

# 镁合金微弧氧化膜的相结构研究

李 颂<sup>1</sup>, 刘耀辉<sup>2</sup>, 张继成<sup>1</sup>, 宋丽敏<sup>1</sup>

(1. 空军航空大学 航空理论系, 长春 130022; 2 吉林大学 材料科学与工程学院, 长春 130025)

**摘要:** 针对镁合金微弧氧化膜层, 对其相组成和晶粒尺寸随工艺参数的变化规律进行了定性和定量分析, 并考察了相组成对膜层耐蚀性能的影响。结果表明: 不同工艺参数条件下制备的微弧氧化膜层均由镁铝尖晶石和方镁石两相组成, 但两相的含量差别很大。当这两相含量的比值在 0.6~1.0 范围内时, 膜层的耐蚀性明显提高。不同时间内制备的膜层中  $MgAl_2O_4$  晶粒尺寸都在 40~50nm 的范围内, 随着氧化时间的增加, 晶粒尺寸呈现先减小后增大的趋势。

**关键词:** 镁合金; 微弧氧化; 相结构; 晶粒尺寸

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2008)06-0010-06

镁合金具有密度小、比强度高等一系列优点, 尤其在航空、航天、机械和 3C 产业中具有十分广阔的应用前景。但是, 抗腐蚀性能差严重制约了镁合金的进一步应用。微弧氧化技术是一种工艺简单、高效、环保的镁合金表面处理技术, 通过该技术在镁合金表面形成的陶瓷层具有耐磨、耐蚀、耐高温等许多优异性能。目前, 国内外大量文献都报道了关于镁合金微弧氧化膜层的电解液和制备工艺参数、膜层性能等方面的研究成果。但是, 由于各国的研究人员采用不同的基体材料和电解液成分, 所以镁合金微弧氧化膜层的成分差别很大, 如表 1 所示。即使电解液组分相同, 由于电源参数和氧化时间的变化, 膜层中镁铝尖晶石和氧化镁相的比例也发生很大变化, 并影响着尖晶石相晶粒尺寸发生变化, 最终使得膜层的耐蚀性能差异很大。目前, 关于这方面的研究开展得很不充分。

本研究采用优化的电解液成分, 针对不同工艺参数下制备的镁合金微弧氧化膜层的相组成进行了定性和定量的分析。对各膜层中镁铝尖晶石和氧化

镁相的相对含量进行了估算, 从而确定了膜层中这两相相对含量对提高耐蚀性能的最佳比例范围。通过计算不同氧化时间内制备的膜层中尖晶石相的晶粒尺寸, 探讨了氧化时间对微弧氧化膜层相结构的影响。这些研究对改进镁合金微弧氧化工艺, 提高膜层的耐蚀性能有着重要的指导意义。

## 1 实验方法

### 1.1 实验设备

本实验采用西安理工大学研制的 MAO-20C 型微弧氧化装置。该装置由高压脉冲电源、电解槽、搅拌系统和水冷系统等组成。该装置的电源为不对称脉冲电源, 脉冲宽度和频率可独立调节。

### 1.2 实验材料

实验处理的基体材料为压铸 AZ91 镁合金, 其化学组成如表 2 所示。试样尺寸为: 10 mm × 10 mm × 80 mm。

### 1.3 微弧氧化陶瓷膜的制备及性能测试

基体试样经前处理用铝酸钠体系电解液进行微弧氧化处理, 处理后烘干、封装备用。所用的电解液用去离子水配制, 具体操作见文献 [10]。

采用 X 射线衍射仪 (D/Max 2500PC Rigaku Japan) 分析微弧氧化膜层的相结构。XRD 衍射仪选用 Cu 靶  $K\alpha$  射线。为保证 XRD 数据的有效性, 膜层与 AZ91 基体一起进行测试。

根据标准 HB5061-77, 采用点滴腐蚀实验测试微弧氧化膜层的耐蚀性能。

收稿日期: 2008-01-24; 修订日期: 2008-03-18

基金项目: 吉林省科技厅资助项目 (20050506); 长春市科技支撑计划 (长科合 2007KZ07)

作者简介: 李颂 (1976-), 女, 博士, (E-mail) lisong@mail.jlu.edu.cn

通讯作者: 刘耀辉, 男, 教授, (E-mail) liuyaohui@tm.com.

