

# 镁合金微弧氧化深色陶瓷膜制备及耐蚀性研究

王卫锋, 蒋百灵, 时惠英

西安理工大学, 西安 710048

**摘要:**通过正交实验在 AZ91 镁合金表面制备出了深色陶瓷膜,并进一步研究了陶瓷膜的耐蚀性.利用 XES 对陶瓷膜成分进行分析,探讨陶瓷膜层显色的原因.结果表明,浓度比为 55: 30: 4: 20 的  $N_1 - N_2 - C - N_3$  溶液中,采用恒压方式电压在 350 V ~ 450 V 或恒流方式电流密度在 1.2 A/dm<sup>2</sup> ~ 2.4 A/dm<sup>2</sup> 时,可制备出理想的棕黄色、棕色、棕黑色陶瓷膜;棕色(400 V)和棕黄色(0.8 A/dm<sup>2</sup>)陶瓷膜腐蚀曲线相对较为平缓,耐蚀性最佳.

**关键词:**镁合金;微弧氧化;深色陶瓷膜;耐蚀性

中图分类号:TQ174.75<sup>+</sup>8.11;TG178 文献标识码:A 文章编号:1002-6495(2007)01-0051-03

## PREPARATION AND CORROSION RESISTANCE OF FUSCOUS CERAMIC FILMS ON MAGNESIUM ALLOY BY MICRO ARC OXIDATION

WANG Wei-feng, JIANG Bai-ling, SHI Hui-ying

*Xi'an University of Technology, Xi'an 710048*

**Abstract:** Fuscous ceramic films on magnesium-alloy were made by MAO process and their corrosion performance was studied. Meanwhile X-ray Energy Spectrometer (XES) was used to examine and analyse the composition of the fuscous ceramic films. The results showed that it could be obtained ceramic films with colors of brown-yellow or brown and brown-black respectively in an electrolyte of  $N_1 - N_2 - C - N_3$  (concentration ratio is 55: 30: 4: 20), within a voltage range 350 V - 400 V by constant voltage model or a current density range 1.2 A/dm<sup>2</sup> - 2.4 A/dm<sup>2</sup> by constant current model. Among these films prepared ceramic film of brown (400 V) or brown-yellow (0.8 A/dm<sup>2</sup>) has the most excellent corrosion resistance.

**Key Words:** magnesium - alloy; micro arc oxidation (MAO); fuscous ceramic film; corrosion resistance

镁合金因具有多种优点而被誉为 21 世纪的理想现代工业材料,日益被广泛应用于电子产品的壳体材料及轻型车辆的替用材料上.但耐蚀性差是制约镁合金发挥优势的一个重要因素,因而对镁合金必须进行表面防腐处理<sup>[1]</sup>.微弧氧化技术是继阳极氧化发展起来的一种新型的材料表面处理技术,主要用于处理镁、铝、钛等轻金属的产品上,其耐蚀性能优于阳极氧化、铬化处理而倍受众多的科技工作者及企业界所关注<sup>[2-4]</sup>.

微弧氧化可在铝合金表面形成多种颜色陶瓷膜,其性能研究已经比较完善<sup>[5-7]</sup>,然而目前微弧氧化在镁合金上仅能处理白色陶瓷膜,又因白色陶瓷膜难以掩盖表面的压铸流痕而极大地限制了其广泛的应用.若既能获取深色陶瓷膜,又保证优异的耐蚀性,镁合金微弧氧化技术的发展与应用将会

被迅速推广,同时也为企业界解决了难题,因此研究深色的耐蚀陶瓷膜具有一定的现实意义.基于此,本文作者对此进行了以下研究.

### 1 实验方法

实验采用西安理工大学自行研制的 MAO200/750 型微弧氧化控制电源及装置.其控制方式分为恒压微弧氧化方式和恒流微弧氧化方式.

试样采用 30 mm × 50 mm × 1 mm 的 AZ91 压铸镁合金,其化学成分为 (mass%): 8.5 ~ 9.5 Al, 0.5 ~ 0.9 Zn, 0.17 ~ 0.27 Mn, Cu ≤ 0.01, Ni ≤ 0.01, Si ≤ 0.01, Fe ≤ 0.004, 其余为 Mg.

