

AZ91D 镁合金微弧氧化膜微观形貌及形成过程研究

陈 宏, 崔 晓, 郝建民, 陈永楠

(长安大学, 陕西 西安 710064)

摘 要: 采用扫描电镜和金相显微镜系统研究了系列电压下 AZ91D 镁合金的表面氧化膜形成过程, 讨论了微弧氧化膜形成规律及成膜机制。结果表明: 在试验电压范围内, 微弧氧化起弧过程可以分为 3 个阶段: 第 1 阶段为局部腐蚀与氧化相互竞争阶段, 在表面缺陷处首先开始腐蚀, 形成疏松的氧化膜, 同时伴随水的电解过程; 第 2 阶段为微区放电阶段, 表面整体被氧化, 形成少量孔洞的较致密氧化膜层, 水的电解过程加剧; 第 3 阶段为弧光放电阶段, 氧化剧烈, 膜层在电弧作用下击穿形成连通的孔洞, 且孔洞直径和数量增加。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 膜层结构; 成膜机理

中图分类号: TG146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)10-2435-05

镁合金具有密度小、比强度高、良好的机械加工性能以及再循环利用的特点, 作为结构材料广泛应用于汽车、航空及电子工业^[1]。然而, 镁及镁合金在空气中的氧化膜致密系数比为 0.79, 且镁的电位很负, 约为-2.36 V, 服役过程中表现出较差的耐蚀性^[2], 因此需要对其表面进行处理来减缓腐蚀。常用的镁合金表面处理方法有阳极氧化、气相沉积、激光改性、电镀等^[3]。阳极氧化对溶液温度限制严格, 工艺流程较复杂, 处理后的耐蚀性提高不大^[4]。气相沉积和激光改性较环保, 但工艺复杂, 设备要求高。电镀成本较低, 但需要预处理^[5]。镁合金微弧氧化(微等离子体表面陶瓷化)技术是指镁合金工件表面的金属与电解质溶液相互作用, 产生微弧放电, 在高温、电场等因素的作用下, 形成陶瓷膜, 从而提高其耐蚀性。

众多研究表明, 微弧氧化技术制备镁合金表面陶瓷膜层具有较好的耐蚀性^[6-9], 但目前的研究主要集中在氧化工艺参数如电参数、时间、电解液配方和性能之间的关系^[10-14]; 然而膜层的生长过程是实现膜层结构调控、改善性能的关键环节和重要依据^[15], 关于此类研究报道较少。前期研究表明: 电压、时间等参数对膜层结构及性能影响较大, 其中电压主要是影响膜层生长过程, 因此, 本实验通过逐渐加压的方式, 系统研究膜层形核、生长和成膜过程, 讨论镁合金在锆盐体系下的成膜机理, 旨在为镁合金表面微弧氧化膜层结构精控及改善膜层性能提供理论依据和实验参数。

1 实 验

实验采用 20 mm×20 mm×3 mm 铸态 AZ91D 镁合金(化学成分见表 1)试样, 经粗磨—细磨—抛光—超声波清洗—脱脂处理等前处理工艺后, 使用脉冲微弧氧化电源在已优化的锆盐体系电解液中进行微弧氧化处理; 处理电压分别为 70 至 180 V, 每 10 V 恒压处理 10 s, 测定表面形貌。

采用光学显微镜(optical microscope, OM, 4XB 型)和扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, S4800 型)观察镁合金试样不同电压处理后表面形貌; 使用显微硬度计(microhardness tester, XH-1000TM 型)测试样的显微硬度。

为了研究孔形成过程, 讨论成膜机理, 采用形状因子来表征孔洞的三维形状, 微弧氧化膜层表面孔洞的形状因子定义为^[16]:

$$\xi = \frac{4\pi A}{p^2} \quad (1)$$

式中, p —孔洞界面的长度(μm), A —孔洞的截面积(μm^2)。 ξ 值在 0 到 1 之间变化, 0 表示一个拉长的横截面, 1 表示一个圆, 即 ξ 值越接近 1 孔洞越圆整。

