

文章编号: 1001-3849(2009)11-0017-05

镁合金微弧氧化陶瓷膜层性能研究进展

高宁宁¹, 王亚伟², 胡会利¹

(1. 哈尔滨工业大学(威海)应用化学系, 山东威海 264209; 2. 沈阳飞机工业集团工艺研究所, 辽宁沈阳 110034)

摘要: 镁合金微弧氧化陶瓷膜具有较好的耐蚀性和机械性能。综述了镁合金微弧氧化膜耐蚀性、硬度、摩擦磨损和拉伸性能等的最新研究进展, 归纳了电解液成分和工艺参数对陶瓷膜耐蚀性和机械性能的影响。概括了镁合金微弧氧化处理技术的不足之处。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 耐蚀性; 机械性能

中图分类号: TG174.45 **文献标识码:** A

Progress on Properties Research of Microarc Oxidation Ceramic Coatings on Magnesium Alloy

GAO Ningning, WANG Yawei, HU Hui li

(1. Applied Chemistry Department of Harbin Institute of Technology at Weihai Weihai 264209 China; 2. Technological Institute of Shenyang Aircraft Corporation, Shenyang 110034 China)

Abstract Microarc oxidation ceramic coatings on magnesium alloy are of high corrosion resistance and good mechanical properties. Recent advance on the research of the ceramic coating properties such as corrosion resistance, hardness, friction, wear and tensile properties were reviewed in this article. The effects of electrolyte compositions and process parameters on the anticorrosion and mechanical properties of the coatings were summarized. The disadvantages of microarc oxidation technique for magnesium alloy were pointed out.

Keywords: magnesium alloy; microarc oxidation; corrosion resistance; mechanical property

引言

众所周知, 镁合金是实际应用中最轻的结构材料, 具有高比强度、高比刚度和高比弹性模量, 且镁资源储量丰富, 镁合金产品可回收再利用, 其应用范围日渐广泛。但是, 由于镁合金的耐蚀性和机械性能均较差, 在一定程度上限制了镁合金的应用。改进镁合金性能的最有效途径就是对其进行表面处

理, 包括电镀、化学转化膜或阳极氧化等。

近年来, 人们又开发了一种基于传统阳极氧化的新表面处理技术——微弧氧化, 将镁合金置于特殊的电解液中, 利用电化学方法, 使其表面产生微小火花放电斑点, 在热化学、等离子体和电化学的共同作用下, 在材料表面原位生长一层陶瓷质的氧化膜。由于微弧氧化技术能显著提高镁合金的耐蚀性, 并且赋予镁合金较高的硬度、抗摩擦磨损和拉伸性能,

收稿日期: 2009-04-27 修回日期: 2009-06-05

作者简介: 高宁宁(1985-)男, 河北张家口人, 哈尔滨工业大学(威海)应用化学系硕士研究生。

这就拓展了镁合金的应用范围,因而极大的吸引了众多研究者的注意力。

镁合金微弧氧化膜的性能主要受电解液组分、电参数及氧化时间等影响,其中电解液组成及其浓度直接关系到微弧氧化膜的形成和陶瓷膜的性能,工艺参数也对陶瓷膜的耐蚀性和机械性能有显著影响。本文综述了镁合金微弧氧化陶瓷膜的耐蚀性和机械性能,扼要分析了电解液组分和工艺参数对陶瓷膜耐蚀性和机械性能的影响,概括了镁合金微弧氧化处理技术的不足之处。

1 膜层耐蚀性研究进展

镁合金微弧氧化陶瓷膜由内侧紧密层和外部疏松层构成。由于疏松层存在大量微孔和微裂纹,当陶瓷膜置于腐蚀介质中时,侵蚀性液体会很快进入小孔,进而与紧密层相接触,并发生腐蚀。所以陶瓷膜的耐蚀性主要取决于紧密层的厚度和相组成。

