

电参数对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层微观结构及耐蚀性的影响

马颖^{1,2}, 詹华¹, 马跃洲¹, 吕维玲¹, 冯君艳¹, 高唯²

- (1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050;
2. Faculty of Engineering, The University of Auckland, Auckland 1142, New Zealand)

摘要: 研究硅酸盐体系中电压、频率和占空比等电参数对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层的厚度、表面形貌、相组成及耐蚀性的影响, 并对膜层的表面孔隙率及表面孔径进行定量分析。结果表明: 电压对膜层微观结构及耐蚀性能的影响起主导作用, 频率的影响次之, 占空比的影响较小; 随电压升高, 膜层厚度、表面孔隙率及耐蚀性均增大; 频率与占空比对膜层厚度的影响不大, 但对表面孔隙率和耐蚀性有一定的影响; 频率为 800 Hz、占空比为 15% 时, 膜层耐蚀性较好, 此时所得膜层的表面孔隙率较小, 分别约为 8% 和 10%, 膜层表面上孔径在 1~3 μm 的微孔比例都大于 60%; 膜层表面孔径和孔隙率的定量评价与膜层形貌分析相结合可为膜层耐蚀性的分析提供有力依据。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 电参数; 孔径; 孔隙率; 耐蚀性

中图分类号: TG174

文献标志码: A

Effects of electrical parameters on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on AZ91D magnesium alloys

MA Ying^{1,2}, ZHAN Hua¹, MA Yue-zhou¹, LÜ Wei-ling¹, FENG Jun-yan¹, GAO Wei²

- (1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Faculty of Engineering, The University of Auckland, Auckland 1142, New Zealand)

Abstract: The effects of electrical parameters, such as voltage, frequency and duty ratio on the thickness, surface morphology, phase composition and corrosion resistance of the micro-arc oxidation (MAO) coatings treated with silicate aqueous solution on the AZ91D magnesium alloys were studied. The surface porosity and surface pore size of the MAO coatings were measured. The results show that the voltage demonstrates a main influence on the microstructure and corrosion resistance of coatings, and the following is the frequency while the duty ratio plays a weak role. The thickness, surface porosity and corrosion resistance of coatings increase accordingly with enhancing voltage, but the frequency and duty ratio have certain influence on the surface porosity and corrosion resistance of coatings while it is not the case for the coating thickness. The coatings present the best corrosion resistance when the frequency is 800Hz and duty ratio is 15%, their surface porosity are about 8% and 10%, respectively, and the percentage of pore size ranging in 1–3 μm reaches more than 60%. Combining the quantitative analysis of the surface porosity and pore size with the observation of surface morphology of coatings provide useful basis for the research of the corrosion resistance of coatings.

Key words: magnesium alloys; micro-arc oxidation; electrical parameters; pore size; porosity; corrosion resistance

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613700); 教育部春晖计划资助项目(Z2006-1-62002); 甘肃省科技重大专项基金资助项目(0702GKDA024)

收稿日期: 2009-10-12; 修订日期: 2010-03-22

通信作者: 马颖, 教授, 博士; 电话: 0931-2758069; E-mail: mayingcn2008@163.com

镁合金是最轻的金属结构材料,具有良好的减震性、强电磁屏蔽性、尺寸稳定性和易于回收利用等优点,但由于其自身的氧化膜疏松多孔而无自保护功能,因此必须对其进行适当的表面防腐处理后才能使用^[1-3]。近年来,兴起的微弧氧化技术使用的电解液无污染,所生成膜层与基体的结合力强,且陶瓷质膜层使镁合金的耐磨损、耐腐蚀、抗热冲击及绝缘性能都得到很大改善,在众多领域都有广泛的应用前景^[4-7]。

镁合金微弧氧化膜层的耐蚀性是倍受各研究者关注的膜层性能之一。微弧氧化膜层的耐蚀性与膜层厚度、成分和微观结构密切相关,其中膜层的微观结构又包含膜层的表面形貌、孔径和孔隙率等。当膜层中微孔的孔径尺寸较大、孔隙数目较多时,外部腐蚀介质会更容易渗入膜层,势必导致膜层耐蚀性的下降,即微孔细小均匀时,膜层会有相对较好的耐蚀性^[8-10]。而整个膜层中表面孔径大小和孔隙多少起决定作用,因为腐蚀介质需先通过膜层表面后才能进入膜层内部,故应重点考虑膜层的表面孔径和孔隙率。

