

La (NO₃)₃/Ce (NO₃)₃比对镁合金MAO涂层表面形貌和耐蚀性能影响

宋金鑫, 李文博, 张瑞霞, 张云龙, 李成海, 胡明, 尹东松, 王涛, 潘佳琦

引用本文:

宋金鑫, 李文博, 张瑞霞, 等. La (NO₃)₃/Ce (NO₃)₃比对镁合金MAO涂层表面形貌和耐蚀性能影响[J]. 兵器装备工程学报, 2020, 41(4): 210-214.

您可能感兴趣的其他文章

1. Er(NO₃)₃含量对钛合金微弧氧化涂层性能的影响

引用本文: 李英男, 李成海, 张云龙, 等. Er(NO₃)₃含量对钛合金微弧氧化涂层性能的影响[J]. 兵器装备工程学报, 2019, 40(5): 200-204.

2. ZM6铸造镁合金在空间飞行器主承力结构中的应用研究

引用本文: 李成祥, 李海岩, 张耀磊, 等. ZM6铸造镁合金在空间飞行器主承力结构中的应用研究[J]. 兵器装备工程学报, 2018, 39(6): 36-40.

3. 电磁轨道炮锡合金涂层电枢/轨道温度场数值仿真

引用本文: 吕庆敖, 陈建伟, 张华翔, 等. 电磁轨道炮锡合金涂层电枢/轨道温度场数值仿真[J]. 兵器装备工程学报, 2019, 40(4): 10-14.

4. 轻金属填充材料 PELE 的数值仿真研究

引用本文: 李干, 王志军, 李运禄, 等. 轻金属填充材料 PELE 的数值仿真研究[J]. 兵器装备工程学报, 2016, 37(9): 54-57.

5. Mg/Ba(NO₃)₂热分解动力学和热安全性计算

引用本文: 陈明华, 过乐驹, 曹庆国, 等. Mg/Ba(NO₃)₂热分解动力学和热安全性计算[J]. 兵器装备工程学报, 2019, 40(2): 203-207.

La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 比对镁合金 MAO 涂层表面形貌和耐蚀性能影响

宋金鑫, 李文博, 张瑞霞, 张云龙, 李成海,
胡明, 尹东松, 王涛, 潘佳琦

(佳木斯大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 佳木斯 154007)

摘要: 尝试利用微弧氧化(MAO)技术在 AZ31 镁合金表面制备陶瓷涂层, 探究微弧氧化电解液中 La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 掺杂含量对 AZ31 镁合金微弧氧化涂层润湿性能和电化学行为的影响规律。在已优化的硅酸盐电解液体系和电化学参数条件下对 AZ31 镁合金微弧氧化处理, 研究 La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 掺杂含量变化对微弧氧化涂层相组成、润湿角、表面粗糙度以及电化学性能的影响作用。在微弧氧化电解液 La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 掺杂镁合金涂层主要由 Mg、MgO、MgSiO₃ 和 MgSiO₄ 等晶相组成, 未检测到原始添加的 La 和 Ce 等氧化物相。La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 掺杂对镁合金涂层表面形貌和粗糙度影响不大, 但对润湿角影响较大。在 La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 掺杂比不同的条件下, 镁合金涂层表面粗糙度在 6 ~ 13 μm。在电解液中引入 La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 后, 镁合金涂层的极化曲线向正电位方向移动。与镁合金基体相比, 镁合金涂层的腐蚀电位增加, 腐蚀电流密度降低, 腐蚀电流降低约为一个数量级。

关键词: 镁合金; 微弧氧化涂层; 润湿; 显微硬度; 稀土硝酸盐

本文引用格式: 宋金鑫, 李文博, 张瑞霞, 等. La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 比对镁合金 MAO 涂层表面形貌和耐蚀性能影响[J]. 兵器装备工程学报, 2020, 41(04): 210-214.