郭洪飞等^[1]利用 AZ31B 镁合金在硅酸盐体系中制备了微弧氧化陶瓷膜,并对其进行了电化学阻抗谱(EIS)测试,测试前在开路电压下浸泡 60 min 以保证测试过程稳定。经不同浸泡时间后的电化学阻抗如图 1 所示。

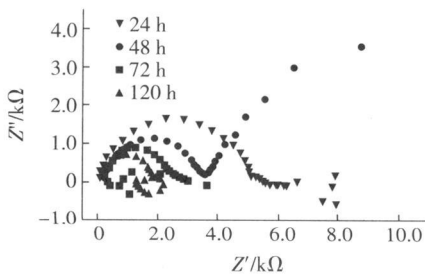


图 1 不同浸泡氧化陶瓷膜的 EIS

在腐蚀初期,电解液从疏松层小孔中渗入,紧密层优先发生腐蚀,阻抗谱仅出现高频容抗弧。接着,电解液完全渗透,多孔层与紧密层同时发生腐蚀,谱图中高频容抗弧对应紧密层发生腐蚀,低频容抗弧对应疏松层的腐蚀。最后,在紧密层与多孔层交界处(孔底)有部分 $Mg(OH)_2$ 析出,由于 $Mg(OH)_2$ 分子较大,使氧化膜的表面出现裂纹,最终导致镁合金表面产生严重点蚀和丝状腐蚀,疏松层被彻底破坏,此时,低频容抗弧消失,低频感抗弧出现。另外,该研究小组还给出了与各腐蚀阶段相对应的等效电路^[1]。

X. P. Zhang等^[2]委托中科院上海微系统和信息

研究所制备了 AZ91D 的微弧氧化膜,在 Hank's 溶液中 21 d 的浸泡试验表明,未经氧化的 AZ91D 样品的质量损失是氧化处理后的 15 倍,微弧氧化使 φ_{corr} 从 -1.5786 V 正移到 -0.4302 V, I_{corr} 从 287 A/m² 降至 0.00205 A/m²,极化电阻则从 127.53 mΩ/m² 增大到 9.0886 Ω/m²。

Weiyi Mu等^[3]在氟锆酸体系中制备了镁合金微弧氧化陶瓷膜,并采用动电位极化曲线测试了该膜层的耐蚀性。经微弧氧化处理后,氧化电压越高,试样在 3.5% NaCl 溶液中的 φ_{corr} 越正, I_{corr} 越小。与纯镁相比,经 550V 微弧氧化后陶瓷膜的 I_{corr} 降低了约两个数量级。进行阳极极化 ($-1.9 \sim -1.0$ V) 测试后,纯镁表面出现了明显的腐蚀坑,而经微弧氧化处理的样品表面则基本完好。120 h 的盐雾试验表明,经 550V 氧化后的样品腐蚀速率低于 10 mg/m² h。

工艺参数和电解液的化学成分对微弧氧化陶瓷膜的耐蚀性有很大的影响。徐桂东等^[4]认为直流脉冲电源下频率越高,连续氧化的时间越短,膜层的生长速率较慢,放电对膜层的破坏更小,所以直流脉冲电源下氧化膜的耐蚀性好于直流电源下的,高频电压氧化得到的耐蚀性好于低频的。郭洪飞等^[5]认为随着电流密度的增加,耐蚀性随着电流密度的增加先增强后降低。Guo Hua Ly等^[6]通过对比不同电流频率下得到的膜层形貌和耐蚀性后发现高频下膜层较平滑,孔径较小,耐蚀性较高。Guo Hua Ly等^[7]的研究表明太长和太短的氧化时间都不能得到耐蚀性好的陶瓷膜,只有采用最优的氧化时间才能得到高耐蚀性膜层。

