

Al₂O₃ 粉末对镁合金微弧氧化陶瓷膜的 显微结构及其耐蚀性的影响

刘亚萍¹ 段良辉¹ 马淑仙² 潘俊德¹ 崔彩娥¹ 缪强¹

(1. 太原理工大学表面工程研究所 太原 030024; 2. 汾西机器厂 太原 030024)

摘要: 在已优化的 Na₂SiO₄-Na₃PO₄ 复合体系溶液中加入 Al₂O₃ 粉末对 AZ91D 镁合金进行了微弧氧化处理。用 SEM、XRD 分析了加入 Al₂O₃ 粉末对陶瓷膜的形貌特征和相成分的影响。结果表明,加入 Al₂O₃ 粉末后陶瓷膜孔洞减少,且疏松层变得紧实;膜层相成分增加了 Al₂O₃。在 3.5% NaCl 溶液中的电化学腐蚀试验表明,加入 Al₂O₃ 粉末后陶瓷膜的耐蚀性有很大提高。

关键词: 镁合金 Al₂O₃ 粉末 微弧氧化 形貌特征 相成分 耐蚀性

中图分类号: TG146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2007)04-0202-04

1 前言

随着社会的不断发展和需求,Mg 及 Mg 合金因其特有的综合性能在诸行业都取得了广泛的发展。例如:由于其结构性能优异,在许多领域,镁合金是工程塑料、铝合金和钢材有力的竞争者或替代品;还可广泛用于汽车、航空航天、电子、军事以及核能等工业部门。因此,被公认为当今最有前途的轻量化材料。然而迄今为止,其应用潜力与现实之间依然存在巨大反差。造成这种现状的主要原因是 Mg 的腐蚀问题。因为 Mg 是非常活泼的金属,标准电极电位为 -2.37 V,是所有结构金属中最低的。此外 Mg 的表面膜疏松多孔,对基体的保护能力差,不适合使用于大多数的腐蚀环境^[1]。

微弧氧化法是将 Al、Ti、Mg、Ta 等金属或其合金置于电解质水溶液中,利用电化学方法,使该材料在表面的微孔处产生火花放电斑点,在热化学、等离子体化学和电化学的共同作用下,生成陶瓷膜层的方法。这与其它陶瓷膜制备技术的出发点完全不同,不需要从外部引入陶瓷物料,从而使微弧氧化膜既有陶瓷膜的高性能,又保持了阳极氧化膜与基体的结合力,极大地提高了基体材料的耐蚀性^[2,3]。目前,蒋百灵等发现复合体系溶液所得膜层的耐蚀性能最好,但在电解液中能否加入一些耐磨、耐蚀的弥散质点以及弥散质点对膜层的结构和性能有

何影响,在国内外文献中未见有相关研究报道。本文在电解液中加入 Al₂O₃ 粉末,研究 Al₂O₃ 粉末对镁合金微弧氧化陶瓷膜的显微结构及其耐蚀性的影响。

2 实验方法

选用铸态 AZ91D 镁合金为实验材料,试样规格为 15 mm × 15 mm × 5 mm。采用自制的功率为 30 kW·h 的微弧氧化装置进行表面处理。处理工艺:用去离子水配制 10 g/L Na₂SiO₄ + 4 g/L Al₂O₃ 的 Na₂SiO₄-Na₃PO₄ 复合体系溶液作为电解液,溶液温度为 20 °C ~ 40 °C,氧化时间为 10 min ~ 25 min。

试样经水磨砂纸打磨,超声清洗,烘干后进行微弧氧化处理。用 EO438VP 型扫描电镜(SEM)观察微弧氧化处理后的陶瓷膜层表面形貌和截面形貌,用日本理学电机 Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪(XRD)研究陶瓷膜的相成分,用北京中腐防蚀科技发展公司研制的 PS-168 型电化学测试系统进行极化曲线测试。选用 3.5% NaCl 溶液为腐蚀介质。采用三电极体系,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,工作电极分别选用加入 Al₂O₃ 粉末前后微弧氧化处理的试样和未处理的原始试样。