2 结果与分析

2.1 起弧过程组织、形貌分析

图 1 为不同电压处理后镁合金表面金相形貌, 其中 80 V(如图 1a)处理后样品表面出现丝状氧化物,

收稿日期: 2014-10-27

基金项目: 国家自然科学基金(51301022)

作者简介: 陈 宏, 女, 1977 年生, 博士, 副教授, 长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064, 电话: 029-82334590, E-mail: chenhong@chd.edu.cn

表 1 AZ91D 镁合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of AZ91D magnesium alloy ($\omega/\%$)

Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Mg
8.5	0.55	0.30	0.10	0.30	0.002	Balance

其余表面区域仍为金属基体；100 V（如图 1b）处理后基体表面的丝状氧化物继续延长、加粗，连成较均匀的网状；110~160 V（如图 1c~1e）时，随电压升高，网状结构所占面积逐渐增加，表明氧化物的面积逐渐增大；电压高于 160 V（如图 1f）时，氧化物已基本覆盖整个基体表面，说明氧化程度继续加深。

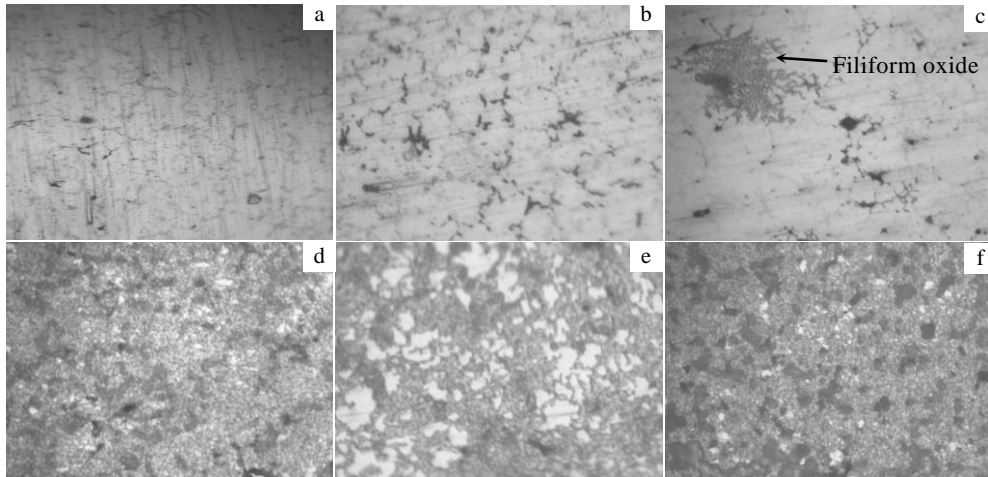


图 1 AZ91D 镁合金在不同电压下微弧氧化处理后的金相照片

Fig.1 Metallographic images of MAO coatings formed on AZ91D magnesium alloy treated at different voltages: (a) 80 V, (b) 100 V, (c) 110 V, (d) 140 V, (e) 160 V, and (f) 180 V

图 2 为由图 1 统计出不同电压下镁合金表面腐蚀（70~100 V）或氧化（110~180 V）产物面积占总面积的比例。从图 2 中可以看出，按氧化产物面积占总面积的比例的变化，镁合金微弧氧化过程可分为 3 个阶段：第 1 阶段（70~110 V）：氧化面积比例较低，范围在 25%~45%，随电压升高缓慢增大；第 2 阶段（110~160 V）：氧化面积比例随电压升高从 45% 逐渐升高到 87%，增幅较大，变化显著；第 3 阶段（160~180 V）：氧化面积达到较高值，基本稳定在 87%~96%。