Hahe Lu等^[8]在碱性硅酸盐体系中制备微弧氧化膜,并研究了 $(NaPO_3)_6$ 浓度对陶瓷膜耐蚀性的影响,结果显示 $(NaPO_3)_6$ 的加入能显著提高膜层耐蚀性,随着 $(NaPO_3)_6$ 浓度的升高,膜层耐蚀性先增大后减小。H F Guo等^[9]通过在基础成膜液中添加氟化钾来提高膜层耐蚀性, Li Wang等^[10]的研究表明陶瓷膜耐蚀性随氟化钾浓度的升高而增大。在原基础电解液体系中添加适量的添加剂,如有机胺^[11]、A 复合化合物^[12]及稀土钨盐等^[13]也能提高微弧氧化陶瓷膜的耐蚀性。

2 膜层机械性能研究进展

镁合金微弧氧化陶瓷膜在形成过程中,膜层较

薄弱的部位优先发生火花放电而被击穿并产生大量的热,这使得该处膜层和少量的镁合金基体被熔化,接着生成的熔融物又在膜层外侧电解液的冷却作用下突然凝固,形成陶瓷质氧化膜。这层陶瓷膜赋予镁合金较高的硬度,以及良好的耐摩擦磨损和拉伸性能。

2.1 膜层硬度

Weiyi Mu等^[3]利用氟锆体系在工业纯镁表面制备了微弧氧化陶瓷膜,经过微弧氧化后,膜层与基体的结合力及膜层表面的显微硬度有了很大程度的提高,且随着氧化电压的升高而增加,当氧化电压为550V时,膜层表面的显微硬度为403HV,约为纯镁基体(45HV)的9倍。膜层的显微硬度在膜层界面方向上存在一定的梯度,随着氧化电压的升高,膜层截面最大硬度所在的位置逐渐远离膜层与基体界面,这与不同氧化电压下膜层截面的微观组织和相组成的变化有关。当氧化电压为550V时,生成的陶瓷层约 $51\mu\text{m}$,膜层截面的最大显微硬度为490HV,最大显微硬度位于膜层与基体界面约 $40\mu\text{m}$ 处。

电流密度增大,膜层中的微弧氧化放电通道逐渐减少,膜层的致密度增加,因此膜层的硬度也变大^[14],而采用直流或是脉冲电流对陶瓷膜硬度的影响不大^[3]。FeiChen等^[15]在10g/L硅酸钠溶液中,以 $\text{Na}_2\text{WQ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、KOH和 Na_3EDTA 为添加剂,制得了AZ31的微弧氧化膜。采用300V约 $100\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度氧化40min得到的膜层厚度约 $20\mu\text{m}$,膜层的显微硬度与氧化时间不成正比关系,随氧化时间的增加,膜层显微硬度先急剧增大后缓慢减小。电解液电导率增大,膜层硬度最初增加较快,当增大到某一值后,增加速度变缓,随后膜层硬度趋于平稳^[19]。在碱性硅酸钠溶液中加入氟化钾能降低氧化过程中的工作电压,使膜层的组织结构更加致密,从而得到显微硬度更高的陶瓷膜^[17]。随着电解液中 $\text{Na}_2\text{WQ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度的升高,微弧氧化膜的显微硬度也逐渐增加^[18]。

2.2 膜层摩擦磨损性能

微弧氧化陶瓷膜能显著提高镁合金的摩擦系数和抗磨损性能,这可能与火花放电过程中局部高温使得基体表面硅酸盐和氧化物发生熔融有关^[19]。

黄伟九等^[20]在硅酸盐体系中制备了镁合金陶瓷涂层,并测试了涂层显微硬度和摩擦磨损性能。

不同厚度的涂层摩擦系数差异不大,但均显著大于基体的摩擦系数,这主要是由于基体较软,相对运动时剪切强度较小,而涂层硬度增加也导致剪切强度增大,进而使摩擦系数增加。涂层的磨损率均显著低于基体的磨损率,说明微弧氧化涂层能显著提高基体的抗磨性能;但涂层的抗磨性能并不与涂层厚度呈线性关系,而在涂层 δ 为 $50\mu\text{m}$ 时出现峰值。这可能是涂层较薄时,硬度相对较低,磨损率增大。当涂层较厚时,在外力作用下疏松层容易剥落并形成硬质磨粒,使涂层的磨损率增大。