在型号为 HSS - 150 盐雾腐蚀试验箱上进行盐雾试验.采用中性盐雾试验方法,依 GB/T10125 - 1997《人造气氛腐蚀试验盐雾试验》详细规定,溶液为 5% NaCl (质量百分比) 溶液, pH 值为 6.5 ~ 7.2, 温度设定 35℃.用型号 TG328A(S) 分析天平 (分度值 0.1 mg) 精确测量腐蚀试样前后质量.用 X 射线能谱仪分析 (XES) 膜层中元素的分布.

收稿日期:2005-11-01 初稿;2005-12-05 修改稿

基金项目:国家“十·五”科技攻关计划(2001BA311A06-3);“863”计划(2002AA331120)

作者简介:王卫锋(1978-),男,硕士,从事轻金属表面改性研究.

Tel:0571-87921616 E-mail:wwftrueman@163.com

## 2 结果与分析

### 2.1 深色陶瓷膜制备

$N_1 - N_2 - C - N_3$  溶液体系是经过大量的试验筛选、正交获取的,通过改变  $N_3$  浓度及相应配比,可获得棕色陶瓷膜,其中  $N_3$  是膜层色度改变的增色添加剂.按浓度比为 55:30:4:20 配制溶液,采用恒压方式(频率 500 Hz, 占空比 10%)按 200 V、250 V、300 V、350 V、400 V、450 V、500 V 电压系列(起弧电压为 130 V 左右)进行微弧氧化,分别处理 10 min,依次可获得白色、灰白色、浅黄色、棕黄色、棕色、棕黑色的氧化陶瓷膜层;采用恒流方式(频率 500 Hz, 占空比 10%)按 0.4 A/dm<sup>2</sup>、0.8 A/dm<sup>2</sup>、1.2 A/dm<sup>2</sup>、1.6 A/dm<sup>2</sup>、2.0 A/dm<sup>2</sup>、2.4 A/dm<sup>2</sup>、2.8 A/dm<sup>2</sup>、3.2 A/dm<sup>2</sup> 的电流密度系列进行微弧氧化,分别处理 10 min,依次也可获得灰白色、浅黄色、棕黄色、棕色、棕黑色的陶瓷膜.

结果表明,在电压 350 V~450 V 或电流密度在 1.2 A/dm<sup>2</sup>~2.4 A/dm<sup>2</sup> 的电参数下,可以获得较好的深色陶瓷膜,电压低于 300 V 或电流密度低于 0.8 A/dm<sup>2</sup>,膜层颜色近乎白色,膜层质量不佳;电压高于 450 V 或电流密度高于 2.8 A/dm<sup>2</sup>,由于能量过大,使溶液温度急剧升高,最终导致部分膜层被烧蚀而剥落.

在该溶液体系中随着电压、电流密度的升高,陶瓷膜表面颜色逐渐变深,这是因为随着电压、电流密度的升高,微弧氧化陶瓷膜瞬间被击穿的能量大,溶液中 VO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等阴离子向阳极运动发生反应的驱动力变大,从而使这些阴离子很容易地通过微弧放电通道进入膜层内部,在瞬间的熔化过程中发生化学、电化学等反应.由于击穿能量的不同,陶瓷膜颜色也随之发生改变,检测膜层中钒的含量是不同的,由此推断陶瓷膜显色主要是由钒的氧化物引起.能量越大,膜层中钒氧化物的量越多,陶瓷膜层颜色越深,反之能量越小,陶瓷膜成分主要是氧化镁,故陶瓷膜层显现白色.