近年来,国内外学者在电参数对镁合金微弧氧化膜层微观结构和性能的影响方面进行了较为深入的研究,并取得一定的成果^[8-14],但对电参数变化所带来影响的报道并非呈一致性的说法,且对微观结构的研究多是进行表面形貌的定性分析,而关于孔径和孔隙率的定量分析报道较少,若能将膜层的表面孔径和孔隙率进行量化表征,可为膜层耐蚀性的分析提供更有力的证据。因此,本文作者选择自行研制的新型微弧氧化设备上的主要电参数,即电压、频率和占空比等为自变量,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。

1 实验

实验材料为 AZ91D 镁合金,其名义化学成分(质量分数)如下:Al 8.3%~9.7%,Zn 0.35%~1.00%,Mn 0.15%~0.50%,Si 0.1%,Cu 0.03%,Ni 0.002%,Fe 0.005%,其他杂质 0.02%,余量为 Mg。试样尺寸为直径 28 mm×10 mm。实验采用自行研制的程控微弧氧化双极性脉冲电源,微弧氧化实验在已优化的硅酸盐体系中进行^[15],电解液温度控制在 20~40℃。具体的实验方案如下:1) 当氧化时间为 20 min、频率为 700 Hz 和占空比为 20%时,在恒压模式下电压分别为 250、300、350 和 400 V 时进行微弧氧化;2) 在氧化时间为 30 min 和占空比为 20%时,频率分别为 500、

600、700、800、900 和 1 000 Hz 的条件下进行微弧氧化;3) 在氧化时间为 30 min 和频率为 700 Hz 时、占空比分别为 10%、15%、20%、25%和 35%的条件下进行微弧氧化。

参照 HB5061—77 点滴腐蚀法检测微弧氧化所得膜层的耐蚀性,但本研究中使用的腐蚀液的硝酸含量加倍。检测方法为在试样表面选定区域用滴定管滴下两滴腐蚀液(如腐蚀液在 5 min 之内没有变化,则再补加一滴腐蚀液),记录腐蚀液变色的时间(认为此时膜层已开始腐蚀)。

用 TT260 数字式覆层测厚仪测量微弧氧化膜层厚度;JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜观察镁合金样品表面形貌;用日本理光 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪(Cu K_α)分析试样表面的相组成,扫描速度为 0.02(°)/s;用 Image J 通用图像分析软件计算膜层的表面孔隙率及表面孔径分布。

2 结果与分析

2.1 电参数对微弧氧化膜层厚度的影响

图 1 所示为微弧氧化膜层厚度与电参数的关系。从图 1 可以看到:在相同的微弧氧化时间下,电压升高时微弧氧化膜层厚度呈现出较大幅度单调增加的变化趋势,可见电压对微弧氧化过程具有极大的影响;整体上看,微弧氧化膜层的厚度随着电压的升高而增加,电压越高,膜层的平均生长速率越大;当电压较低时,能量输入较小,金属表面氧化效率较低,膜层厚度较小;同时由于氧化效率低、热析出少、温度较低,发生不均匀的氧化,进一步影响膜层的生长;当电压升高时,能量输入增大,使得金属表面的氧化效率迅速提高,膜层厚度较大。

镁合金微弧氧化膜层厚度随着频率和占空比的增加变化不大,膜层厚度前者分布在 19~21 μm 之间,后者分布在 20~22 μm 之间。由于在此微弧氧化过程中,输入的能量相差不大,电场的驱动力近似相同,膜层的生长速度也相差不大,最终膜层的厚度变化不大,均在 21 μm 附近微小波动。

2.2 电参数对微弧氧化膜层表面形貌的影响

微弧氧化膜层表面是由微小的类似于“火山堆”状的物质相互结合而成。每个小“火山堆”中心都有一个孔,它是溶液与基体反应的通道,同时也是微弧放电时熔融态氧化物喷发出的通道^[10]。