3 结果及讨论

3.1 加入 Al₂O₃ 粉末前后陶瓷膜表面形貌的对比

图 1 为加入 Al₂O₃ 粉末前后陶瓷膜表面形貌的 SEM 照片。可见,加入 Al₂O₃ 粉末后陶瓷膜表面仍由顶部带有孔洞的凸凹不平的“火山状”熔融物组

定稿日期:2006-10-16

基金项目:山西省教委科技开发项目(20041214)及山西省自然科学基金(20041065)

作者简介:刘亚萍,1974年生,女,硕士,山西平遥人,研究方向为镁、钛合金表面改性技术

成,但顶部孔洞明显减少且变小。这是由于在原优化的复合体系溶液的基础上加入了 Al_2O_3 粉末后,微弧氧化过程中产生的瞬时高温高压将弥散分布的 Al_2O_3 粉末不断熔化并和基体产生的熔融物结合在一起,使单位时间内产生的熔融物增多。这种熔融物在电解液“冷淬”作用下迅速凝固,使放电通道附近局部区域的膜层厚度增加,同时放电通道也变得狭窄,从而随着氧化时间的延长,熔融物较加入 Al_2O_3 粉末前明显增多,放电通道减少且变小,最终使得陶瓷膜的表面“火山状”的孔洞变少且尺寸减小。

3.2 加入 Al_2O_3 粉末前后陶瓷膜截面形貌的对比

加入 Al_2O_3 粉末前后陶瓷膜截面结构没有发生变化(图2),仍然由致密层和疏松层组成。致密层和基体结合紧密;与致密层相比,疏松层组织疏松,厚度较大,且膜层存在孔洞、裂纹等缺陷^[4]。这是因为加入 Al_2O_3 粉末前后整个微弧氧化过程并没有发生变化,初期的放电过程仅发生在样品表面,此时火花细小而密集,形成的膜层致密。随着氧化处理时间的延长,所需的击穿电压持续升高,氧化反应变得剧烈,火花变大且稀疏,氧化反应越来越困难,放电通道逐渐减少且偶有增大的现象,产生的气体

来不及逸出就残留下来形成气孔,从而使膜层组织变得疏松且伴有缺陷。明显不同的是,加入 Al_2O_3 粉末后,陶瓷膜的疏松层比加 Al_2O_3 粉末前较紧实,孔洞减少且变小,这一现象与上文表面形貌对比的现象相吻合。

3.3 加入 Al_2O_3 粉末前后陶瓷膜相成分的对比

由加入 Al_2O_3 粉末前后陶瓷膜的 X-射线衍射谱(图3)可见,加入 Al_2O_3 粉末后,陶瓷膜的相成分主要由 Al_2O_3 、 MgO 、 Mg_2SiO_4 、 MgSiO_3 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 MgAl_2O_4 构成,与加入 Al_2O_3 粉末前相比增加了 Al_2O_3 。这是由于:一方面,微弧氧化过程中所产生的瞬时高温高压将电解液中弥散分布的 Al_2O_3 粉末熔化并与基体的氧化产物一起形成熔融物;另一方面,在熔融物通过扩散通道与电解液接触且在电解液的“冷淬”作用下凝固时,由于电解液中含有 Al_2O_3 粉末, Al_2O_3 就会随着熔融物一起沉积在基体的表面。可见,加入 Al_2O_3 粉末后形成的氧化膜是一种特殊的主要由 Al_2O_3 和 MgO 组成的复合陶瓷膜。

3.4 加入 Al_2O_3 粉末前后耐蚀性的对比

3.4.1 极化曲线的对比与分析 图4为 AZ91D 镁合金未处理的原始试样和加入 Al_2O_3 粉末前后陶瓷膜的极化曲线。可见,加入 Al_2O_3 粉末前后,微弧