Citation format: SONG Jinxin, LI Wenbo, ZHANG Ruixia, et al. Influence of La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ Doping on the Surface Morphology and Corrosion Resistance Behavior of TC4 MAO Coating[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2020, 41(04): 210-214.

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 2096-2304(2020)04-0210-05

Influence of La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ Doping on the Surface Morphology and Corrosion Resistance Behavior of TC4 MAO Coating

SONG Jinxin, LI Wenbo, ZHANG Ruixia, ZHANG Yunlong,
LI Chenghai, HU Ming, YIN Dongsong, WANG Tao, PAN Jiaqi

(Collage of Materials Science and Engineering, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China)

Abstract: In order to solve the problem of low corrosion resistance of magnesium alloy, this paper attempted to prepare ceramic coating on AZ31 magnesium alloy surface by micro-arc oxidation technology, then to investigate the influence of La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ doping content on the wettability and electrochemical behavior of AZ31 alloy micro-arc oxidation coating. Micro-arc oxidation treatment for AZ31

收稿日期: 2019-09-20; 修回日期: 2019-11-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51671096); 黑龙江省自然科学基金项目(E2015038); 黑龙江省教育厅科学研究基金项目(2016-KYYWF-0556, 2017-KYYWF-0582); 佳木斯大学科学研究基金项目(Lz2013-014, L2012007)

作者简介: 宋金鑫(1998—), 男, 主要从事金属材料设计与制造研究, E-mail: 870771788@qq.com。

通讯作者: 张云龙(1978—), 男, 博士, 副教授, 主要从事金属材料表面改性技术研究, E-mail: jmsdxzhang@126.com; 李成海(1974—), 男, 讲师, 主要从事无机非金属材料领域的研究, E-mail: lichenghai213@163.com。

magnesium alloy was treated through optimized silicate electrolyte system and electrochemical parameters. The influence of La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ doping content on phase composition, wetting angle, surface roughness and electrochemical performance of micro arc oxidation coating was researched. In the electrolyte La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ doped magnesium alloy coating was mainly composed of Mg, MgO, MgSiO₃ and MgSiO₄ crystal phases, and the original doped La and Ce oxide phases are not detected. La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ doping had little effect on the surface morphology and roughness of magnesium alloy coating, but it had a great influence on the wetting Angle. The surface roughness of magnesium alloy coating varied in the range of 6 ~ 13 μm, even if the doping amount was different. When La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ was introduced into the electrolyte, the polarization curve of the magnesium alloy coating moved towards the positive potential direction. Compared with magnesium alloy substrate, the corrosion potential of magnesium alloy coating increased and the corrosion current density decreased. The corrosion current decreased by an order of magnitude.

Key words: Magnesium alloy; Micro-arc oxidation coating; wetting; micro hardness; rare earth nitrate

镁合金具有良好的生物相容性和力学相容性,第三代医用材料的可降解性和生物活性特征以及其他金属基生物材料和可降解高分子材料所不具备的性能。因此,镁合金作为新型医用植入材料具有广泛的发展前景^[1-2]。由于镁的化学性质十分活泼,标准电极电位很低,致使镁合金的耐蚀性很差^[3];在腐蚀过程中释放出大量 OH⁻,导致周围环境的 pH 升高,同时会释放出氢气导致皮下气泡,这些都不利于骨组织和软组织伤口愈合^[4]。表面处理在异体植入方面有其独特优势,首先它可以显著的降低镁合金在体液中的腐蚀速率特别是植入初期的腐蚀速率,同时可以采用辅助措施改善材料表面的生物活性。近年来,针对植入体镁合金的腐蚀问题,科技人员开展了较为系统的改性研究工作。镁合金的表面改性技术主要包括微弧氧化^[5]、电泳^[6]、电沉积^[7]、金属镀层^[8]、化学转化^[9]、气相沉积^[10]等。近年来,关于镁合金微弧氧化的研究较为深入,重点研究不同电解液和电参数条件下镁合金微弧氧化涂层的力学、生物、电学等性质。目前镁合金在植入体材料领域已有临床应用^[11-12]。在前期基础研究中发现加入稀土盐能够改变镁合金微弧氧化涂层的孔结构和表面形貌。本文利用硅酸盐电解液体系中掺杂 La(NO₃)₃ 和 Ce(NO₃)₃ 双稀土盐,研究 La(NO₃)₃ 和 Ce(NO₃)₃ 稀土盐的掺杂含量对镁合金微弧氧化涂层性能的影响作用,重点研究其对镁合金涂层的物相组成、表面形貌、润湿角以及电化学行为的影响作用,为医用镁合金的临床应用提供实验参考。