表 1 镁基材料在不同电解液中形成的微弧氧化膜层的相组成

Table 1 Phase composition of MAO coating on magnesium substrate obtained in various electrolyte

Substrate	Electrolyte composition	Phase composition of MAO coating	Reference
SCw /AZ91	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (15 g/l) + $\text{KF}$ (8 g/l) + $\text{KOH}$ (8 g/l)	$\text{MgO}$ , $\text{MgSO}_4$ , $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ $\text{MgF}_2$ , $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	[1]
AZ91D	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ + $\text{KF}$	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , $\text{MgO}$	[2]
AZ91D	$(\text{NaPO}_3)_6$ + $\text{Na}_3\text{AlF}_6$	$\text{MgMgAl}_2\text{O}_4$ , $\text{MgO}$	[2]
AZ91D	$\text{NaAlO}_2$ (9g/l) + $\text{KF}$ (6g/l)	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , $\text{Al}_2\text{Mg}$	[3]
AM 60B	$\text{KOH}$ (1g/l) + $\text{Na}_3\text{PO}_4$ (10g/l) + $\text{NaAD}_2$ (0~8g/l)	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , $\text{MgO}$ , a little amorphous P	[4]
AZ31	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (10 g/l) + $\text{Na}_2\text{WO}_4$ + $\text{KOH}$ + $\text{Na}_2\text{EDTA}$	$\text{MgO}$ , $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , a little $\text{MgSO}_4$	[5]
AZ31B	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (6g/l) + $\text{KF}$ (2g/l) + $\text{KOH}$ (2g/l) + glycerol (10 ml/l)	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , $\text{MgO}$	[6]
AZ91, $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_3\text{3w}$ /AZ91, $\text{SC}_w$ /AZ91	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ + addition	$\text{MgO}$	[7]
AZ91D	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (5g/l) + $\text{NaOH}$ (2g/l)	$\text{MgO}$	[8]
Pure Mg	Alminates (1 M)	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	[9]

表 2 压铸 AZ91 镁合金化学成分 /w%

Table 2 Chemical compositions of magnesium alloy AZ91 w%

Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Mg
8.50~9.5	0.45~0.90	>0.15	≤0.20	≤0.08	≤0.01	Bal

## 2 结果与分析

### 2.1 不同工艺参数下制备的微弧氧化膜层相结构的定性分析

图 1~5 分别为基体 AZ91 合金及铝酸盐体系中改变溶液 pH 值、电流密度、电源频率、占空比和氧化时间的条件下制备的微弧氧化膜层的 XRD 谱线。结果表明,基体 AZ91 合金由  $\alpha\text{-Mg}$  和  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  两相组成。不同条件下制备的微弧氧化膜层均含有镁铝尖晶石和方镁石,只是随着工艺条件的改变,这两相的主要衍射峰的强度不同,表明膜层中这两相的相对含量发生了变化。将  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的衍射峰和  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的标准衍射谱相比发现,衍射峰均有偏移,表明有固溶现象发生。并且由于各种条件下生成的膜层的晶粒尺寸不同,谱线发生了不同程度的宽化。

此外,从图 1~5 中可知,各种工艺条件下制备的微弧氧化膜层的 XRD 谱线中都出现了镁及

$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  的衍射峰。这主要是由于膜层厚度小于 X 射线穿透深度而受到基体的影响。

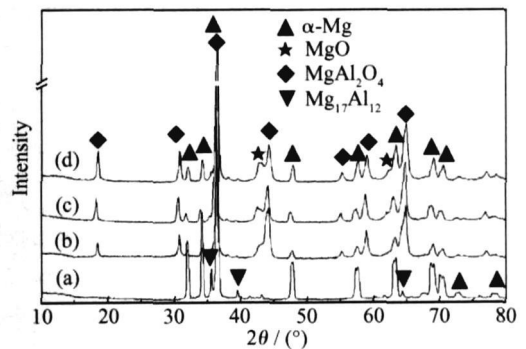


图 1 基体 AZ91 镁合金及不同 pH 值的溶液中制得的微弧氧化膜层的 XRD 分析

Fig 1 XRD spectra of the substrate AZ91 magnesium alloy and MAO coating obtained in electrolyte with different pH value (a) AZ91 substrate (b) pH = 9~10 (c) pH = 11~12 (d) pH = 13~14