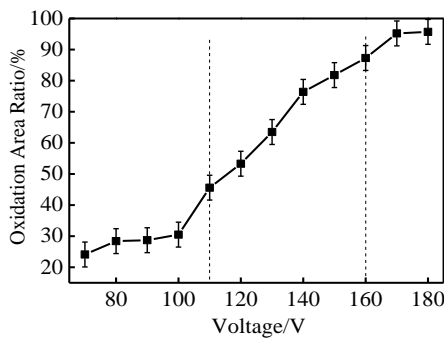


图 2 AZ91D 镁合金微弧氧化后氧化面积比例与电压的关系

Fig.2 Relationship of oxidation area ratio-voltage after MAO process on AZ91D magnesium alloy

选取电压为 80, 110, 160, 170 V 下处理的镁合金微弧氧化处理后的扫描电子显微照片（如图 3）。由图 3 可以看出，80 V（如图 3a）处理后的样品表面划痕等缺陷处首先开始氧化，氧化物呈松散的颗粒状或小块状；110~160 V（图 3b, 3c）时，氧化物随电压升高而逐渐沉积和扩展，膜层的结合越来越紧密，膜厚度增加，孔洞形貌越来越明显，孔径增大，且可看出孔洞与基体表面并不是垂直的，而大多呈一定角度；电压大于 170 V（图 3d）时，形成疏松的网状形貌，可看到层状结构，孔洞形状不规则，孔洞数量明显增多、孔径增大。

2.2 电压对膜层结构的影响

图 4 为孔径随电压变化曲线。由图 4 可见，电压为 110~160 V 时，孔径随电压增大从 0.20 μm 增大到 0.75 μm ，增长较为缓慢，说明此阶段电压对孔径的影响不太大；电压大于 170 V 时，孔径随电压升高增长较快，从 1.25 μm 增加到 1.80 μm ，说明在此阶段电压对孔径的影响较大。

图 5 为镁合金微弧氧化陶瓷膜表面孔隙率随电压变化关系。由图可知，电压在 110~160 V 范围时，表面孔隙率随电压升高从 2.3% 缓慢增加到 17.3%，说明此阶段电压主要贡献在膜层沿基体表面发展而非击穿

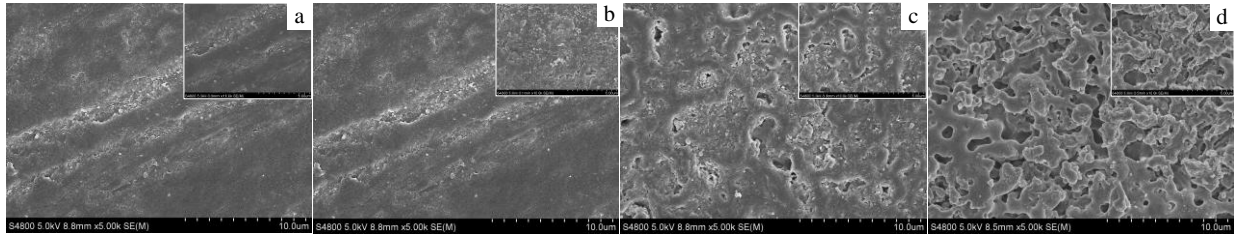


图 3 AZ91D 镁合金在不同电压下微弧氧化处理后的 SEM 照片

Fig.3 SEM micrographs of the MAO coatings formed on the AZ91D magnesium alloys: (a) 80 V, (b) 110 V, (c) 160 V, and (d) 170 V

