

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.02.016

一种用于镁铝合金表面微弧氧化陶瓷膜的 封闭剂及性能研究

刘明杰, 刘宁华*, 赖心翘, 赖 洪, 罗有斌, 胡艳婷

(广州三孚新材料科技股份有限公司, 广东 广州 510700)

摘要: 采用醋酸钙作为主盐对镁铝合金微弧氧化(MAO)膜层的微孔和微裂纹进行封闭处理。探究了封闭时间对微弧氧化膜层的封闭率的影响, 研究发现在 65 ℃下, 封闭时间为 15 min 时可有效地封堵微弧氧化膜层的微孔和微裂缝, 封闭率可达 90%。借助扫描电子显微镜和能谱仪分析了膜层封闭前后的表面形貌和元素组成, 通过电化学工作站和盐雾测试评估了膜层封闭前后的耐腐蚀性能, 结果表明, 封闭后膜层的腐蚀电流密度由 $0.81 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下降至 $0.18 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 盐雾测试可达 168 h, 膜层的防腐性能得到了显著提高。

关键词: 微弧氧化; 封闭剂; 耐腐蚀

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

A sealant and performance study for micro-arc oxide ceramic film on the surface of magnesium-aluminum alloy

Liu Mingjie, Liu Ninghua*, Lai Xinqiao, Lai Hong, Luo Youbin, Hu Yanting
(Guangzhou Sanfu New Material Technology Co., Ltd., Guangzhou 510700, China)

Abstract: Calcium acetate was used as the main salt to seal the micropores and microcracks of the micro-arc oxidation (MAO) film of magnesium-aluminum alloy in this paper. The effects of sealing time on the sealing rate of the micro-arc oxide coating were explored, and it was found that the micropores and microcracks of the micro-arc oxide coating could be effectively sealed at 65 ℃ with a sealing time of 15 min, and the sealing rate could reach 90%. The results show that the corrosion current density of the coating after sealing decreases from $0.81 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ to $0.18 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, the salt spray test can reach 168 h, and the anti-corrosion performance of the coating is significantly improved.

Keywords: micro-arc oxidation; sealant; corrosion resistance

镁铝合金由于其具有高硬度、状态稳定和易加工等优点, 在电子通信、建筑、交通运输和航空航天等诸多领域得到了广泛应用^[1-2]。然而, 镁铝合金

暴露在空气中会在表面形成一层氧化膜, 这层氧化膜通常呈现疏松多孔的结构, 无法有效地隔绝腐蚀性介质与基底的接触, 导致合金的耐腐蚀性较差,

收稿日期: 2024-06-05

修回日期: 2024-08-12

作者简介: 刘明杰(1997—), 硕士研究生, 研究方向为金属表面前后处理技术及纳米涂层材料,
email: a125873012@foxmail.com

通信作者: 刘宁华(1985—), 硕士研究生, 研究方向为金属表面前后处理技术及纳米涂层材料, email: newliunh@126.com

引用信息: 刘明杰, 刘宁华, 赖心翘, 等. 一种用于镁铝合金表面微弧氧化陶瓷膜的封闭剂及性能研究[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(2): 106-110.

Liu Mingjie, Liu Ninghua, Lai Xinqiao, et al. A sealant and performance study for micro-arc oxide ceramic film on the surface of magnesium-aluminum alloy[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(2): 106-110.

一定程度上阻碍了其在工业中的大规模应用^[3]。

为了提高镁铝合金的耐腐蚀性能,目前已有多种处理方法,如电镀、阳极氧化和微弧氧化等^[4-6]。微弧氧化作为一种在阳极氧化基础上发展起来的新型表面处理方法,具有工艺简单、高效和环境友好等优势,受到越来越多的关注。然而,在微弧氧化陶瓷膜层形成过程中,弧光发电会导致膜层表面产生大量微孔和微裂纹,这些缺陷无法阻止酸、碱、盐等腐蚀性介质腐蚀基体,从而降低了微弧氧化膜的抗腐蚀能力^[6]。因此,对微弧氧化膜的微孔和微裂纹进行封闭具有重要意义,有助于提高其耐腐蚀性能^[7-8]。