图 2 所示为不同电参数下微弧氧化膜层的表面形

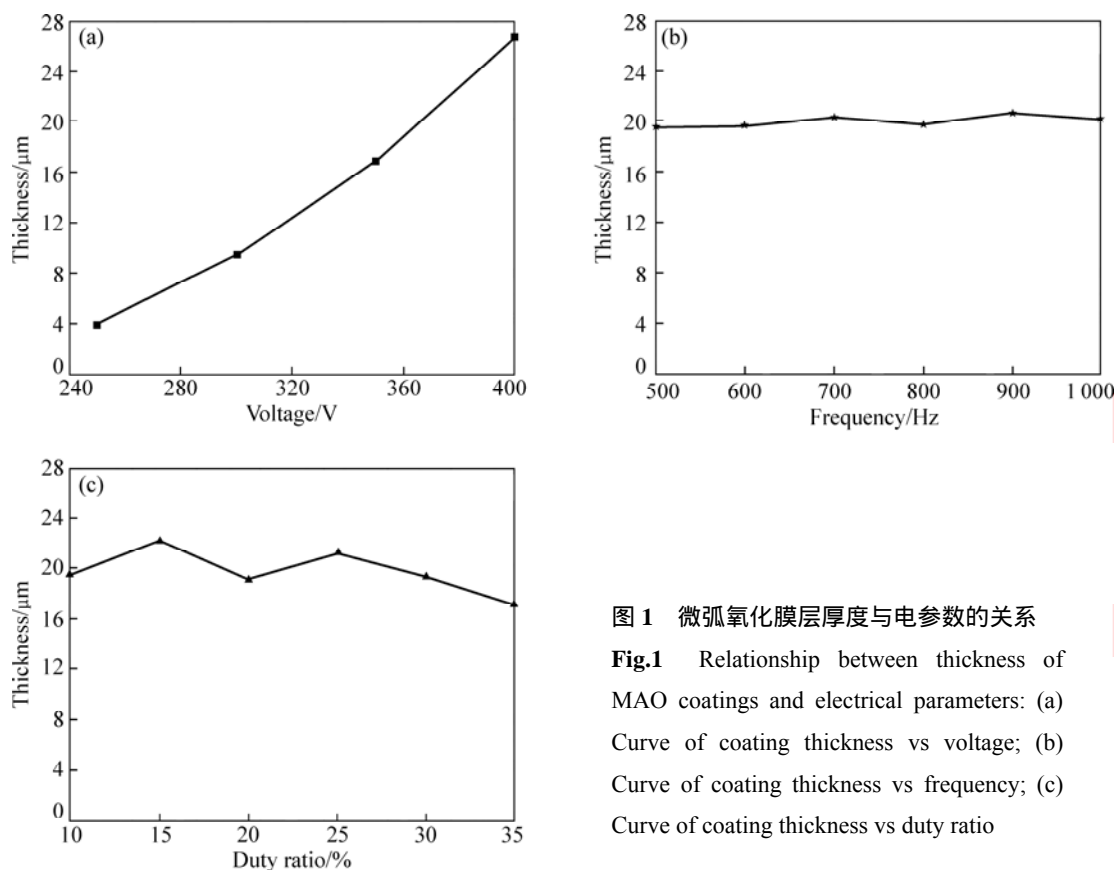


图 1 微弧氧化膜层厚度与电参数的关系
Fig.1 Relationship between thickness of MAO coatings and electrical parameters: (a) Curve of coating thickness vs voltage; (b) Curve of coating thickness vs frequency; (c) Curve of coating thickness vs duty ratio

