823 cm^{-1} 处的 —N—H 特征吸收峰。两电泳层中所含分子的不同之处在于,直接电泳有机层约在 1380 cm^{-1} 处存在 —NO₂ 特征吸收峰,该峰在微弧电泳复合膜层中完全消失,表明电泳漆原料中的氨基化合物已全部分解;直接电泳层在 1082 cm^{-1} —1302 cm^{-1} 处环氧烷烃的特征吸收峰在复合膜层中也完全消失,表明环氧烷烃键发生了断裂。由此可知,

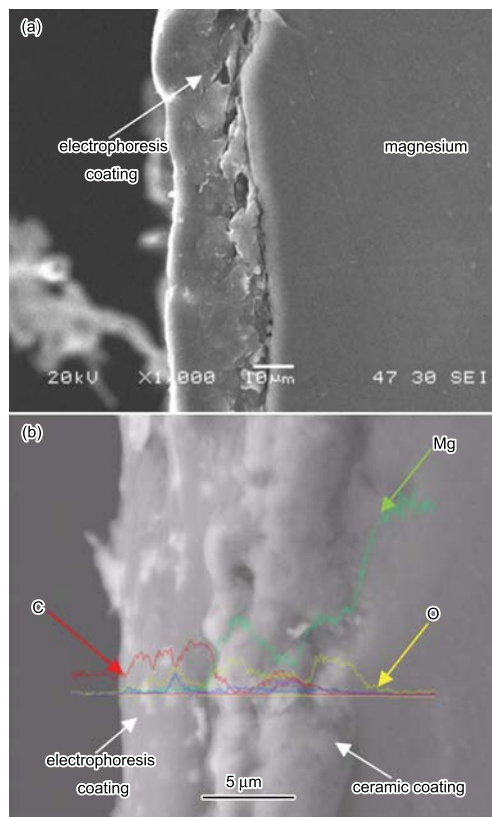


图 1 不同电泳工艺所得膜层的截面形貌

Fig.1 Cross-section morphologies of the coatings treated by different electrophoresis techniques on magnesium alloy (a) direct electrophoresis, (b) microarc oxidation and electrophoresis

微弧氧化处理有利于增强电泳有机层的交联固化反应,基底陶瓷层的多孔特性提高了与其表面有机物之间的亲和性,形成了化学键力。

2.2 微弧电泳复合膜层的划圈试验和抗腐性能

图 3 对比了直接电泳和微弧电泳两种处理工艺所得膜层的附着力。在直接电泳过程中有机物沉积时的场强较大,在阴极上析出了大量氢,导致电泳有机层与镁基体的界面处存在明显分界线,有机层较粗糙。镁的电极电位很低(−2.37 V,相对于标准氢电极),在室温即迅速氧化而生成一层疏松多孔氧化膜,其对电泳有机层的粘结性和均匀性有破坏作用,致使直接电泳有机层的附着力差,经划圈试验有机层已部分脱落,附着力等级仅为 4 级;微弧电泳复合膜层的附着力等级为 1 级,比直接电泳有机层的附着力有很大提高。其原因在于:镁合金微弧氧化陶瓷层绝缘、多孔特性,很好地满足了电泳涂装工艺对基底表面的要求,复合膜层间形成了机械咬合力和化学键力,使其附着力大幅度提高。

为了研究镁合金表面微弧电泳复合膜层的抗腐性能,分别采用中性盐雾试验和电化学试验对比复合

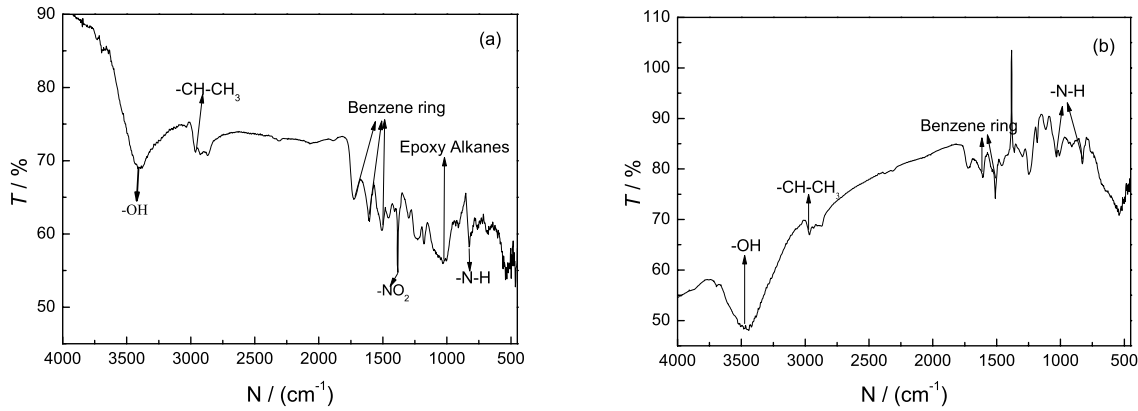


图 2 镁合金经不同电泳工艺所得膜层的 FT-IR 光谱

Fig.2 FT-IR spectra of the coatings treated by electrophoresis technique on magnesium alloy.