目前,微弧氧化膜的封闭处理方法主要包括水合封闭、无机物封闭和有机物封闭等方法^[9-10]。水合封闭作为一种传统的封闭工艺,沿用至今,但存在成本高、能耗大、封闭后膜层容易产生裂纹等缺点^[11]。无机物封闭方法种类诸多,比如铬酸盐封闭、硅酸盐封闭和镍盐封闭等^[12]。铬酸盐封闭效果较好,但其使用受到限制,因为含铬溶液使用过程中会产生六价铬离子(Cr^{6+}), Cr^{6+} 是国际公认的致癌物质,对人体和环境有着重大危害^[13]。硅酸盐封闭工艺相对简单,但在中等腐蚀环境下耐腐蚀性较差,限制了其使用范围^[14]。镍盐封闭实施过程中不可避免地会产生镍离子(Ni^{2+}),而 Ni^{2+} 会引起皮肤过敏反应,甚至对水环境和生态系统具有潜在危害^[15]。由于以上封闭技术皆存在一定的缺点,会对环境和生态系统造成危害,因此近年来,研究人员越来越倾向于开发环保封闭方法以替代传统封闭工艺^[15-17]。欧云才等^[15]以醋酸镁和醋酸锂为主盐,在酸性条件下实现了对膜层的封闭,开发了一种绿色工艺,封闭产物主要由镁、锂和铝的氧化物与氢氧化物组成。另外,叶秀芳等^[16]利用醋酸镁为封闭剂,采用正交试验法研究了封闭工艺参数对封闭性能的影响,开发了一种无镍、无铬等环境污染源的封闭剂。此外,Dou等^[17]研究发现天然产物壳聚糖能有效地封闭微弧氧化涂层微弧氧化膜层,由于其微裂纹较少,厚度较大,与其他复合涂层相比,耐蚀性显著提高。

本文以醋酸钙为主盐,十二烷基硫酸钠为湿润剂,苯并三氮唑为缓蚀剂,氟化铵为促进剂,三乙醇胺为pH缓释剂,对微弧氧化处理后的镁铝合金表面进行封闭处理,分析了膜层封闭前后的微观形貌和腐蚀性能,旨在开发一种新型无铬、无镍的微弧

氧化膜封闭剂。

1 实验部分

1.1 封闭液的制备

称取25 g醋酸钙至500 mL去离子水中,搅拌至溶液澄清,随后加入2 g十二烷基硫酸钠并超声至溶液澄清,最后加入3 g三乙醇胺、1 g氟化铵、1 g苯并三氮唑,继续搅拌至溶液均匀,即可得到封闭液。

1.2 封闭工艺

样品均为微弧氧化处理后的镁铝合金,且封闭前样品均先经过如下处理:先在丙酮溶液中超声清洗1 min去除膜层表面的油性物质,随后在去离子水中超声清洗2 min,最后在65 °C下烘干待用。将处理后的样品浸泡在65 °C的封闭液中,分别在溶液中浸泡5、10、15、20 min后取出,随后在60 °C烘箱下烘干,研究不同封闭时间对于微弧氧化膜层的影响。

1.3 扫描电子显微镜(SEM)

采用Verios G4 UC扫描电子显微镜(SEM)观察微弧氧化膜层封闭前后表面的微观形貌图,在15 kV电压下放大500倍观察膜层的微观形貌。此外采用SEM配套的能谱仪(EDS)分析微弧氧化膜层封闭前后表面的化学成分。

1.4 电化学测试

采用Princeton Applied VersaSCAN电化学分析仪检测微弧氧化膜层封闭前后的塔菲尔曲线(Tafel曲线)和电化学阻抗谱(EIS)。测试采用工作电极(待测样品)、辅助电极(铂电极)和参比电极(饱和甘汞电极)的三电极体系,样品规格为 1 cm^2 ,测试溶液为3.5 wt.%的氯化钠(NaCl)溶液,以1 mV/s电位扫描速率检测Tafel曲线,以 $1.0\times 10^{-2}\sim 1.0\times 10^{-5}\text{ Hz}$ 的频率检测EIS,每个样品重复测量3次。

1.5 盐雾测试

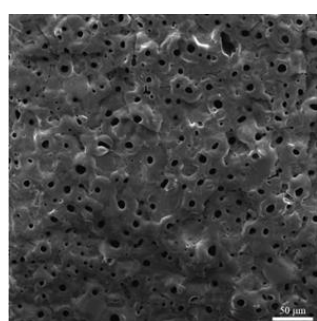
采用LYW-025盐雾腐蚀试验箱检测微弧氧化膜层封闭前后的腐蚀性能,根据GB/T2423.17—2008盐雾试验标准进行。配制5 wt.%的氯化钠溶液用于盐雾测试,利用1 mol/L的盐酸溶液或者1 mol/L的氢氧化钠溶液稳定其pH至7.2,盐雾箱采用连续喷雾模式,温度为 $(35\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