1 材料制备与表征

试验材料 AZ31 镁合金。将镁合金锭用线切割设备切成尺寸为 20 mm × 20 mm × 3 mm 的试样,分别用 100#、800#、1500#型号的砂纸依次打磨,在丙酮中超声波清洗 20 分钟。利用双极性微弧氧化电源设备试验,以镁合金试样为阳极,不锈钢网为阴极。电解液溶液主盐为 30 g/L Na₂SiO₃, 2 g/L NaF, 4 g/L EDTA-2Na 和 4 g/L NaOH,其中 La(NO₃)₃ 和

Ce(NO₃)₃ 按比例添加。调整电解液中稀土盐 La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 的掺杂比例,La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 加入量(质量含量)分别为 0%:9%,1.5%:7.5%,3%:6%,4.5%:4.5%,6%:3%,7.5%:2.5%,9%:0%,分别命名为 S1, S2, S3, S4, S5 和 S6。微弧氧化处理时间为 20 min,频率为 500 Hz,占空比为 12%,负载电压为 300 V,电解液温度控制在 25 ± 1℃。采用 X 射线衍射仪(Bruker D8)分析镁合金微弧氧化涂层的物相组成。利用奥林巴斯显微镜观察镁合金涂层的金相组织。利用扫描电镜(FEI NANOSEM 450)观察涂层形貌。利用接触角测量仪(JC2000C)测试镁合金微弧氧化涂层的接触角。电化学实验在电化学工作站(CHI660E)上进行,采用标准三电极体系,辅助电极为铂片,参比电极由饱和甘汞电极和带毛细管的盐桥组成,研究电极为微弧氧化后的镁合金片,工作面积为 1 cm²。

2 实验结果与讨论

图 1 给出了电解液中掺杂 Er(NO₃)₃/La(NO₃)₃ 条件下镁合金微弧氧化涂层的 XRD 图谱。在不同 Er(NO₃)₃/La(NO₃)₃ 掺杂比例条件下,镁合金微弧氧化涂层主要由 Mg、MgO、MgSiO₃ 和 MgSiO₄ 等晶相组成。与原始镁合金相比,镁合金涂层表面形成了 MgO、MgSiO₃ 和 MgSiO₄ 等晶相,但 Mg 的衍射峰仍然较为明显。这说明本实验中所设计的实验参数条件下形成的微弧氧化涂层的厚度相对较薄。虽然在电解液加入了适量的 La(NO₃)₃ 和 Ce(NO₃)₃ 稀土盐,但在 XRD 图谱中没有检测到。可能原因是掺杂量过小,即便是参与了微弧氧化的反应过程,但涂层中含量过低,低于 XRD 设备的检测极限,因此无法检测到其痕迹相。

图 2 所示为 La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 掺杂电解液的 MAO 涂层金相组织照片。在添加稀土盐后微弧氧化涂层的表面形成较为致密的复合涂层,覆盖较为均匀。本实验中变化了电解液中 La(NO₃)₃ 和 Ce(NO₃)₃ 的掺杂比例,对主盐溶液的影响作用不明显,因此对该涂层表面的宏观形貌影响不大。