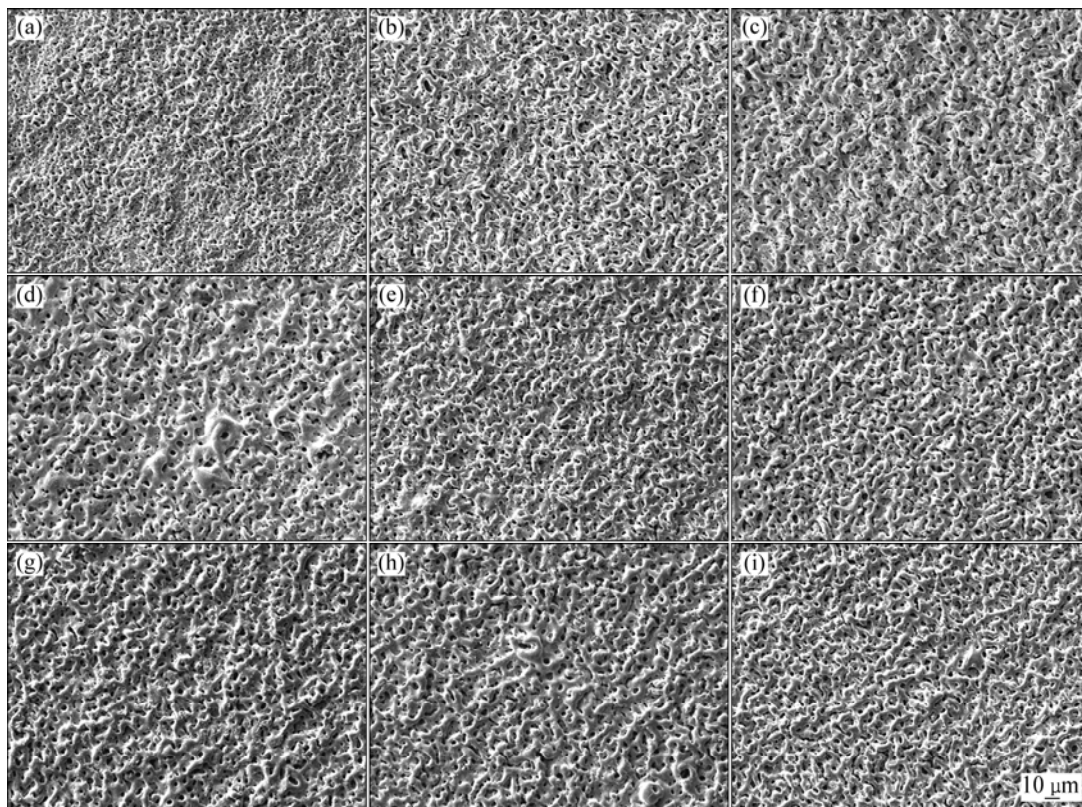


图 2 不同电参数下微弧氧化膜层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of coatings under different electrical parameters: (a) 300 V; (b) 350 V; (c) 400 V; (d) 600 Hz; (e) 800 Hz; (f) 1000 Hz; (g) Duty ratio of 15%; (h) Duty ratio of 25%; (i) Duty ratio of 35%

貌。从图2可以看到,随着微弧氧化电压的升高,膜层表面的微孔孔径增加,孔隙数目减少,膜层表面熔融物颗粒变大,粗糙程度增加。在微弧氧化过程中,升高微弧氧化的电压,即提高了电场强度,从而使微弧氧化反应过程的驱动力增加。能量的增大使得放电通道冷却凝固后留下的微孔孔径增大。微区击穿熔融时,所形成的熔池体积增大,熔融物增多,喷出后所形成的熔融颗粒也较大。另外,在膜层相对薄弱区域,产生连续的放电或多个放电通道合并成一个大通道也使微孔的孔径增大,因此,在高电压下形成的微弧氧化膜层微孔孔径较大。

频率为600Hz时,膜层表面较为粗糙,表面孔径较大,周围的熔融物颗粒较大;频率为800Hz和1000Hz时,膜层表面较为平整,表面质量较好。增大频率,单位时间脉冲震荡的次数增加,单位时间发生击穿区域的数量增多,单脉冲能量也就越小,发生一次击穿时,能量也就减小,因此,膜层表面放电微孔孔径较小。

占空比是指在一个脉冲周期内电流的导通时间与整个周期的比值,即 $\Phi = \Delta t / T$ (Φ 为占空比, T 为一个脉冲周期, Δt 为一个脉冲周期中电源导通时间)。在导通时间内,气体被击穿产生微弧,微弧氧化反应开始进行;在断开时间内,微弧熄灭,微弧氧化反应终止,形成的熔融物凝固。改变占空比的大小也就是调整微弧氧化过程中导通与断开时间。占空比小,表明一个脉冲周期内导通时间短而断开时间长。由图2看出,在占空比为25%时,膜层较为粗糙,微孔孔径较大,微孔周围熔融物含量较多。占空比为15%时,膜层表面较为平整,微孔孔径较小,膜层的表面质量最好。占空比的增大会使得单脉冲放电能量加大,使膜层局部发生强烈放电,在放电区,膜层的熔融量增大,熔融物在快速凝固时形成较大气孔,由此导致的大孔径对提高膜层的耐蚀性不利。

2.3 电参数对微弧氧化膜层表面孔隙率和表面孔径的影响

图3和4所示分别为微弧氧化膜层表面孔隙率和表面孔径与电参数的关系。从图3(a)可以看出:随着电压的升高,微弧氧化膜层的表面孔隙率从8%增大到15%。因为电压增大时,单个弧光的电流密度增大,则微区中心等离子体流增多,使得膜层表面的微孔孔径增大,表面孔隙总数目减少,膜层孔隙率增大。从图4(a)和(b)可以看出:随着电压的增加,孔径在1~2 μm 的孔数比例从60%骤减到43%,但各电压下孔径小于3 μm 的比例均超过60%,当电压为300V时,

可高达75%;大于10 μm 的孔隙数目虽然差距不大,但所占比例却随电压的升高成倍增长。

从图3(b)和图4(c),(d)随着频率的增大,膜层的表面孔隙率总体呈下降趋势,在800Hz时,表面孔隙率出现最小值约8%。频率较低时,孔隙的总数目较大,大孔的数目也较多,所以膜层的表面孔隙率较大;