P. Bala Srinivasan等^[21]详细研究了AZ91D镁合金表面微弧氧化陶瓷膜的干滑动磨损行为。结果显示,镁合金基体的摩擦系数在0.24~0.40之间波动,平均摩擦系数随载荷的增大而减小,磨损率随载荷的增大而增加,然而覆有较厚陶瓷膜的试样的摩擦系数较为稳定,且与载荷无关。另外,对于采用较长氧化时间得到的陶瓷膜,在较大载荷下的摩擦系数更为稳定,当载荷为5N和10N时,膜层较厚试样的摩擦损失要比膜层较薄试样小10倍,这在一定程度上与黄伟九的研究结果相吻合。FanYa Jin等^[22]认为与直流氧化相比,双脉冲高频电流氧化得到的陶瓷膜具有更小的摩擦系数。

Jun Lian等^[23]对AM60B在1.0g/L KOH+10g/L硅酸盐或磷酸盐中的微弧氧化进行了对比研究。在硅酸盐溶液中形成的陶瓷膜层显微硬度较磷酸盐溶液中的更高,在干滑动摩擦下,硅酸盐中形成的膜层的磨损速率大约是后者的一半,但硅酸盐中形成的膜层摩擦系数更高。Ding Jun等^[18]发现随着硅酸盐体系中 Na_2WQ_4 浓度的升高,膜层中橄榄石状 Mg_2SiO_4 相的含量增加,氧化镁的磨损率呈减小趋势。但氟化钾的加入对硅酸盐中陶瓷膜的摩擦系数和抗磨损性影响不大^[17]。

2.3 拉伸性能

王立世等^[24]研究了微弧氧化陶瓷膜对镁合金拉伸性能的影响后指出,经微弧氧化处理与未经处理的AZ91D镁合金相比,随处理时间的延长,抗拉强度 σ_b 、屈服强度 σ_s 和伸长率 δ 先增加后降低;弹性模量随氧化处理时间的延长而有所降低。可能有两方面的原因:1)处理时间较短,膜层较为致密,其中存在的残余压应力有助于基体力学性能的改善^[25];2)陶瓷膜对裂纹的萌生和扩展起了重要作用,膜层的存在不仅影响了裂纹产生的过程,而且通

过调整断裂过程中的破裂路径而影响到裂纹的扩展过程,但当处理时间增加时,膜层变得更加粗糙,膜层中存在的缺陷(微裂纹)增多,导致处理的镁合金试样的拉伸性能开始下降。

3 结束语

镁合金微弧氧化陶瓷膜硬度高,孔隙率低,膜层均匀,具有良好的耐蚀性和耐磨性,且工艺简单,对环境污染小,因而具有广阔的发展应用前景。但是,微弧氧化处理过程需要高压,这就产生了高能耗,而且产生大量的热,这就需要电解液冷却装置,既浪费了能量,又增加了成本。另外,陶瓷膜的形成过程非常复杂,陶瓷膜的形成机理,成膜热力学和动力学规律还有待于开展更加深入的试验研究;有关基体成分设计及成分对微弧氧化膜组织和性能的影响研究还比较少;由于微弧氧化表面层耐污性较差,无法直接使用,必须进行表面涂装。微弧氧化膜摩擦系数高的弱点限制了其应用,将微弧氧化技术与其他表面处理技术结合起来是未来研究的重要方向^[26-27]。