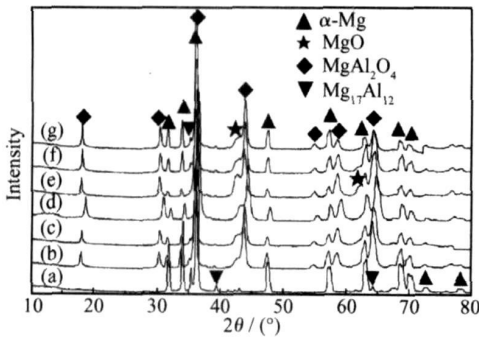


图 2 基体 AZ91 镁合金及不同电流密度下制得的微弧氧化膜层的 XRD 分析

Fig. 2 XRD spectra of the substrate AZ91magnesium alloy and MAO coating obtained under different current density (a) AZ91 substrate; (b) 2.3A/dm<sup>2</sup>; (c) 3.7A/dm<sup>2</sup>; (d) 4.7A/dm<sup>2</sup>; (e) 5.6A/dm<sup>2</sup>; (f) 7.0A/dm<sup>2</sup>; (g) 9.4A/dm<sup>2</sup>

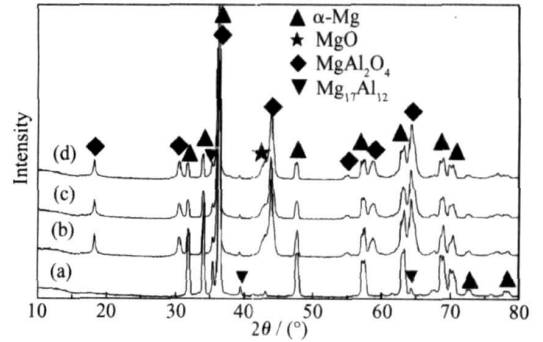


图 4 基体 AZ91 镁合金及不同占空比下制得的微弧氧化膜层的 XRD 分析

Fig. 4 XRD spectra of the substrate AZ91magnesium alloy and MAO coating obtained under different duty (a) AZ91 substrate (b) 5% (c) 10% (d) 30%

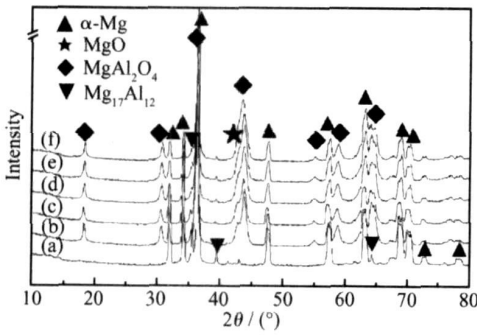


图 3 基体 AZ91 镁合金及不同频率下制得的微弧氧化膜层的 XRD 分析

Fig. 3 XRD spectra of the substrate AZ91magnesium alloy and MAO coating obtained under different main frequency (a) AZ91 substrate; (b) 200Hz; (c) 500Hz; (d) 700Hz; (e) 900Hz; (f) 1200Hz

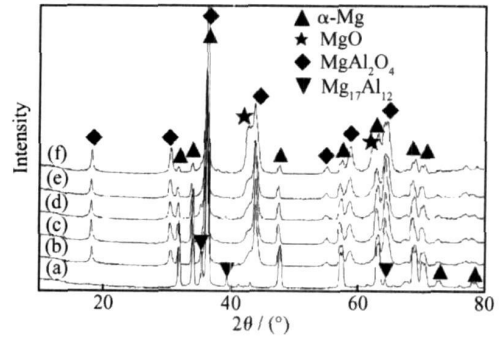


图 5 基体 AZ91 镁合金及不同氧化时间内制备的微弧氧化膜层的 XRD 分析

Fig. 5 XRD spectra of the substrate AZ91magnesium alloy and MAO coating obtained in different oxidation time (a) AZ91 substrate; (b) 10min; (c) 30min; (d) 60min; (e) 90min; (f) 120min