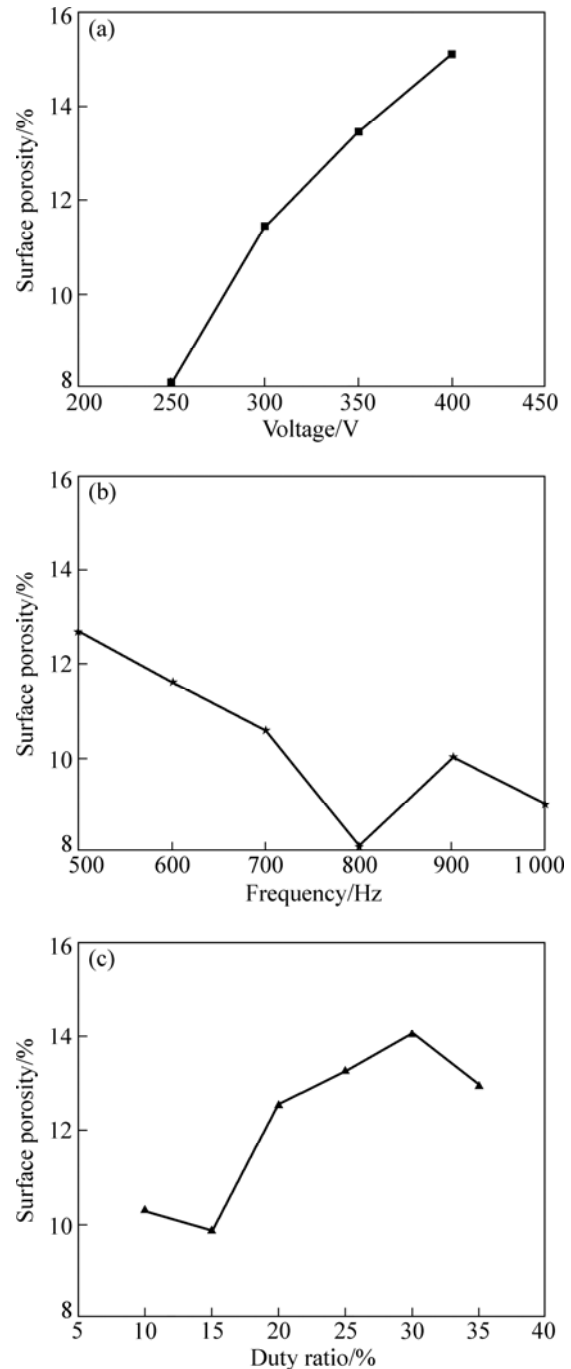


图3 微弧氧化膜层表面孔隙率与电参数的关系

Fig.3 Relationship between surface porosity of coatings and electrical parameters: (a) Curve of surface porosity vs voltage; (b) Curve of surface porosity vs frequency; (c) Curve of surface porosity vs duty ratio