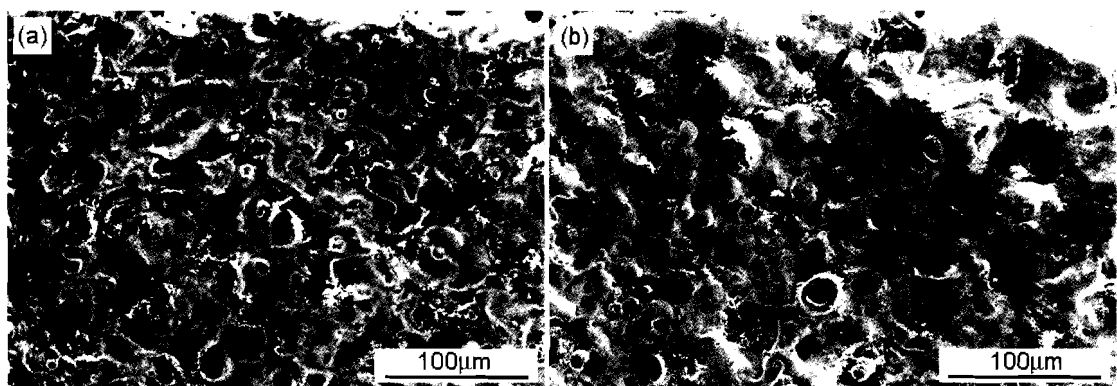


Fig.1 Surface morphologies of ceramic coatings (a) without Al_2O_3 powders and (b) with addition of Al_2O_3 powders

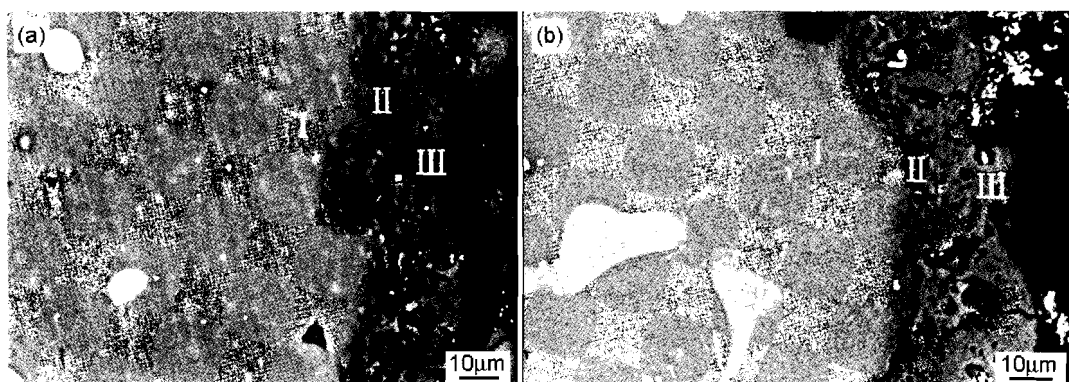


Fig.2 Cross-section morphologies of ceramic coatings (a) without Al_2O_3 powders and (b) with addition of Al_2O_3 powders (I. AZ91D matrix, II. compact layer, III. loose layer)

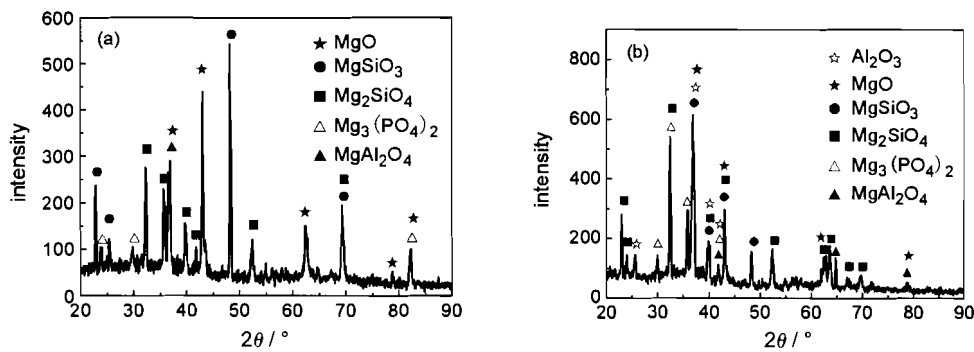


Fig.3 The XRD pattern of the surface of ceramic coating (a) without Al_2O_3 powders and (b) with addition of Al_2O_3 powders