(a) direct electrophoresis, (b) microarc oxidation and electrophoresis

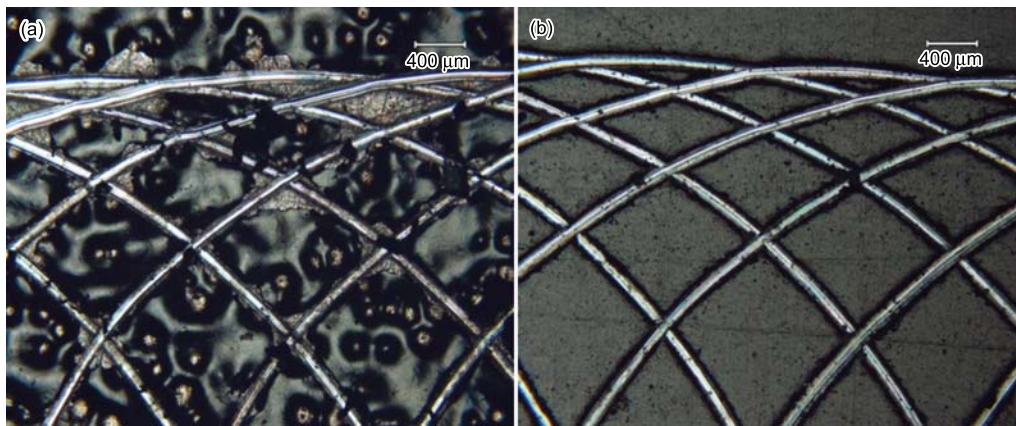


图 3 不同电泳膜层经划圈试验后表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of the coating treated by different electrophoresis techniques in circle cut

test (a) direct electrophoresis, (b) microarc oxidation and electrophoresis

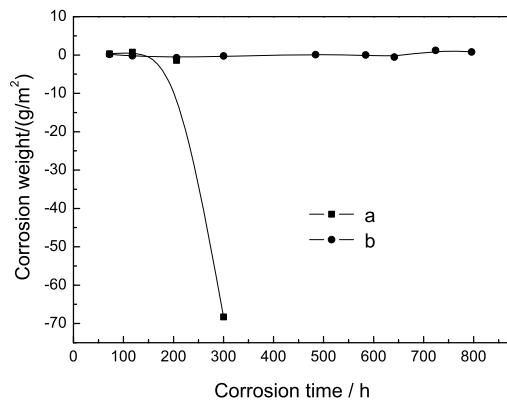


图 4 不同工艺所得膜层经中性盐雾腐蚀试验所得腐蚀曲线

Fig.4 Corrosion curves of magnesium alloy treated by different techniques in neuter salt mist test (a) microarc oxidation, (b) microarc oxidation and electrophoresis

膜层、直接电泳层以及陶瓷层的耐蚀性差异. 图 4 表明: 微弧氧化处理镁合金试样经 100 h 腐蚀后, 陶瓷层腐蚀增重量开始为负值且变化趋势很大, 经 300 h 腐蚀减重近 70 g/m^2 , 试样表面已出现明显的腐蚀坑, 陶瓷层完全破坏; 采用微弧电泳复合处理镁合金试样经 800 h 盐雾腐蚀, 试样的腐蚀增重量和腐蚀前后表面形貌均无明显变化, 其耐蚀性比微弧氧化陶瓷层有了显著的提高.

图 5 为微弧氧化、直接电泳和微弧电泳复合处理三种镁合金试样在 3.5% 氯化钠溶液中的极化曲线. 图 5 表明, 微弧电泳复合处理镁合金试样的腐蚀电流 I_{CORR} 最小 (3.94 nA), 直接电泳镁合金试样的腐蚀电流 I_{CORR} 为 170 nA, 微弧氧化处理镁合金试样的腐蚀电流 I_{CORR} 最大 ($170 \mu\text{A}$). 可见, 微弧电泳复合处理和直接电泳处理镁合金的电化学稳定性比微弧氧化处理明显增强, 腐蚀电流分别减少了约 5 个和 3 个数量级.