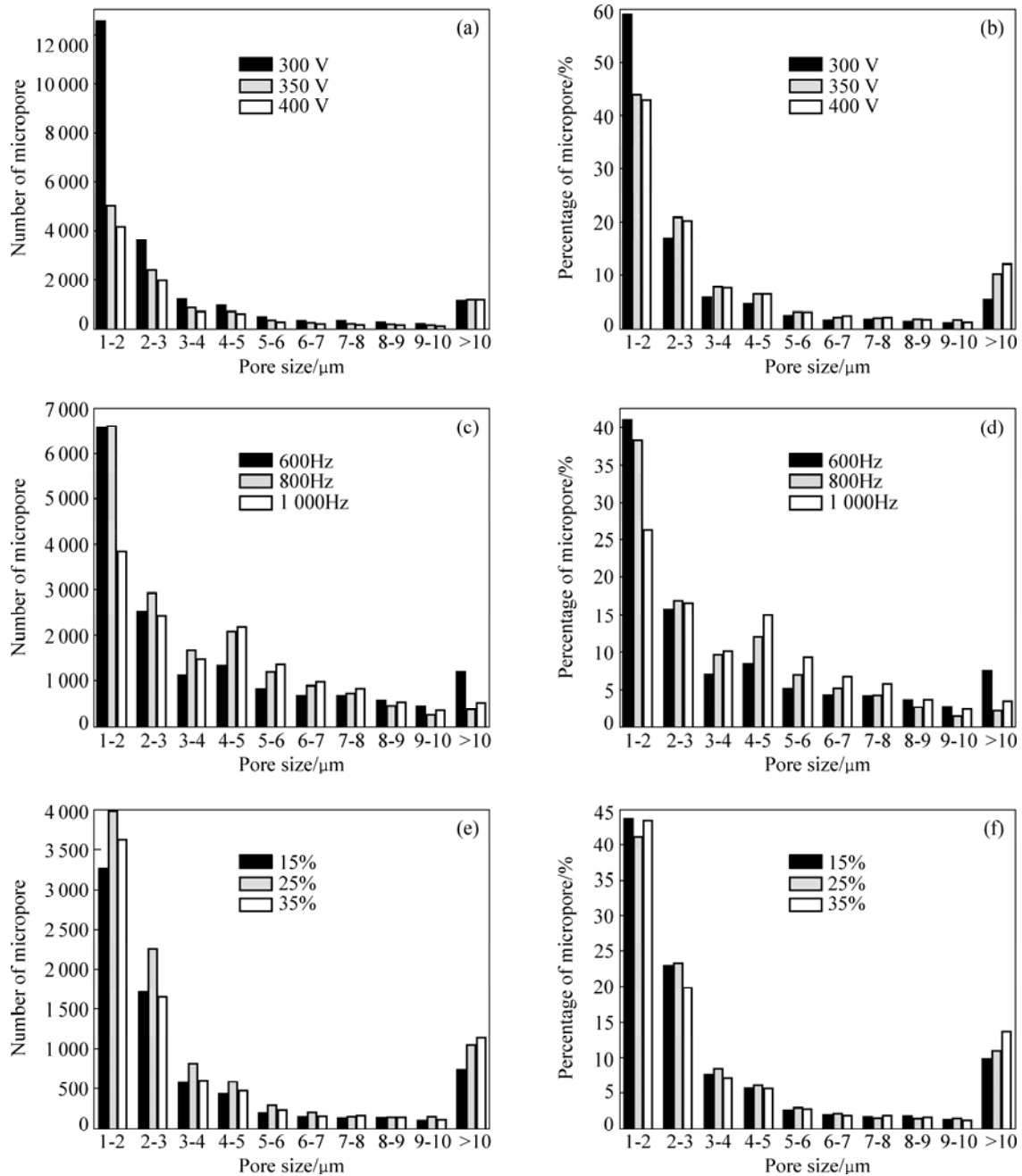


图 4 微弧氧化膜层表面孔径与电参数的关系

Fig.4 Relationship between pore size of coatings and electrical parameters: (a), (b) Voltage; (c), (d) Frequency; (e), (f) Duty ratio

当频率增大到 800 Hz 时, 虽然孔隙总数目较多, 但是大孔隙数目较少, 大于 10 μm 的孔数比例比 600 Hz 的降低约 3.4 倍, 所以获得最小的表面孔隙率; 当频率进一步增大时, 虽然孔隙总数目较少, 但整体显示孔径较大, 则表面孔隙率随之增大。频率为 600 Hz 和 800 Hz 时, 膜层中孔径小于 3 μm 的孔数比例都大于 55%, 而频率为 1000 Hz 时, 减小至约 42%。

从图 3(c)和图 4(e), (f)可以看出: 随着占空比的增大, 膜层的表面孔隙率总体呈增大的趋势, 在占空比为 15%时, 表面孔隙率获得最小值约 10%, 此时,

膜层表面上孔径在 1~3 μm 的孔数份额较高, 约 65% 左右, 大于 10 μm 的大孔隙数目较少, 且孔数比例也较高占空比时的少, 所以膜层的表面孔隙率较小; 当占空比增大时, 孔的总数目及其大孔的数目都增大, 则表面孔隙率也随之相应增大了。

2.4 电参数对膜层耐蚀性的影响

分别对电压 400 V, 频率 800 Hz 和占空比 15% 的 3 个试样进行 X 射线衍射分析, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出: 微弧氧化膜层中主要包括 MgF₂、

$Mg_7F_2(SiO_4)_3$ 、 Mg_2SiO_4 和 MgO 各相。有研究认为^[6]，微弧氧化时，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氧原子迅速结合，生成 MgO 并沉积。 MgF_2 、 $Mg_7F_2(SiO_4)_3$ 和 Mg_2SiO_4 的生成是由电解液成分在镁合金表面的电化学沉积所致。这些物质的存在，对提高微弧氧化膜层的耐蚀性具有重要意义。

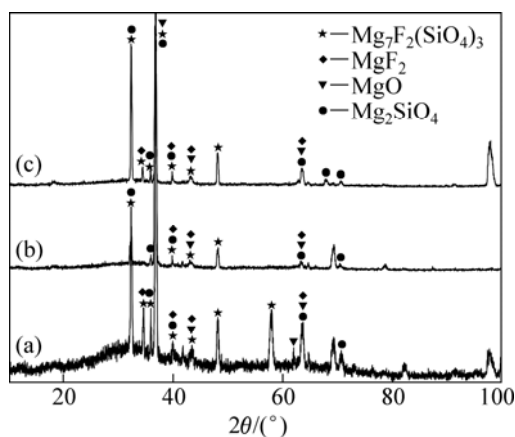


图 5 不同电参数下微弧氧化膜层的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of coatings under different electrical parameters: (a) Voltage of 400 V; (b) Frequency of 800 Hz; (c) Duty rate of 15%