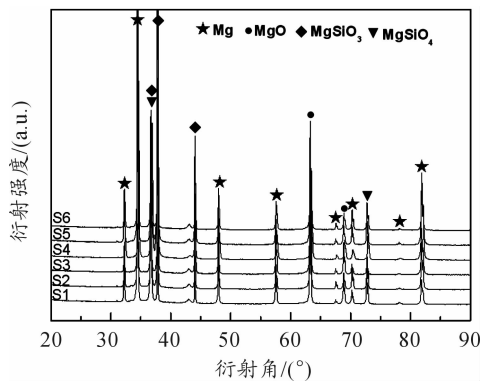


图1 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3/\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂的镁合金微弧氧化涂层的 XRD 图谱

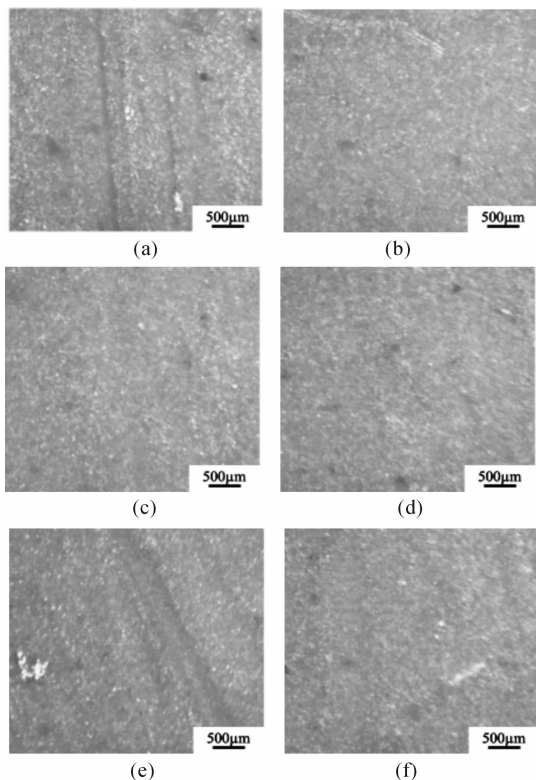


图2 基于 $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂电解液的 MAO 涂层金相组织

图3所示为电解液中不同 $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂比下镁合金微弧氧化涂层的 SEM 图像。在涂层表面所形成的微孔较为明显,分布不规则。这些孔洞不相连,直径分布都在微米或亚微米范围内,上述孔洞所形成的原因可能是由于在微弧氧化反应过程中所形成的氧气排出通道,同时该通道也是电解质溶液和铝合金基体之间发生反应的交换通道。考虑到本实验中添加的稀土盐总量保持不变, $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂比例变化对镁合金微弧氧化涂层的表面微孔尺寸和分布情况影响不大,本实验所获得镁合金微弧氧化涂层微孔通道的直径在 $0.4 \sim 2 \mu\text{m}$ 范围内。在前期研究中发现在硅酸盐体系电解液中,未添加稀土盐条件下,涂层表面

的微孔通道较为粗大,约为 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ ^[13]。而添加适量的稀土盐后,微弧氧化涂层的微孔通道直径有所降低。