## 2 2 不同工艺参数下制备的微弧氧化膜层相结构的定量分析

2 2 1 膜层中 MgO 和 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相百分含量的计算  
 对不同工艺参数条件下制备的微弧氧化膜层的 XRD 谱线, 利用简化 K 值法估算微弧氧化膜层中各相所占的质量百分含量<sup>[11-13]</sup>。根据公式<sup>[14]</sup>:

$$x_j = \frac{1}{1 + \frac{K_c^j}{I_j} \sum_{j=2}^n \left( \frac{I_j}{K_c^j} \right)} \quad (1)$$

此处  $K_c^j$  代表参考强度,  $x_j$  代表 j 相的质量百分比;  $I_j$  是 j 相的最大强度。分别选择氧化镁的 (200) 衍射峰和镁铝尖晶石的 (400) 衍射峰的强度作为

计算百分含量的依据, 再计算二者含量的比值  $p$  ( $p = \frac{x_{MgO}}{x_{MgAl_2O_4}}$ )。不同工艺参数条件下制备的微弧氧化膜层的  $p$  值计算结果如表 3 所示。

由表 3 可见, 工艺参数不同, 制备的膜层的  $p$  值呈现一定的规律性变化。将上表中的  $p$  值进行排序后, 对相应膜层的耐点滴腐蚀的时间作图, 得到如图 6 所示的结果。从图中可以看出, 除  $p$  值为 1.02 时点滴时间格外长, 是由于微弧氧化时间很长, 膜层很厚, 并且膜层表面的微孔由于烧结而封闭良好, 从而对耐蚀性的影响显著外, 膜层中氧化镁相对铝酸镁相的比例和点滴腐蚀时间呈现近似二次曲线的关系。当二者的比例接近 0.9 时, 点滴时间最长, 而二者的比例过大或过小, 膜层的耐蚀性都不好。

表 3 微弧氧化膜层中相组成的定量估算结果

Table 3 Quantitative results of phase composition of

MAO coatings

Technical parameters	Value	$p$
HV value / Hz	9~ 10	0.45
	11~ 12	0.73
	13~ 14	0.87
Current density / $A \cdot dm^{-2}$	2.3	0.44
	3.7	0.45
	4.7	0.57
	5.6	0.98
	7.0	0.42
Main frequency / Hz	9.4	0.40
	200	1.21
	500	1.34
	700	1.35
	900	1.18
Duty / %	1200	1.30
	5	0.54
	10	0.50
Oxidation time / min	30	0.53
	50	1.56
	10	0.49
	30	0.42
	60	0.31
	90	0.60
	120	1.02

由于镁铝尖晶石 ( $MgAl_2O_4$ ) 是一种性能良好的陶瓷材料, 其化学性质稳定, 常温下不与酸、碱反应, 在高温下对各种熔体的侵蚀作用有较强的抵抗性。因此以镁铝尖晶石为主体相的微弧氧化膜层耐蚀性较好。O. Khaselev<sup>[9]</sup>及 Jun Liang<sup>[4]</sup> 等的研究结果均表明, 铝酸镁的存在对提高镁合金氧化膜的耐蚀性是有利的。但膜层中含有多少尖晶石才合适呢? Yueyu Ma<sup>[15]</sup> 采用 KOH-NaAlO<sub>2</sub> 电解液对 AM50 镁合金进行了微弧氧化处理, 并研究了膜层的耐蚀性。Yueyu Ma 认为大量尖晶石及少量氧化镁的存在使膜层耐蚀性提高。本文的研究结果不仅表明适量铝酸镁的存在对提高膜层耐蚀性的有利影响, 而且给出了较为适宜的氧化镁和铝酸镁的含量比, 即比值在 0.6~ 1.0 范围内膜层的耐蚀性明显提高。

### 2.2.2 膜层中 $MgAl_2O_4$ 相晶粒尺寸的计算

根据 Scherrer 公式<sup>[14]</sup>可算出各工艺条件下制备的微弧氧化膜层中  $MgAl_2O_4$  相的晶粒尺寸:

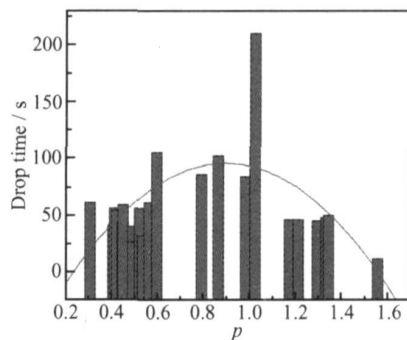


图 6 点滴时间与  $p$  值之间的关系曲线

Fig. 6 Drop time dependence of the ratio of  $MgO$  content to  $MgAl_2O_4$  content

$$D_{hkl} = K \lambda / [L(2\theta) \cos\theta] \quad (2)$$

式中:  $D_{hkl}$  为晶粒尺寸 (nm);  $K$  为晶粒的形状因子, 一般可取  $K = 0.9$ ,  $\lambda$  为衍射线的波长, 本试验采用  $CuK_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ;  $L(2\theta)$  为垂直于  $[hkl]$  晶面族方向的衍射峰的半高宽, 应是经过仪器校正及双线校正之后的半高宽;  $\theta$  为 Bragg 角, 单位为弧度。先计算出各晶面对应的晶粒尺寸, 然后取平均值, 即为该样品中  $MgAl_2O_4$  相的晶粒大小。

$$\bar{D} = \frac{\sum D_{hkl}}{n} \quad (3)$$

图 7 为不同氧化时间内制备的微弧氧化膜层中  $MgAl_2O_4$  相的晶粒尺寸。由此可知, 不同时间内制备的膜层中  $MgAl_2O_4$  相的晶粒尺寸均在 40~ 50 nm 的范围内, 且随着氧化时间的增加, 尖晶石相的晶粒尺寸呈现先减小后增大的趋势, 这是由于随着微弧放电过程的进行, 尖晶石晶粒的形核速率和长大速率两方面因素共同影响的结果。

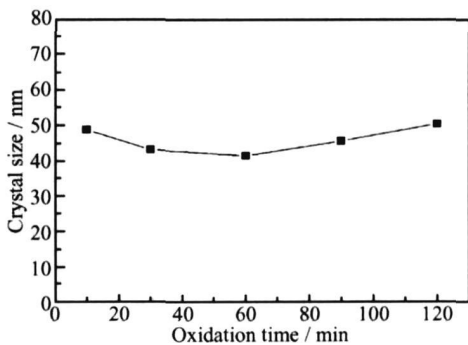


图 7 不同氧化时间内制备的微弧氧化膜层中  $MgAl_2O_4$  相的晶粒尺寸

Fig. 7 Crystal size of the  $MgAl_2O_4$  phase of MAO coatings obtained in different oxidation time

随着氧化时间的延长,虽然膜层增厚会降低冷却速率,但适当厚度的膜层对于击穿所产生的高能更量更有利,在击穿放电的瞬间产生的高温高压和强电场,能够将大量的活性氧和铝酸根离子推到放电通道里,并使熔融的基体镁氧化后与铝酸根离子的水解产物氧化铝接触,极大地增加了尖晶石的形核速率,形成的尖晶石晶粒随即被冷凝在放电通道的侧壁或膜层表面,因此得到大量更为细小的尖晶石晶粒。如果继续延长氧化时间,微弧氧化膜层会继续增厚并致密化,氧及其它离子在膜中的扩散速度明显降低,同时放电的频率显著降低,这两个方面都使得尖晶石形核速率下降。而膜层增厚也导致膜层温度的不断升高,又有利于已经形成的晶粒的烧结长大,所以长时间微弧氧化处理的膜层中尖晶石晶粒尺寸增加。

### 3 结论

(1) 微弧氧化膜层相结构的定性分析表明:不同工艺参数条件下制备的微弧氧化膜层均由镁铝尖晶石和方镁石两相组成,但工艺条件的改变,使得这两相的含量发生变化。当氧化镁和铝酸镁的含量比值在 0.6~1.0 范围内时,膜层的耐蚀性明显提高。

(2) 微弧氧化膜层相结构的定量分析表明:不同时间内制备的膜层中  $MgAl_2O_4$  晶粒尺寸都在 40~50nm 的范围内,且随着氧化时间的增加,晶粒尺寸呈现先减小后增大的趋势。

### 参考文献:

[1] WANG Y Q, ZHENG M Y, WU K. Microarc oxidation coating formed on SiCw/AZ91 magnesium matrix composite and its corrosion resistance[J]. *Materials Letters*, 2005, 59: 1727-1731