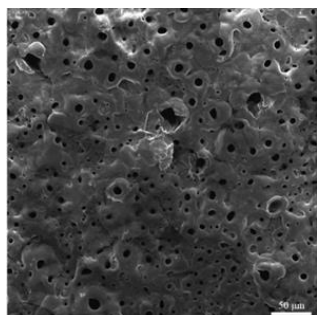
2.1 SEM

为了研究封闭液,对微弧氧化膜层的微孔和微裂纹进行封闭,对膜层封闭前后的微观形貌和表面

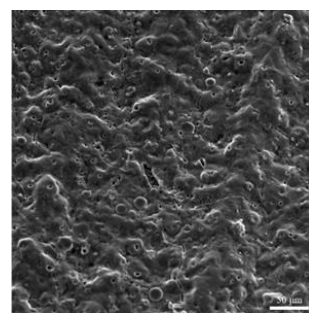
元素组成进行了检测,如图1所示。由图1(a)可知,由于微弧氧化过程中的微弧放电,其表面的孔径和裂纹会增加,因此膜层存在着大量的微孔和微裂纹,这些缺陷不利于隔绝腐蚀性物质,导致其耐腐蚀性能下降^[18]。如图1(b)~图1(e)所示,随着封闭时间增加,微弧氧化膜层表面的微孔和微裂纹数量明显减少,在15 min时膜层表面微孔和微裂纹基本被封堵,这有益于阻挡腐蚀性介质侵蚀基材,从而提高膜层的耐腐蚀性能^[19]。由图2和表1可知,膜层封闭后表面出现了Ca这一新的元素,这进一步证明封闭液可有效地封堵微弧氧化膜层。



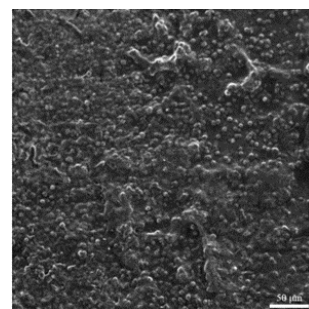
(a) 原始膜层



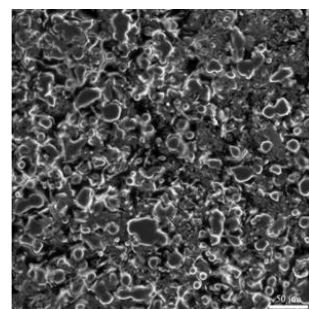
(b) 封闭 5 min 膜层



(c) 封闭 10 min 膜层



(d) 封闭 15 min 膜层



(e) 封闭 20 min 膜层

图1 微弧氧化膜封闭前后 SEM 图

Fig.1 SEM images of micro-arc oxide coating film before and after sealing

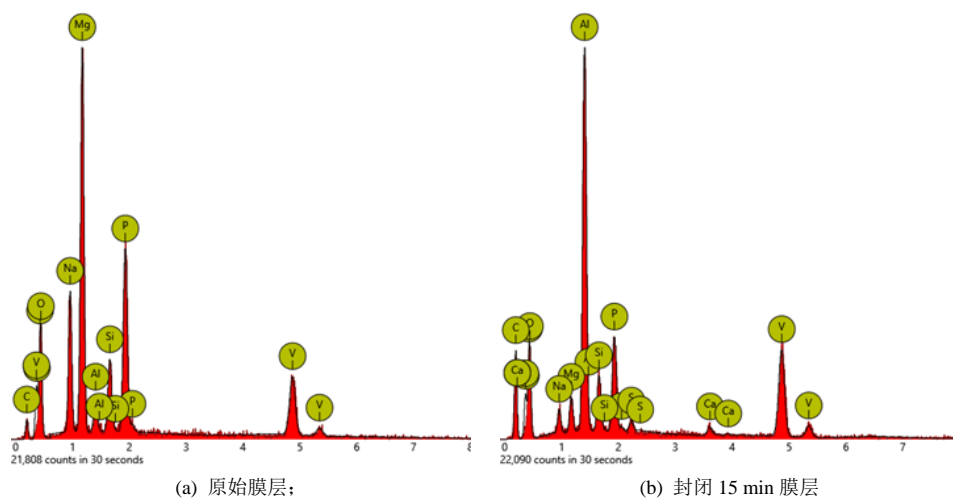


图2 微弧氧化膜封闭前后 EDS 图

Fig.2 EDS diagram of micro-arc oxide coating film before and after sealing

表 1 原始微弧氧化膜层和封闭 15 min 后的元素组成

Tab.1 Elemental composition of the original micro-arc oxide coating layer and the surface of the coating layer after sealing for 15 min