为了进一步弄清楚膜层颜色发生改变的机理,实验通过对不同颜色的膜层进行了 EDS 分析.图 1 为不同制备电压下(250 V、300 V、350 V、400 V)的棕色陶瓷膜沿膜层截面镁、铝、钒、硅、氧各种元素的分布状况.图 1a 表明了低电压下膜层主要以氧化镁和氧化铝为主,膜层很薄(仅 0.5 μm~1 μm),为灰白色;在 300 V 时(图 1b),除主元素外,出现钒峰,说明膜层中除了氧化镁和氧化铝外,也出现了少量钒的氧化物,此时膜呈浅棕色陶瓷膜;在 350 V(图 1c)时,与 300 V 时相比,钒含量增多,同时还出现硅峰,后者随电压的

升高(400 V)而增加(图 1d),说明膜层中也出现了硅的氧化物,此时膜层为棕色.分析认为,使得膜层的颜色显棕色的原因主要是膜层中钒的氧化物引物,但也可能是由于氧化硅、氧化钒共同所致,氧化硅的出现可能使膜层色度变得更深一些.

### 2.2 深色陶瓷膜耐蚀性

**2.2.1 不同电压下制备陶瓷膜的耐蚀性研究** 在  $N_1 - N_2 - C - N_3$  体系中随着电压的升高可制备出了不同色度的棕色陶瓷膜,但其陶瓷膜的性能如何呢?作者进一步对不同颜色陶瓷膜耐蚀性进行了研究.

用单位时间腐蚀失重量( $\Delta$ )表征试样的腐蚀速率,即  $V = (W_i - W_o)/t$ ,其中: $W$  表示腐蚀前重量, $W_i$  表示腐蚀后重量(单位:g), $t$  表示腐蚀时间(单位:h),腐蚀周期为 24 h.

从电压系列的腐蚀曲线(图 2)可以看出,不同电压下制备的深色陶瓷膜随腐蚀时间的延长,腐蚀速率基本呈递减趋势,且逐渐趋于平缓.经 120 h 盐雾腐蚀知,300 V 的浅黄色陶瓷膜腐蚀失重量最大,腐蚀速率最大,表面出现腐蚀斑点;350 V 的棕黄色陶瓷膜腐蚀性次之;而对于 400 V 棕色和 450 V 棕黑色的陶瓷膜在盐雾腐蚀周期内腐蚀失重量较小,腐蚀曲线较为平缓,表面无腐蚀斑点出现,耐蚀性较好.结果表明,棕色陶瓷膜耐蚀性最好,棕黑色和棕黄色陶瓷膜次之,浅黄色陶瓷膜耐蚀性最差,因此电压在 350 V~450 V 时可获得耐蚀性佳的陶瓷膜.

**2.2.2 不同电流密度下制备陶瓷膜的耐蚀性研究** 从电流密度系列的腐蚀曲线(图 3)可以看出,不同电流密度下制备的陶瓷膜随腐蚀时间的延长,腐蚀速率也呈递减趋势,逐渐趋于平缓.经 120 h 盐雾腐蚀实验表明,电流密度为 2.4 和 2.8 A/dm<sup>2</sup> 的棕黑色陶瓷膜层腐蚀失重量最大,速率较快,表面有较大的腐蚀黑斑出现,0.4 A/dm<sup>2</sup>、1.2 A/dm<sup>2</sup> 和 2.0 A/dm<sup>2</sup> 的耐蚀性次之,表面稍有腐蚀点出现,0.8 A/dm<sup>2</sup> 的陶瓷膜层耐蚀曲线平缓,表面无腐蚀斑点.结果表明,电流密度为 0.8 A/dm<sup>2</sup> 的棕黄色陶瓷膜层耐蚀性最佳;2.8 A/dm<sup>2</sup> 棕黑色陶瓷膜的耐蚀性最差.也就是说电流密度控制在 0.8 A/dm<sup>2</sup>~2.0 A/dm<sup>2</sup> 之间可获得耐蚀性较好陶瓷膜.