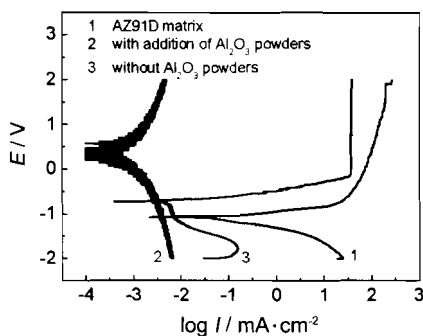


Fig.4 The polarization curves of the matrix and ceramic coatings with and without addition of Al_2O_3 powders in 3.5% NaCl solution

氧化陶瓷膜的阴极极化曲线和阳极极化曲线明显滞后,表明 AZ91D 镁合金微弧氧化处理后在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性明显提高。

而且同加入 Al_2O_3 粉末前相比,加入 Al_2O_3 粉末后陶瓷膜的耐蚀性获得了很大程度的提高。其主要是由于加入 Al_2O_3 粉末后微弧氧化形成特殊的复合陶瓷膜造成的:其一,虽然氧化陶瓷膜中局部存在有微孔,但其分散且只分布在外部疏松层,而内部陶瓷层致密,与基体结合紧密,所以即使外部疏松层受到破坏,内部致密的陶瓷膜层也可提供较好的保护^[5];其二,加入 Al_2O_3 粉末后陶瓷膜外部疏松层变得紧实,膜层表面的孔洞明显减少,这样就为基体提供了一个很好的保护屏障;其三,由相成分分析可知陶瓷膜中含有大量的 Al_2O_3 , 相当于是 Al_2O_3 和 MgO 复合陶瓷膜,而 Al_2O_3 比 MgO 的耐蚀性好,这在很大程度上提高了陶瓷膜的耐蚀性。

3.4.2 腐蚀速度的对比 通过法拉第定律将腐蚀速度

和腐蚀电流密度进行换算,得到试样的腐蚀速度^[6]

$$v = I_{\text{corr}} \times M/nF = 3.73 \times 10^{-4} \times I_{\text{corr}} \times M/n$$
 式中: v 为腐蚀速度, $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$; I_{corr} 为腐蚀电流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; M 为金属的克原子量, g ; n 为金属的原子

Table 1 Comparison of electrochemical corrosion rate of untreated and micro-arc oxidized AZ91D alloy

sample	E_{corr} / V	$\log I_{\text{corr}}$ / $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	corrosion rate / $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
AZ91D matrix	-1.152	0.2858	86.435
without Al_2O_3 powders	-0.713	-1.3282	2.102
with addition of Al_2O_3 powders	0.575	-2.8107	0.069

价, F 为法拉第常数。

表 1 为 AZ91D 镁合金基体和加入 Al_2O_3 粉末前后陶瓷膜腐蚀速度的结果。可知,加入 Al_2O_3 粉末后试样的自腐蚀电位大幅度的提高,腐蚀速度比基体试样降低了 3 个数量级,比加入 Al_2O_3 粉末前降低了两个数量级。电化学腐蚀试验后,基体和加入 Al_2O_3 粉末前的氧化膜表面均有明显的腐蚀蚀坑,而加入 Al_2O_3 粉末后氧化膜未发现明显腐蚀痕迹,表明加入 Al_2O_3 粉末后氧化膜具有优异的耐蚀性能。