[2] CAI Q Z, WANG L S, WEI B K, *et al*. Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes[J]. *Surf & Coat Technol*, 2006, 200: 3727-3733

[3] GUO H F, AN M Z. Growth of ceramic coatings on AZ91D magnesium alloys by micro-arc oxidation in aluminate-fluoride solutions and evaluation of corrosion resistance[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 246: 229-238

[4] LIANG J, GUO B G, TIAN J *et al*. Effects of NaAD2 on structure and corrosion resistance of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in phosphate-KOH electrolyte[J]. *Surf & Coat Technol*, 2005, 199:

121-126

[5] CHEN F, ZHOU H, YAO B, *et al*. Corrosion resistance property of the ceramic coating obtained through microarc oxidation on the AZ31 magnesium alloy surfaces[J]. *Surf & Coat Technol*, 2007, 201: 4905-4908

[6] GUO H F, AN M Z, HUO H B, *et al*. Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252: 7911-7916

[7] WU K, WANG Y Q, ZHENG M Y. Effects of microarc oxidation surface treatment on the mechanical properties of Mg alloy and Mg matrix composites[J]. *Materials Science and Engineering (A)*, 2007, 447: 227-232

[8] FANYA J, PAUL K, XUA G, *et al*. Structure and mechanical properties of magnesium alloy treated by micro-arc discharge oxidation using direct current and high-frequency bipolar pulsing modes[J]. *Material Sci & Eng (A)*, 2006, 435-436: 123-126

[9] DWAN M. A global review of magnesium parts in automobile[J]. *Light Metal Age*, 1996(8): 60-67

[10] 李颂, 刘耀辉, 刘海峰, 等. AZ91压铸镁合金在六偏磷酸盐体系中微弧氧化的工艺[J]. *吉林大学学报(工学版)*, 2006(1): 46-51

[11] 王立世. 两种电解液中镁合金等离子体电解氧化过程及膜层特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2005: 42-45

[12] XUE W B, DENG Z W, LAI Y C. Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy[J]. *J. Am. Ceram. Soc*, 1998(5): 1365-1368

[13] YANG G L, Lü X Y, BA I Y Z, *et al*. The effects of current density on the phase composition and microstructure properties of micro-arc oxidation coating[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2002, 345: 196-200

[14] 刘粤惠, 刘平安. X射线衍射分析原理与应用, 化学工业出版社[M]. 北京: 2003. 19: 122-140

[15] MA Y Y. Investigation of the Electrolytic Plasma Oxidation Process for Corrosion Protection of Pure Mg and Mg Alloy AM50[D]. Ontario, Canada: University of Windsor, 2005: 111-119

[16] 李华彬, 伍登学, 林理彬.  $MgAl_2O_4$  晶体  $\gamma$  辐射效应的研究[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 1994(1): 40-45

[17] 李树棠. 金属 X 射线衍射与电子显微分析技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1980: 127-129

[18] 王维邦. 耐火材料工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994: 163-164

[19] 韩兵强, 李楠. 氧化镁含量对  $MgAl_2O_4/W$  复合材料组成和结构的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(1): 79-83

## Phase Composition of Micro-Arc Oxidation Coating on Magnesium Alloys

LI Song<sup>1</sup>, LIU Yao-hui<sup>2</sup>, ZHANG Ji-cheng<sup>1</sup>, SONG Limin<sup>1</sup>

(1. Department of Aero Theory, Aviation University of Air Force, Changchun 130022, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China)

**Abstract** Micro arc oxidation (MAO) processing is an emerging environmentally friendly and simple magnesium alloys surface technique, which has a bright future in aviation, aerospace, walking machine and 3C etc. In this paper, the quantitative estimations for the mass percent of  $MgAl_2O_4$  and  $MgO$  and the crystal size of  $MgAl_2O_4$  are achieved by the XRD results; consequently, the corresponding response of phase composition to the corrosion resistance is proposed. The results show that the corrosion resistance of the MAO coating improves significantly when the mass percent ratio of  $MgAl_2O_4$  to  $MgO$  is in the range of 0.6~1.0. The crystal size of  $MgAl_2O_4$  in the coatings obtained with different oxidation time is in the range of 40~50nm. In addition, the crystal size is decreasing and then increasing with increasing the process time.

**Key words** micro-arc oxidation; magnesium alloys; phase composition; crystal size