元素种类	原子百分比/(at.%)								
	O	Mg	Si	Al	P	Na	F	C	Ca
原始膜层	41.25	39.40	8.83	7.13	1.54	1.14	0.50	0.20	0.00
封闭 15 min	42.32	33.65	8.45	6.55	1.61	0.68	0.83	0.63	4.16

2.2 电化学测试

为了评估微弧氧化膜层封闭前后的腐蚀性能,如图3所示,检测了微弧氧化膜层在3.5%氯化钠溶液中的Tafel曲线。结合表2可知,膜层的腐蚀电流密度随着封闭时间的增加,呈现先降后升的趋势。原始膜层的腐蚀电流密度为 $0.81\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,此时腐蚀电流密度最大,说明原始膜层的耐腐蚀性能最差,在封闭时间为15 min时,腐蚀电流密度达到最小值,为 $0.18\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,此时耐腐蚀性最好,但随着封闭时间继续增加,封闭20 min的膜层腐蚀电流密度呈现了上升的趋势,这是由于长时间浸泡在封闭溶液中,膜层表面结构一定程度上被腐蚀,导致腐蚀电流密度相对增大,但在相同腐蚀环境下性能仍好于原始膜层,结果表明微弧氧化膜层封闭处理后其耐腐蚀性明显提高。

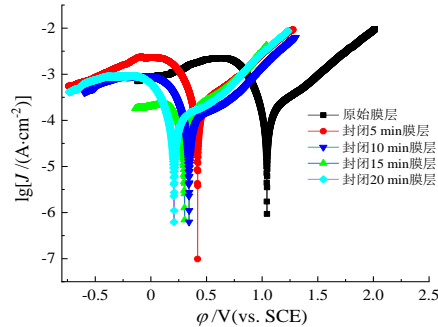


图 3 微弧氧化膜层封闭前后的极化曲线图

Fig.3 Polarization curves of micro-arc oxide coating before and after sealing

表 2 极化曲线图拟合结果

Tab.2 Fitting results of polarization curves

样品	$\phi/\text{V}(\text{vs. SCE})$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
原始膜层	1.043	0.81
封闭 5 min 膜层	0.420	0.54
封闭 10 min 膜层	0.303	0.42
封闭 15 min 膜层	0.343	0.18
封闭 20 min 膜层	0.214	0.27

为了进一步评估微弧氧化膜层封闭处理前后的防腐蚀性能,如图4所示测试了微弧氧化膜层封闭前后在3.5%氯化钠溶液中的阻抗谱。由图4可知,膜层经封闭后容抗弧半径呈增大趋势,由大到小排列为:封闭15 min膜层>封闭20 min膜层>封闭10 min膜层>封闭5 min膜层>原始膜层。根据样品的容抗弧半径可判断样品的耐腐蚀能力,一般而言耐腐蚀能力随着容抗弧半径的增大而增加^[20],因此结合阻抗谱可以说明微弧氧化膜经封闭后耐蚀性能更佳,其中封闭处理15 min的膜层耐腐蚀性能最佳。

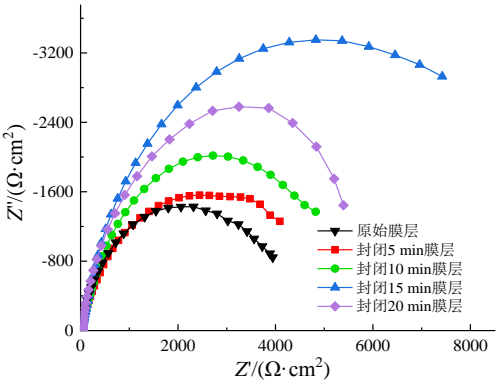


图 4 微弧氧化膜层封闭前后的 EIS 曲线图

Fig.4 EIS curves of micro-arc oxide coating before and after sealing

2.3 盐雾测试

为了验证微弧氧化膜层封闭处理后的防腐蚀性,对膜层进行了168 h的盐雾测试,其外观如图5和图6所示,由左到右依次为原始膜层、封闭5 min、封闭10 min、封闭15 min和封闭20 min后的样品。由图5和图6可以观察到,封闭前后样品外观无明显变化,表明封闭液不会对样品的外观产生影响。此外,由图6可知,原始膜层在168 h的盐雾测试后,表面出现大面积的腐蚀,耐腐蚀性能较差。而经封闭处理15 min的样品经盐雾测试后,表面没有出现任何腐蚀点。由图1(d)可知,膜层经封闭处理后,表面的微孔和微裂纹被封堵,阻断了腐蚀性介质的侵入,