4 结论

(1) 电解液中加入 Al_2O_3 粉末后, AZ91D 合金表面微弧氧化层仍由疏松层和致密层组成,但疏松层的孔洞减少且变得紧实。

(2) 加入 Al_2O_3 粉末后陶瓷膜的相成分主要由 Al_2O_3 、 MgO 、 MgSiO_3 、 Mg_2SiO_4 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 MgAl_2O_4 等组成,与加 Al_2O_3 粉末前相比增加了 Al_2O_3 。

(3) 加入 Al_2O_3 粉末后形成的复合陶瓷膜的耐蚀性明显提高。

参考文献

- [1] Chen Z H, Yan H G, Chen J H, et al. Magnesium Alloy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004
(陈振华, 严红革, 陈吉华等. 镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004)
- [2] Xue W B, Deng Z W, Lai Y C, et al. Microphase and forming of

ceramic coatings by micro-arc oxidation on LY12 [J]. Chin. J. Mater. Res., 1997, 11(2): 169-169

(薛文斌, 邓志威, 来永春等. LY12 铝合金微弧氧化陶瓷膜相分布及形成[J]. 材料研究学报, 1997, 11(2): 169-169)

- [3] Xue W B, Lai Y C, Deng Z W, et al. The properties of coating formed by micro-plasma oxidation on magnesium alloy [J]. Mater. Sci. Technol., 1997, 5(2): 89-92

(薛文斌, 来永春, 邓志威等. 镁合金微等离子体氧化膜的特性[J]. 材料科学与工艺, 1997, 5(2): 89-92)

- [4] Jiang B L, Wu G J, Zhang S F, et al. Research on micro-mechanism and growth procedure of ceramic coating formed by micro-arc oxidation on magnesium alloys [J]. Transaction of Materials and

Heat Treatment, 2002, 23(1): 5-8

(蒋百灵, 吴国建, 张淑芬等. 镁合金微弧氧化陶瓷层生长过程及微观结构的研究[J]. 材料热处理学报, 2002, 23(1): 5-8)

- [5] Wei Z L, Chen Q R, Guo X C, et al. Microstructure and corrosion resistance of ceramic coating on magnesium alloy [J]. Mater. Prot., 2003, 36(10): 21-23

(卫中领, 陈秋荣, 郭敬聪等. 镁合金微弧氧化膜的微观结构及耐蚀性研究[J]. 材料保护, 2003, 36(10): 21-23)

- [6] Liu Y H. Electrochemical Test Technology [M]. Beijing: Beijing Aeronautical Academic Press, 1986

(刘永辉. 电化学测试技术[M]. 北京: 北京航空学院出版社, 1986)

INFLUENCE OF ADDITIONS OF Al₂O₃ POWDERS IN ELECTROLYTICAL SOLUTION ON MICROSTRUCTURE AND CORROSION PROTECTION OF CERAMIC COATINGS FORMED ON MAGNESIUM ALLOY DURING MICRO-ARC OXIDATION

LIU Yaping¹, DUAN Lianghui¹, MA Shuxian², PAN Junde¹, CUI Caie¹, MIAO Qiang¹

(1 Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024;

2 Fenxi Machinery Factory, Taiyuan 030024)

Abstract: AZ91D magnesium alloy was treated by micro-arc oxidation (MAO) in the optimized composite solution of silicate-phosphate system in which Al₂O₃ powders were added. Morphological characteristic and phase constituent of ceramic coatings were analyzed using the scanning electron microscope (SEM) and the x-ray diffraction (XRD). The results showed that after adding Al₂O₃ powders pores in ceramic coatings decreased and the loose layer became more compact, new phase of Al₂O₃ appeared. Electrochemical corrosion experiments in 3.5% NaCl solution showed that corrosion resistance of ceramic coatings after adding Al₂O₃ powders was also improved greatly.

Key words: magnesium alloy, Al₂O₃ powders, micro-arc oxidation, morphological characteristic, phase constitution, corrosion resistance