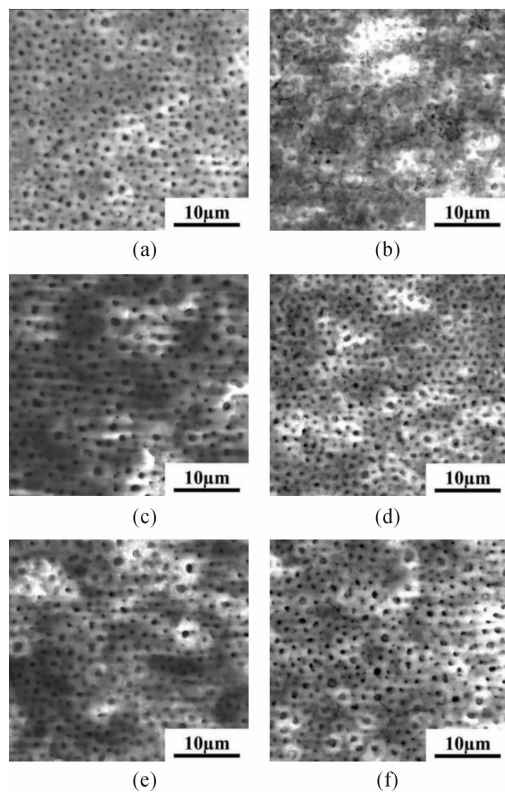


图3 $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂 MAO 涂层扫描电镜图像

图4给出了样品 S4 的面扫描图像和面能谱图。EDS 数据显示,该区域内 La 和 Ce 的质量含量为 0.13% 和 0.05%,而其原子含量则为 0.02% 和 0.03%,这说明在涂层的内部有少量的 La 和 Ce 存在。

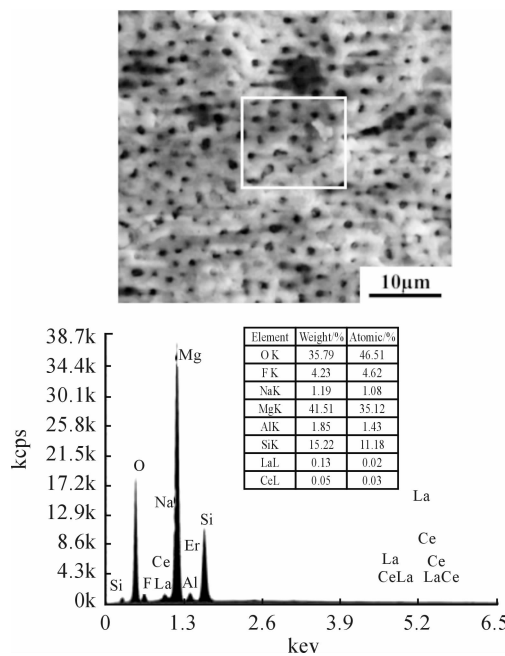


图4 样品 S4 的面扫描图像和面能谱图

图5所示为电解液中不同La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 掺杂比下镁合金微弧氧化涂层的润湿角图像。随着La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 掺杂比率增加,涂层润湿角呈现出先降低后增加的趋势。