此外结合图4可知,膜层封闭15 min时的容抗弧半径最大,此时材料腐蚀反应的电荷转移电阻最大,即腐蚀的阻力最大,因此膜层封闭15 min时的耐腐蚀性能最好^[20]。结果表明,封闭液可有效地封堵微弧氧化膜层进而提升膜层的耐腐蚀性能。



图5 微弧氧化膜层盐雾测试前外观图

Fig.5 Appearance of the micro-arc oxide coating before the salt spray test

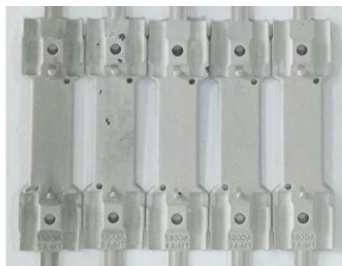


图6 微弧氧化膜层盐雾测试后外观图

Fig.6 Appearance of the micro-arc oxide coating after the salt spray test

3 结论

通过封闭膜层样品的SEM和EDS数据证明了醋酸钙作为主盐的封闭液可用于微弧氧化膜封孔工艺,通过单因素测试得出了较优的工艺条件:醋酸钙50 g/L,三乙醇胺6 g/L,十二烷基硫酸钠4 g/L,苯并三氮唑2 g/L,氟化铵2 g/L,温度65 ℃,时间15 min,在该条件下可对微弧氧化陶瓷膜进行封闭处理,得到的膜层耐腐蚀性较佳。

参考文献

[1] 张密林. 超轻镁锂合金设计、制备与表面技术[J]. 黑龙江冶金, 2014, 34(1): 1-6, 9.
[2] 曾荣昌, 崔蓝月, 柯伟. 医用镁合金: 成分、组织及腐蚀[J]. 金属学报, 2018, 54(9): 1215-1235.
[3] 张奇, 马勤. 镁锂合金表面处理技术的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(6): 41-49.

[4] 陈宏, 王成成, 康亚斌, 等. 镁合金微弧氧化的研究现状[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 49-60.
[5] 高晓辉, 李玉峰, 祝晶晶, 等. 镁锂合金的腐蚀机理及表面防护方法研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(9): 3373-3379.
[6] 杨艳, 张佳, 魏刚, 等. 微弧氧化膜层真空浸渗封闭方法研究[J]. 热加工工艺, 2017, 46(6): 152-154.
[7] 吴畏, 陈腊梅, 张丹丹, 等. 镁锂合金微弧氧化的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(5): 71-79.
[8] 张慧杰, 向午渊, 杨胜, 等. 有色金属表面微弧氧化膜层封闭技术研究进展[J]. 材料保护, 2021, 54(1): 154-161.
[9] 唐洋洋, 李林波, 王超, 等. 镁合金微弧氧化复合膜研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(4): 66-76, 91.
[10] 田连朋, 左禹, 赵景茂, 等. LD7 铝合金阳极氧化膜的不同封闭方法耐腐蚀性评价[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(6): 327-331.
[11] 王新明, 魏渊栋, 刘宝胜. 镁合金表面微弧氧化自封孔膜层研究进展[J]. 铸造设备与工艺, 2022(4): 71-76.
[12] 王元正. 铝及铝合金阳极氧化膜中温封闭工艺[J]. 表面技术, 1991, 20(4): 32-36.
[13] 马颖, 刘楠, 王宇顺, 等. 铬酸盐对镁合金微弧氧化膜耐蚀性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(9): 1493-1497.
[14] 刘朋, 刘群峰, 黄德群, 等. 微弧氧化膜封闭技术研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 61-71.
[15] 欧云才, 方新鹏, 郭加林, 等. 6063 铝合金阳极氧化膜中温无镍封闭工艺[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(11): 74-82.
[16] 叶秀芳, 陈东初, 潘学著, 等. 6063 铝合金阳极氧化膜无镍封闭工艺的优化[J]. 轻合金加工技术, 2014, 42(12): 51-56.
[17] Dou J, Yu H, Chen C, et al. Preparation and microstructure of MAO/CS composite coatings on Mg alloy[J]. Materials Letters, 2020, 271: 127729.
[18] 吴畏, 陈腊梅, 张丹丹, 等. 镁锂合金微弧氧化的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(5): 71-79.
[19] Zhou T, Zhang X, Wang R, et al. Enhanced corrosion resistance of porous microarc oxidation coating sealed with electroless nickel plating under pressure impregnation[J]. Materials Letters, 2022, 315: 131944.
[20] 宋贵宏, 娄苗, 李锋, 等. 电弧离子镀方法制备的Ti/TiN多层膜的结构与耐腐蚀性能[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 509-514.