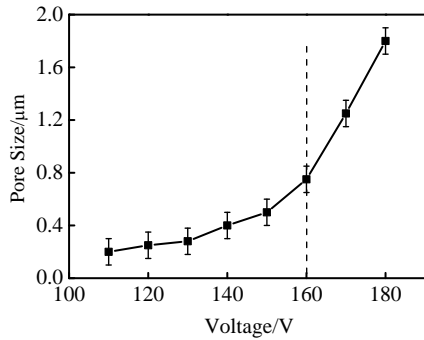


图 4 孔径随电压变化曲线

Fig.4 Pore size-voltage response

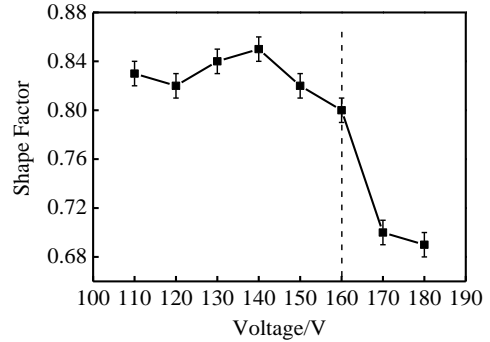


图 6 形状因子随电压变化关系

Fig.6 Shape factor-voltage response

膜层形成微孔；电压在 160~180 V 时，表面孔隙率迅速增加到 52.3%，说明此阶段膜层已在基体表面形成，电压升高引起的能量增大导致已生成膜层的击穿，并留下微孔。

图 6 为形状因子随电压变化关系。电压在 110~160 V 时，形状因子在 0.80~0.85 之间浮动，说明此阶段膜层表面的孔洞形状变化不大，为近似圆形；电压 160~180 V 时，形状因子值降为 0.70 左右，说明膜层孔洞形状向细长形变化。

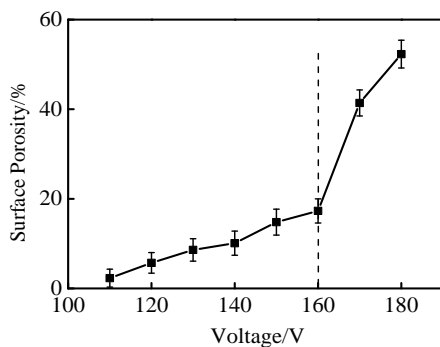


图 5 表面孔隙率随电压变化关系

Fig.5 Surface porosity-voltage response

3 讨论

综上分析，在所测定实验中，按电压不同，可以将起弧过程的组织变化过程分为 3 个阶段，其主要过程如图 7 所示。

第 1 阶段 (70~110 V): 该阶段为局部腐蚀和氧化相互竞争的阶段。当腐蚀速度大于氧化速度，镁合金基体出现腐蚀溶解；当氧化速度大于腐蚀速度，则表现为基体表面氧化物的生长和沉积。本实验中，在电解质和电压的共同作用下 AZ91D 镁合金中的镁元素由金属单质经反应转化为可自由移动的离子态，即产生了腐蚀过程。在基体/电解质界面上缺陷处的镁离子与水或羟基的氧化而产生的氧气及电解质发生氧化反应，生成氧化产物。由于此阶段电压较低、电场较弱，参与反应的氧气和金属离子较少，金属表面缺陷处电解质离子优先附着并逐渐开始氧化基体，所以生成的氧化物较为疏松，且随电压升高，颗粒状非连续氧化物面积占总面积比例增加，显微硬度值在 690~860 MPa (如图 8 所示)。

第 2 阶段 (110~160 V): 此阶段金属表面整体氧化，氧化过程存在两种情况。一种是二次或多次氧化，在氧化区域，基体/氧化物界面附近的金属离子进入疏松的氧化物中，氧化物/电解液界面附近的氧气和电解

质离子也进入氧化物中，在疏松氧化物的空隙和氧化物/电解液界面处继续氧化并生成新的氧化产物，使氧化物变得致密。另一种为未被氧化的金属基体持续氧化。在此阶段以上两种情况同时发生，整个基体表面完全被氧化物覆盖，形成完整、连续、相对较为致密的氧化物膜层。此过程不断重复，形成层状结构。此阶段在表面薄弱区域发生弧光放电，火花细小密集，形成的孔洞数量少且孔径小，较为圆整，随电压升高，逐渐出现层状结构，外层膜将内层覆盖住。膜层表面

出现孔洞结构，孔径随电压变化而逐渐增大。电压升至 150~160 V 时，膜层表面孔洞逐渐封闭，膜层逐渐平整，结构较为致密。

第 3 阶段 (160~180 V)：此阶段电压接近起弧临界值，由于电场强度增加，使金属阳离子和电解质离子向膜层内部扩散。由于电压的增大，微弧区瞬间高温高压，促使放电孔洞附近膜里的氧离子和镁离子相互扩散，导致膜生长速度加快、孔径变大、孔洞形状区域长圆形，膜层表面出现较为疏松的层状网络结构。