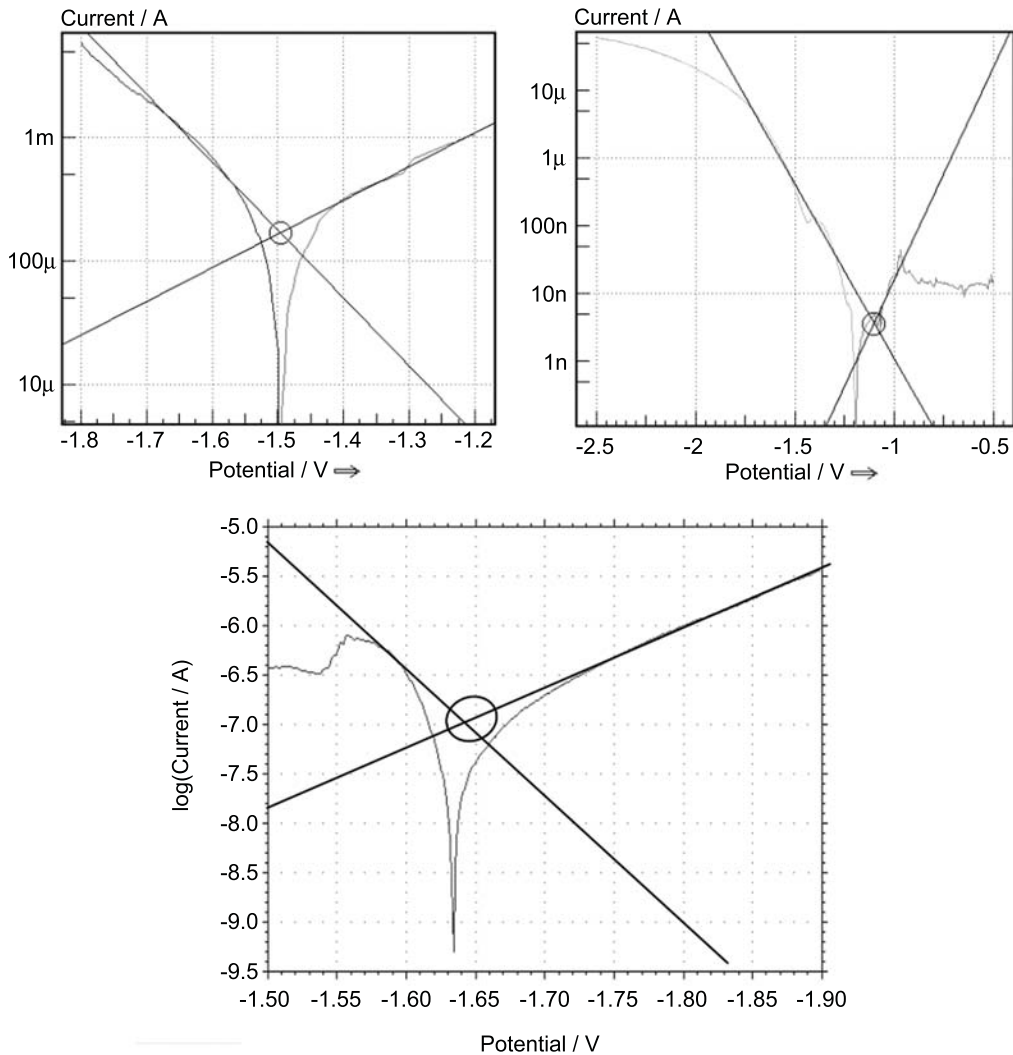


图5 不同工艺所得镁合金的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of magnesium alloy treated by different technique (a) microarc oxidation, (b) microarc oxidation and electrophoresis, (c) direct electrophoresis

微弧电泳和直接电泳处理的镁合金耐蚀性远优于微弧氧化处理镁合金. 其原因在于, 在电场作用下电泳层沉积于陶瓷层表面并经交联固化反应形成, 有机层的化学性质稳定而隔离了陶瓷层或镁基体与腐蚀介质的接触, 使 Cl^- 不易渗过电泳层到达基体, 大幅度提高了镁合金的耐蚀性. 但是, 微弧电泳复合处理镁合金的腐蚀电流又比直接电泳减少了近 2 个数量级, 其原因在于: 在腐蚀过程中 Cl^- 离子在浓度梯度作用下渗入至电泳层和基体的界面处, 分别与陶瓷层或镁基体产生电化学反应, 形成气泡而增大了电泳有机层的应力, 进而导致其剥离, 最终使镁合金的腐蚀. 因此, 电泳层与基体之间的结合力在很大程度上决定了电泳处理镁合金的耐蚀性. 镁合金微弧氧化多孔陶瓷层为电泳有机层提供了附着基体, 两者形成了机械咬合力, 陶瓷层与电泳有机层间形成的化学键力

也使得复合膜层的结合力相对于直接电泳层明显增大. 因此, 微弧电泳复合处理使镁合金的耐蚀性大幅度提高.