图 6 所示为微弧氧化膜层耐蚀性与电参数的关系。从图 6(a)可以看到，微弧氧化膜层的耐蚀性随着电压的升高而单调增大。当电压为 250 V 时，尽管此时小尺度的微孔很多，膜层的表面孔隙率很低，但由于低电压小能量条件下微弧氧化反应形成的膜层比较薄，因此耐蚀性很差；当电压升高到 400 V 时，膜层的耐蚀性是电压为 300 V 时的 10 倍，因为这时膜层较厚，故其中沉积的耐腐蚀物质增多，则耐蚀性大幅度提高。微弧氧化膜层的耐蚀性随着频率和占空比的增加，且变化幅度较小(见图 6(b), (c))，且频率为 800 Hz 和占空比为 15% 时，膜层的耐蚀性稍好。由上述分析可知，微弧氧化处理时间相同时，膜层的厚度相近，则膜层中所含耐腐蚀物质数量相近，所以耐蚀性的差别主要是由膜层微观结构的差异引起的。与其它频率和占空比条件下的相比，频率为 800 Hz 和占空比为 15% 时，膜层表面质量较好，膜层表面孔隙率均较低，大孔隙数目均是最少的，所以呈现出膜层的耐蚀性较好。另外，比较图 6(b)和 6(c)中频率与占空比对膜层耐蚀性变化幅度的影响可知，频率变化带来的影响还显著一些。这主要是由于频率变化引起的孔的总数目

及孔数比例的变化幅度要明显高于占空比变化带来的。

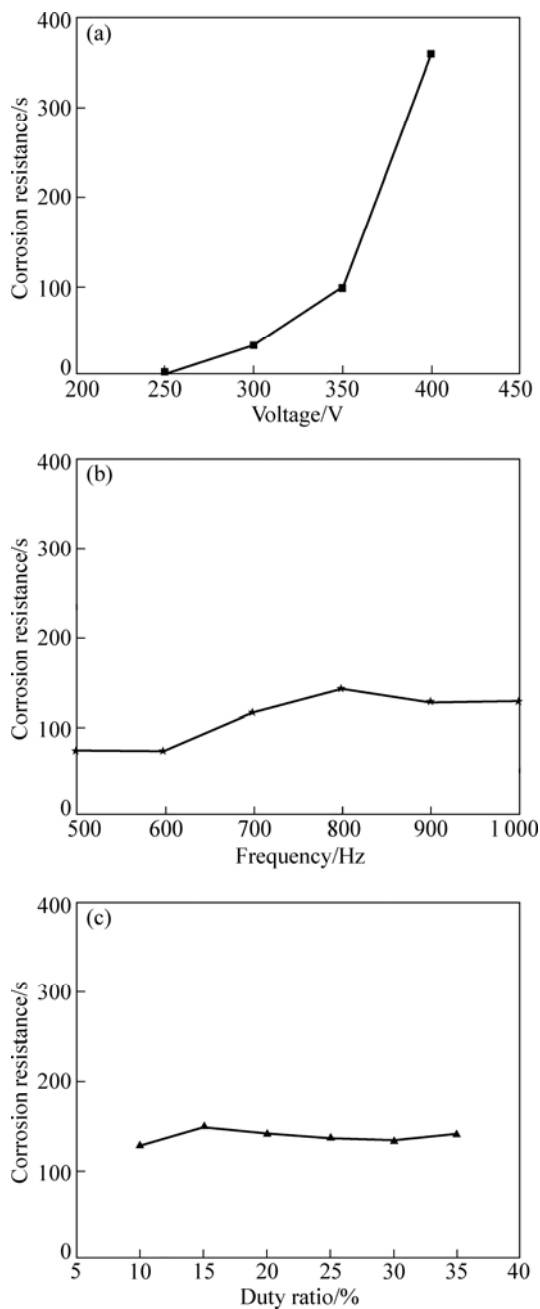


图 6 微弧氧化膜层耐蚀性与电参数的关系

Fig.6 Relationship between corrosion resistance of coatings and electrical parameters

3 结论

1) 微弧氧化膜层的厚度随电压的升高而增大，频率和占空比变化对膜层厚度的影响不大。膜层表面孔隙率随着电压的升高而单调增大，随着频率的增大总体呈下降趋势，在 800 Hz 时，表面孔隙率出现最小值，

约为8%,而随占空比的提高总体显现出增大的趋势;在占空比为15%时,表面孔隙率出现最小值,约为10%。膜层表面孔径在1~3 μm的孔数比例在60%以上。频率为800Hz和占空比为15%时,孔径大于10 μm的孔数分别为2%和9%。