尽管镁合金微弧氧化陶瓷膜的性能仍存在众多不足之处,而且陶瓷膜的形成机理也有待进一步研究和探讨,但是,微弧氧化作为一种新型的镁合金表面处理技术,以及陶瓷膜所具有的其它膜层无可比拟的优点使得镁合金微弧氧化成为近年来许多研究者争相追捧的焦点。因此,有理由相信在不远的将来,经过广大科学工作者的悉心研究,微弧氧化技术会变得更加成熟,从而为镁合金的工业化应用做出应有的贡献。

参考文献

[1] 郭洪飞,安茂忠,徐莘,等. 镁合金微弧氧化工艺条件对陶瓷膜耐蚀性的影响 [J]. 材料工程, 2006 (3): 29-36

[2] Zhang X P, Zhao Z P, Wu F M, et al. Corrosion and wear resistance of AZ91D magnesium alloy with and without micro arc oxidation coating in Hank's solution [J]. Journal of Material Science, 2007, 42(20): 8523-8528

[3] Wei Y M, Yong H an. Characterization and Properties of the MgF₂/ZrO₂ composite coatings on magnesium prepared by micro arc oxidation [J]. Surface & Coatings Technology 2008, 202: 4278-4284

[4] 徐桂东,沈丽如,李炯. 直流和直流脉冲电源对镁合金微弧氧化膜层性能的影响 [J]. 材料保护, 2007

40(6): 42-44

[5] 郭洪飞,安茂忠,徐莘,等. 电流密度对镁合金微弧氧化过程及氧化陶瓷膜性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(10): 1554-1557.

[6] Guo Hua Ly, Huan Chen, Wei Chao Gu, et al. Effects of current frequency on the structural characteristics and corrosion property of ceramic coatings formed on magnesium alloy by PEO technology [J]. Journal of materials processing technology 2008, 208: 9-13

[7] Guo Hua Ly, Huan Chen, Li Li, et al. Investigation of plasma electrolytic oxidation process on AZ91D magnesium alloy [J]. Current Applied Physics, 2009, 9(1): 126-130

[8] Haihe Luo, Qizhou Cai, Bokang Wei, et al. Effect of (NaPO₃)₆ concentrations on corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds 2008, 464(1-2): 537-543

[9] 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(1-3): 229-238

[10] Wang Li, Chen Li, Zongcheng Yan, et al. Effect of potassium fluoride on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation films formed on AZ31 magnesium alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, In Press, 2009, 480(2): 469-474

[11] 彭继华,过萍,李文芳. 电解质对镁合金微弧氧化表面膜组织与腐蚀性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(11): 1860-1864

[12] 查康,魏晓伟. 添加剂对镁合金微弧氧化的影响 [J]. 表面技术, 2006, 35(4): 56-58

[13] 史敬伟,田彦文,邵忠财. 镁合金微弧氧化研究 [J]. 材料与冶金学报, 2006, 5(2): 154-156

[14] 徐桂东,沈丽如,李炯. 电流密度对镁合金微弧氧化膜层性能的影响 [J]. 材料热处理, 2006, 35(12): 4-6

[15] Fei Chen, Hai Zhou, Bin Yao, et al. Corrosion resistance property of the ceramic coating obtained through micro arc oxidation on the AZ31 magnesium alloy surfaces [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(9-11): 4905-4908

[16] 阎峰云,林华,马颖,等. 镁合金微弧氧化电解液电导率的研究 [J]. 轻合金加工技术, 2007, 35(5): 28-31.