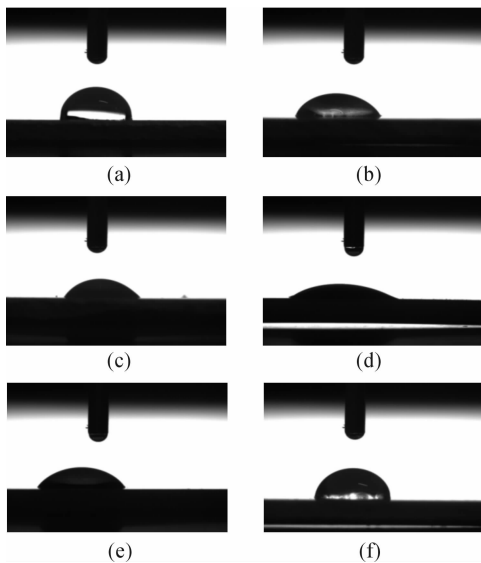


图5 电解液La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 掺杂下MAO涂层的润湿角图像

图6所示为电解液中La(NO₃)₃的掺杂含量与镁合金微弧氧化涂层润湿角的关系曲线。当La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 为0%:9%时,其润湿角为88°。随着掺杂比率增加,润湿角降低,当La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 为4.5%:4.5%时,其润湿角为34.6°。此后,随着La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 的掺杂比率增加,润湿角逐渐增加。当La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 为7.5%:1.5%时,其润湿角为84.6°。影响润湿角的因素很多,如表面分形结构、表面粗糙度、微孔分布差异、表面湿润程度等。考虑到本实验研究的最终目的是将镁合金材料改性后作为植入体,进行体内试验。因此需要考虑润湿性对生物细胞生长行为的影响。研究植入体表面的微观几何尺寸和润湿角是目前研究金属植入体和细胞组织之间表面性质的主要问题。材料表面的理化性质以及表面结构都将严重地影响细胞的黏附、铺展、生长、繁殖、化学活性以及导向生长状态等。润湿角过高,则疏水性好,细胞难以黏附和生长,但润湿角过低,亲水性过强,也不利于细胞生长。后继实验将逐步开展。

图7所示为S4样品微弧氧化涂层的三维形貌图和二维形貌图。由图可知,其表面形貌较为平缓,粗糙度变化不明显。其他实验样品的粗糙度测试表明,本实验所涉及的样品的表面粗糙度在6~13μm范围内变化。

图8所示为电解液中不同La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 掺杂比率下MAO涂层的腐蚀电位曲线。由图分析可知,在实验所涉及的La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 掺杂比例变化条件下,镁合金微弧氧化涂层的自腐蚀电位在-1 630~-1 340 mV。其中自腐蚀电位最高出现在S4样品中,即La(NO₃)₃:Ce(NO₃)₃ 为4.5%:4.5%时。腐蚀电流分析发现,此时S4样品腐蚀电

流约为 3.46×10^{-6} A,其他样品的腐蚀电流在 $2.26 \times 10^{-6} \sim 8.59 \times 10^{-6}$ A范围内,比镁合金原始材料高约一个数量级。通过添加稀土盐后,微弧氧化过程中涂层内晶粒的分布和晶间组织被调整,稀土离子起到修饰涂层晶粒边界的作用,且微孔通道的边缘形貌变得更为光滑,这都有利于提高镁合金涂层的耐腐蚀性。