微弧氧化是一个击穿、熔融、氧化、凝固、再击穿的反复在陶瓷层相对较薄弱处进行的过程,获得与基体之间以冶金方式结合的陶瓷膜<sup>[8]</sup>.镁合金微弧氧化陶瓷层的耐蚀性均与陶瓷层的致密性有关,陶瓷层致密性越好,耐蚀性越好<sup>[9]</sup>.所以制备出比较致密的陶瓷膜是保证耐蚀性的一个必要条件.分析表明,棕黄色、棕色的膜层在相对较高的能量参数下,生

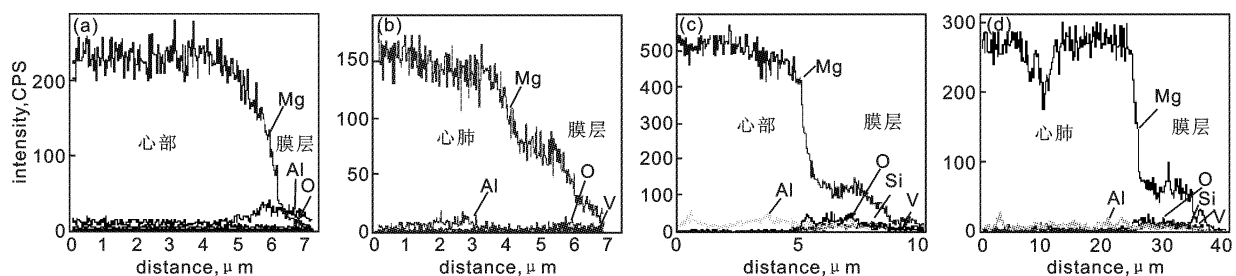


Fig. 1 EDS analysis of ceramic films prepared by different voltage. (a) 250 V, (b) 300 V, (c) 350 V, (d) 400 V

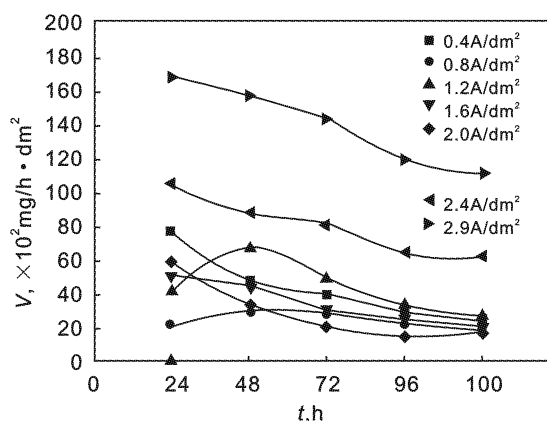


Fig. 2 Corrosion resistance curve of films prepared by different voltage

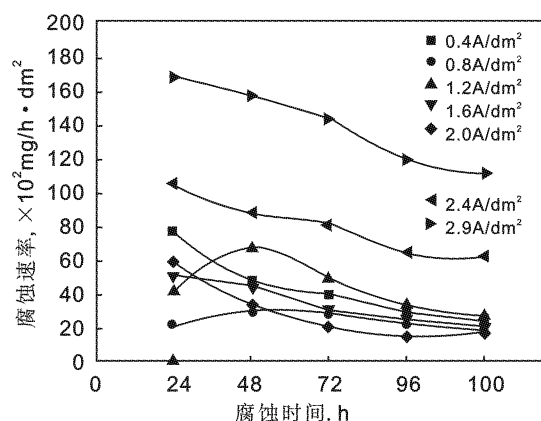


Fig. 3 Corrosion resistance curve of films prepared by different voltage

成氧化膜陶瓷膜相对致密(图 4b),故耐蚀性佳;电压低于 300 V、电流密度低于  $0.8 \text{ A/dm}^2$  的低能量下进行微弧氧化获得浅白色膜层,由于击穿膜层能量小,膜层生长缓慢,膜薄且局部成膜差,耐蚀性差(图 4a);在电压高于 450 V、电流密度高于  $2.8 \text{ A/dm}^2$  气孔、缺陷也增多(图 4c),而表面疏松层上的气孔、缺陷为腐蚀介质的侵蚀提供了通道,导致腐蚀速度加剧,表现出耐蚀性较差。通过本次实验获得了耐蚀性最佳的深色陶瓷膜,为镁合金微弧氧化广泛应用奠定了基础。