[17] Jun Liang, Baogang Guo, Jun Tian, et al. Effect of po-

- assium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of micro arc oxidation coatings on magnesium alloy [J]. *Applied Surface Science* 2005 252 (2): 345-351
- [18] Ding Jun, Liang Jun, Hu Litian. Effects of sodium tungstate on characteristics of micro arc oxidation coatings formed on magnesium alloy in silicate-KOH electrolyte [J]. *Trans Nonferrous Met SOC China* 2007 17 244-249
- [19] Zozulín A J, Barák D E. Anodized coatings for magnesium alloys [J]. *Met Finishing* 1994 92 (3): 39-44
- [20] 黄伟九, 刘明. 镁合金微弧氧化涂层的摩擦学性能研究 [J]. *热加工工艺*, 2007 36(2): 44-46
- [21] Bağ Srinivasan P, Bkewet Ç, Dietzel W. Dry sliding wear behaviour of plasma electrolytic oxidation coated AZ91 cast magnesium alloy [J]. *Wear* 2009 266(11-12): 1241-1247
- [22] Fanya Jip, Paul K, Chu Guidong Xu 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]. *Materials Science and Engineering A* 2006 435-436 123-126
- [23] Jun Liang, Litian Hu, Jingcheng Hao. Characterization of micro arc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes [J]. *Applied Surface Science* 2007 253(10): 4490-4496
- [24] 王立世, 潘春旭, 蔡启舟, 等. 微弧氧化膜层对压铸镁合金拉伸性能的影响 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2007 27(3): 165-167
- [25] Khan R H U, Yerdikhin A L, Pilkington T et al. Residual stresses in plasma electrolytic oxidation coatings on Al alloy produced by pulsed unipolar current [J]. *Surface & Coatings Technology* 2005 200 (5-6): 1580-1586
- [26] Nie X, Wilson A, Leyland A. Deposition of duplex Al_2O_3 /DLC coatings on Al alloys for tribological applications using a combined micro arc oxidation and plasma immersion ion implantation technique [J]. *Surface and Coatings Technology* 2000 121: 506-513
- [27] Matthews A, Leyland A, Wilson A. Plasma immersion ion implantation as a technique in duplex and hybrid processing [J]. *Vacuum* 2003 68 57-64

(上接第16页)

4.2 镀液维护与金刚石处理

1) 严防异金属离子特别是 Cu^{2+} 带入镀液, 镀液无需经常做除杂处理, 只要按使用周期过滤, 消除有机添加剂的分解产物与三价铁便可。

2) 定期化验主要成分并调整, 对于目前尚不做化验的添加剂可参照 $\rho(NH_4^+)$ 及 $\rho(H_3BO_3)$ 调整适量补加。

3) 新购入的金刚石应作吸磁处理, 将残留的磁晶吸出, 再用与该粒度接近的筛网将粗晶与细晶分出, 然后用碱液及酸液清洗, 并用水冲洗干净备用。过滤镀液清理落入槽内的金刚石可用 H_2SO_4 清除粘附其表面的杂质, 经水洗烘干吸除混在一起的镍渣然后作筛分处理, 分别保存在含有润湿剂的溶液内, 不可干态存放。

5 结 语

经过一年多生产, 复合电镀 ($NiCoMn$) 金刚石工具的耐磨性与使用寿命已达到加工硬质石材的要求, 得到用户认可, 胎体内 $w(C)$ 从 22% 下降为

4.5%, 节省了 80% 的 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 镀液成分较 $NiCo$ 合金镀液略为复杂。光亮剂及稀土添加剂对维持镀液整平性, 提高对金刚石包覆能力及辅助提高胎体硬度起着很大的作用。实践表明: 只要按正常维护镀液方法管理, 镀液工作是稳定的。解决胎体因 Mn 而导致的延展性变劣可加入适当添加剂改善, 这是实现 $NiCoMn$ 三元合金基质金属用于复合镀的不可或缺前提。目前虽已投入正式生产, 但还有待时间的验证, 以发现新问题及寻求更进一步提高胎体延展性和使用寿命的途径, 不断扩大使用范围。

参考文献

- [1] 陈天玉. 镀镍合金 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. 28-29 33 211
- [2] 郭鹤桐, 张三元. 复合电镀技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. 289
- [3] 孙毓超, 刘一波, 王秦生. 金刚石工具与金属学基础 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1999 327
- [4] 方啸虎. 超硬材料科学与技术 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1998 232