2) 微弧氧化膜层的耐蚀性随电压的升高而增强,频率为800Hz和占空比为15%时,得到的膜层的耐蚀性较好。膜层主要由MgF₂、Mg₇F₂(SiO₄)₃、Mg₂SiO₄和MgO相组成。

3) 电参数中电压对微弧氧化膜层微观结构及耐蚀性的影响起主导作用,频率的次之,占空比的影响较小。

4) 微弧氧化膜表面孔径和孔隙率的定量评价与膜层形貌分析相结合,可为膜层耐蚀性的分析提供有力依据。

REFERENCES

- [1] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, MATTHEWS A, DOWEY S J. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surface and Technology, 1999, 122: 73-93.
- [2] MORDIKE B L, EBERT T. Magnesium properties-applications-potential[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 302(1): 37-45.
- [3] GRAY J E, LUAN B. Protective coatings on magnesium and its alloys-A critical review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336(1/2): 88-113.
- [4] XUE W B, WANG C, TIAN H. Corrosion behaviors and galvanic studies of microarc oxidation films on Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201: 8695-8701.
- [5] CURRAN J A, CLYNE T W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 199: 168-176.
- [6] 蒋百灵, 张淑芬, 吴国建, 雷廷权. 镁合金微弧氧化陶瓷层纤维缺陷与相组成及耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 454-457.
JIANG Bai-ling, ZHANG Shu-fen, WU Guo-jian, LEI Ting-quan. Micro-flaw 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.
- [7] 郝建民, 陈宏, 张荣军, 蒋百灵. 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, JIANG Bai-ling. Corrosion resistance of magnesium alloys micro-arc oxidation ceramic coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 988-991.
- [8] 姚美意, 周邦新, 王均安. 电压对镁合金微弧氧化膜组织及耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2005, 36(6): 7-10.
YAO Mei-yi, ZHOU Bang-xin, WANG Jun-an. Effect of working voltage on microstructure and corrosion resistance of micro-Arc oxidization coating on MB5 magnesium alloy[J]. Materials Protection, 2005, 36(6): 7-10.
- [9] 赵晴, 章志友, 陈宁. 终止电压对MB8镁合金微弧氧化耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2007, 36(4): 4-6.
ZHAO Qing, ZHANG Zhi-you, CHEN Ning. Effect of final voltage on corrosion resistance of MB8 Mg alloys by micro-arc oxidation[J]. Surface technology, 2007, 36(4): 4-6.
- [10] 张先锋, 蒋百灵. 能量参数对镁合金微弧氧化陶瓷层耐蚀性的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(3): 141-143.
ZHANG Xian-feng, JIANG Bai-ling. Effect of energy parameters on corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(3): 141-143.
- [11] 吕维玲, 马颖, 陈体军, 徐卫军, 杨健, 郝远. 氧化时间对AZ91D镁合金微弧氧化膜性能影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8): 1385-1391.
LÜ Wei-ling, MA Ying, CHEN Ti-jun, XU Wei-jun, YANG Jian, HAO Yuan. Effects of oxidation time on microstructures and properties of micro-arc oxidation coatings on AZ91D magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1385-1391.
- [12] 吕维玲, 陈体军, 马颖, 徐卫军, 王伟, 郝远. 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.
LÜ Wei-ling, CHEN Ti-jun, MA Ying, XU Wei-jun, WANG Wei, HAO Yuan. Invariable small current density process of micro-arc oxidation of magnesium alloy AZ91D[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(9): 1590-1595.
- [13] 赵晴, 杜楠, 杨丽娜. 电参数对压铸镁合金微弧氧化的影响[J]. 材料保护, 2007, 40(8): 6-9.
ZHAO Qing, DU Nan, YANG Li-na. Effects of electrolytic parameters on the micro-arc oxidation of die-cast magnesium alloy AZ91D[J]. Materials Protection, 2007, 40(8): 6-9.
- [14] LIANG J, HU L T, HAO J C. Improvement of corrosion properties of microarc oxidation coating on magnesium alloy by optimizing current density parameters[J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 6939-6945.
- [15] 陈宏, 郝建民, 王利捷. 镁合金微弧氧化处理电压对陶瓷层的影响[J]. 表面技术, 2004, 33(3): 17-18.
CHEN Hong, HAO Jian-min, WANG Li-jie. Influences of Mg alloy micro-arc oxidization voltage on ceramic layer[J]. Surface Technology, 2004, 33(3): 17-18.
- [16] 梁永政. 镁合金表面微弧氧化工艺的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2004: 57.
LIANG Yong-zheng. Study on micro-arc of magnesium alloy surfaces[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2004: 57.

(编辑 龙怀中)