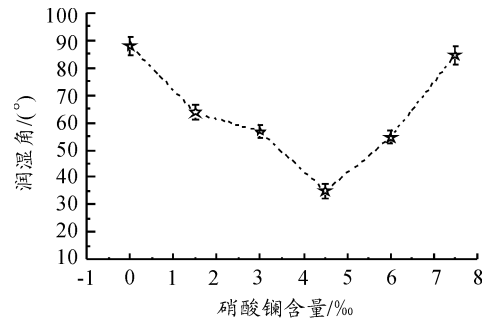


图6 La(NO₃)₃ 掺杂量与镁合金MAO涂层润湿角的关系曲线

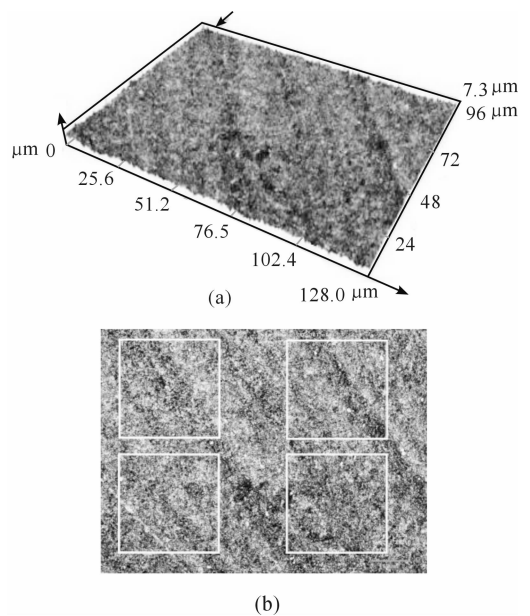


图7 S4样品涂层的三维形貌和二维形貌图

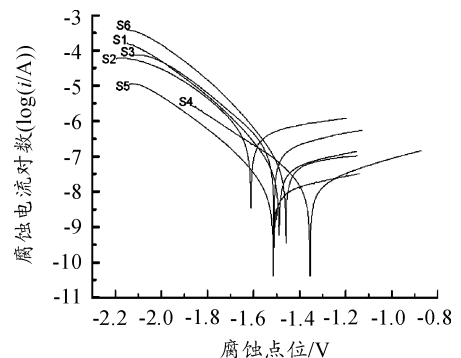


图8 电解液中不同La(NO₃)₃/Ce(NO₃)₃ 掺杂比率下MAO涂层的腐蚀电位曲线

3 结论

1) 在微弧氧化电解液 $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂情况下获得的镁合金涂层主要由 Mg 、 MgO 、 MgSiO_3 和 MgSiO_4 等晶相组成,未检测到添加 La 和 Ce 等产物的痕迹。

2) $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂对镁合金涂层对润湿角影响较大,但对表面形貌和粗糙度的影响不大。

3) 不同 $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂比下的镁合金涂层,表面粗糙度在 $6 \sim 13 \mu\text{m}$ 。与镁合金基体相比,镁合金涂层的腐蚀电位增加,腐蚀电流密度降低。

参考文献:

- [1] 曾荣昌,孔令鸿,陈君,等. 医用镁合金表面改性研究进展[J]. 中国有色金属学报,2011,21(1):35-37.
- [2] ZBERG B, UGGOWITZER P J, LOEFFLER J F. MgZnCa glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants[J]. Nature Materials,2009,8(11):887-891.
- [3] 吴国华,樊昱,翟春泉. 镁合金表面腐蚀膜的研究现状与展望[J]. 铸造,2007,56(3):223-225.
- [4] 徐丽萍,张二林,杨柯. 医用镁合金表面磷化处理及生物腐蚀性能[J]. 电镀与精饰,2012,34(6):37-38.
- [5] CHEN Jun, ZENG Rongchang, HUANG Weijiu. et al. Characterization and wear resistance of macro-arc oxidation coating on magnesium alloy AZ91 in simulated body fluids[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2008(18):361-364.
- [6] SONG Yang, ZHANG Shaoxiang, LI Jianan, et al. Electrodeposition of Ca-P coatings on biodegradable Mg alloy: In vitro biomineralization behavior [J]. Acta Biomaterialia. 2010(6):1736-1742.
- [7] SONG Y W, SHAN D Y, HAN E H. Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D magnesium alloy for bio-material application [J]. Materials Letters. 2008,62:3276-3279.
- [8] ZANG E L, XU L P, YANG K. Formation by ion plating of Ti-coating on pure Mg for biomedical applications [J]. Scripta Materialia. 2005,53(5):523-527.
- [9] YANG Jingxin, CUI Fuzhai, LEE I S, et al. Plasma surface modification of magnesium alloy for biomedical application [J]. Surface & Coatings Technology. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.07.045.
- [10] AN Lili, WANG Qiang, GENG Fang, et al. Preparation and characterization of Ca-P coating on AZ31 magnesium alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2010(20):648-654.
- [11] XIONGY, LU C, WANG C, et al. Characterization and Electrochemical Corrosion Behavior of Biological Ceramic Coatings on Magnesium Alloy by Micro-Arc Oxidation[J]. Journal of Biobased Materials & Bioenergy. DOI:10.1166/jbmb.2014.1428.
- [12] LIU X, FENG P. Progress in Surface Modification of Biodegradable Magnesium Alloys for Biomedical Application[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, DOI:10.14062/j.issn.0454-5648.2017.10.06.
- [13] ZHANG Yunlong, LI Muqin, LIAO Ping, et al. Influence of EDTA-2Na concentration on the microstructure and corrosion behaviors of Mg-Al-Y alloy [J]. Applied Mechanics and Materials Vols. 2015(727/728):201-204

科学编辑 王雷 博士(哈尔滨理工大学)
责任编辑 杨梅梅