3 结 论

镁合金微弧氧化陶瓷层表面能够制备电泳有机层, 复合膜层界面处形成了机械咬合力和化学键力, 其结合力较直接电泳层提高了 3 个数量级; 微弧电泳复合膜层经 800 h 中性盐雾腐蚀, 试样表面无明显变化, 耐蚀性比陶瓷层显著增强; 微弧电泳复合膜层和直接电泳层的电化学稳定性比陶瓷层明显提高, 腐蚀电流分别减少了约 5 个和 3 个数量级; 微弧氧化陶瓷层与电泳有机层的结合力在很大程度上制约了微弧电泳复合膜层的耐蚀性, 膜层间的结合力越大, 镁合金的耐蚀性越好.

参 考 文 献

- 1 R.F.Zhang, D.Y.Shan, R.S.Chen, E.H.Han, Effects of electric parameters on properties of anodic coatings formed on magnesium alloys, *Materials Chemistry and Physics*, **107**, 356(2008)
- 2 LUO Haihe, CAI Qizhou, WEI Bokang, YU Bo, HE Jian, LI Dingjun, Effects of additive concentration on microstructure and corrosion resistance of ceramic coatings formed by micro-arc oxidation on AZ91D Mg alloy, *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, **18**(6), 1082(2008)
(骆海贺, 蔡启舟, 魏伯康, 余博, 何剑, 李定骏, 添加剂浓度对微弧氧化陶瓷层结构及耐蚀性的影响, *中国有色金属学报*, **18**(6), 1082(2008))
- 3 JIANG Bailing, ZHANG Shufen, WU Guojian, Study of corrosion resistance on micro arc oxidation ceramic coatings on magnesium alloy, *J Chin. Soc. Corros.*, **22**(5), 301(2002)
(蒋百灵, 张淑芬, 吴国建, 镁合金微弧氧化陶瓷层耐蚀性的研究, *中国腐蚀与防护学报*, **22**(5), 301(2002))
- 4 S.Verdier, M.Boinet, S.Maximovitch, F.Dalard, Formation, structure and composition of anodic films on AM60 magnesium alloy obtained by DC plasma anodizing, *Corrosion Science*, **47**, 1430(2005)
- 5 S.V.Gnedenkova, O.A.Khrisanfova, A.G.Zavidnaya, S.L.Sinebrukhov, P.S.Gordienko, S.Iwatsubo, A.Matsui, Composition and adhesion of protective coatings on aluminum, *Surface and Coatings Technology*, **145**, 146(2001)
- 6 LUO Xiaoping, XIA Lanting, ZANG Dongmian, Present state of Chemical Conversion Treatment on Face of Magnesium Alloys, *Research studies on foundry equipment*, **2**, 44(2007)
(罗小萍, 夏兰廷, 臧东勉, 镁合金表面化学转化处理研究现状, *铸造设备研究*, **2**, 44(2007))
- 7 G.P.Writz, S.D.Bown, W.M.Kriven, Ceramic coatings by anodic spark deposition, *Materials and Manufacturing Processes*, **6**(1), 87(1991)
- 8 XUE Wenbin, SHI Xiuling, HUA Ming, LI Yongliang, Preparation of anti-corrosion films by microarc oxidation on an Al-Si alloy, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 6118(2007)
- 9 C.E.Barchiche, E.Rocca, J.Hazan, Corrosion behaviour of Sn-containing oxide layer on AZ91D alloy formed by plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 4145(2008)
- 10 H.Y.Zheng, Y.K.Wang, B.S.Li, G.R.Han, The effects of Na₂WO₄ concentration on the properties of microarc oxidation coatings on aluminum alloy, *Materials Letters*, **59**, 139(2005)
- 11 G.Sundararajan, L.Rama Krishna, Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology, *Surf. Coat. Technol.*, **167**, 269(2003)
- 12 XUE Wenbing, DENG Zhiwei, CHEN Ruyi, ZHANG Tonghe, MA Hui, Microstructure and properties of ceramic coatings produced on 2024 aluminum alloy by microarc oxidation, *Journal of Materials Science*, **36**, 2615(2001)
- 13 LIANG Jun, HU Litian, HAO Jingcheng, Improvement of corrosion properties of microarc oxidation coating on magnesium alloy by optimizing current density parameters, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 6939(2007)