### 3 结论

1. 在  $\text{N}_1 - \text{N}_2 - \text{C} - \text{N}_3$  溶液中可获棕色系列深色陶瓷膜。随电压、电流密度的升高,膜层色度从浅色体系向深色体系递变。电压在 350 V ~ 450 V、电流密度在  $1.2 \text{ A/dm}^2 \sim 2.4 \text{ A/dm}^2$  制备的泽色陶瓷色度均匀、光滑。

2. 在恒压方式下,电压为 350 V ~ 450 V 制备的陶瓷膜耐蚀性较好。400 V 制备的棕色陶膜耐蚀性最好;300 V 制备的浅黄色陶瓷膜耐蚀性最差。

3. 在恒流方式下,电流密度控制在  $0.8 \text{ A/dm}^2 \sim 2.0 \text{ A/dm}^2$  耐蚀性较好。 $0.8 \text{ A/dm}^2$  制备棕黄色陶瓷的耐蚀性最佳; $2.8 \text{ A/dm}^2$  制备的棕黑色陶瓷膜耐蚀性最差。

### 参考文献:

- [1] 刘元刚,张巍,李久青,等. 镁合金微弧氧化膜结构及耐蚀性的初步研究[J]. 材料保护,2004. 37(1):17.
- [2] 李建中,邵忠财,田彦文,等. 不同含磷电解液在微弧氧化过程中的作用[J]. 中国腐蚀与防学报,2004. 24(4):222.
- [3] 刘文亮. 铝合金在不同溶液中微弧氧化膜层的性能研究[J]. 电镀与精饰,1999. 21(4):9.
- [4] 阎凤英,石玉龙,周旋. 微弧氧化电解液配方改良的初步研究[J]. 电镀与涂饰,2003. 2(1):5. [5] 姜兆华,辛世刚,王福平,等.  $(\text{NaPO}_3)_6 - \text{NaAlO}_2$  体系铝合金微等离子体氧化研究[J]. 材料工程,2000. 7:40.

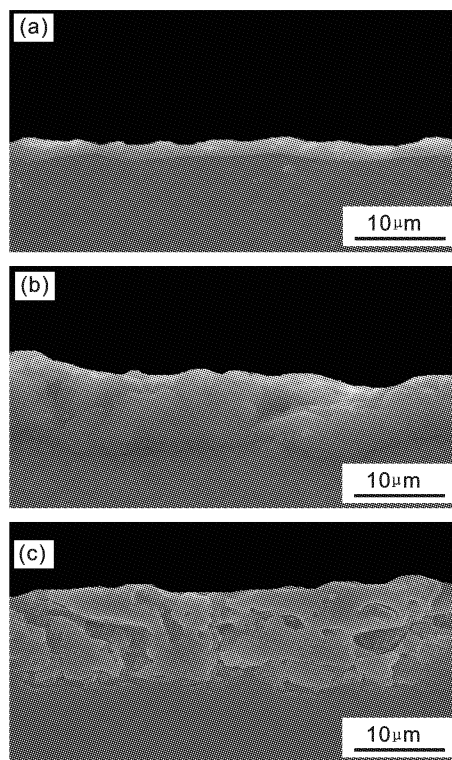


Fig. 4 Cross-sectional morphology of ceramic coating prepared under voltage (a) 250 V, (b) 400 V, (c) 500 V

- [6] 张欣宇,方明,吕江川,等. 电解液参数对铝合金微弧氧化的影响[J]. 材料保护. 2002. 8(35):39.
- [7] 薛文彬,邓志威,来永春,等. 有色金属表面微弧氧化技术评述[J]. 金属热处理,2000(1):1.
- [8] 李均明,蒋百灵,井晓天,等. 溶液电导率对 LY12 铝合金微弧氧化陶瓷层的生长速度和致密度的影响[J]. 材料热处理学报,2003. 24(1):63.
- [9] 蒋百灵,夏天,雷念民,等. 镁合金微弧氧化陶瓷层的绝缘强度及耐蚀性的研究[J]. 材料热处理学报,2005. 26(2):82.