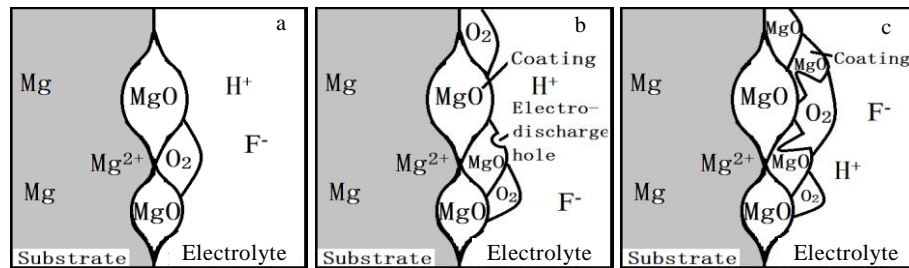


图 7 微弧氧化过程机理图解

Fig.7 Mechanism diagram of MAO process: (a) the first stage, (b) the second stage, and (c) the third stage

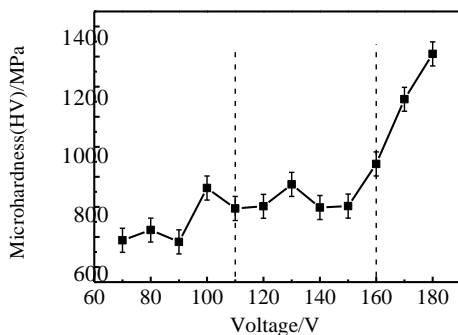


图 8 显微硬度随电压变化关系

Fig.8 Microhardness-voltage response

可分为 3 个阶段：第 1 阶段(70~110 V)为局部腐蚀与氧化竞争阶段，在表面缺陷处首先开始氧化，表面形成疏松的氧化膜；第 2 阶段(110~160 V)为微区放电阶段，形成存在少量孔洞、孔径 0.20~0.75 μm 的较致密氧化膜层；第 3 阶段(160~180 V)为弧光放电阶段，膜层孔径 1.25 ~1.80 μm，孔洞数量增多，膜层厚度增加，出现层叠的网状结构。

2) 随电压逐渐升高，第 1 阶段：氧化面积比例、显微硬度缓慢增大；第 2 阶段：氧化面积比例迅速增大，孔径、孔隙率、显微硬度缓慢增大，形状因子在一定范围内浮动；第 3 阶段：氧化面积比例在一定范围内浮动，孔径、孔隙率、显微硬度显著增大，形状因子显著减小。

参考文献 References

[1] Mordike B L, Ebert T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 302(1): 37
 [2] Jonsson M, Persson D, Thierry D. *Corrosion Science*[J], 2007, 49(3): 1540
 [3] Wang Li(王 丽), Fu Wen(付 文), Chen Li(陈 砾). *Plating & Finishing*(电镀与精饰)[J], 2012, 34(9): 20
 [4] Xue Wenbin(薛文斌), Deng Zhiwei(邓志威), Lai Yongchun(来永春) et al. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2000(1): 1

4 结 论

1) 微弧氧化起弧过程 (70~180 V) 根据电压不同

- [5] Hu Bonian(胡波年), Xie Zhihui(谢治辉) *et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 2010, 43(4): 19
- [6] Jiang Wei(姜 伟), Wang Guixiang(王桂香). *Electroplating & Pollution Control* (电镀与环保)[J], 2010, 30(4): 1
- [7] Hao Jianmin(郝建民), Chen Hong(陈 宏), Zhang Rongjun(张荣军) *et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 2003, 36(1): 20
- [8] Zhang Yong(张 勇), Chen Yueliang(陈跃良) *et al. Corrosion & Protection*(腐蚀与防护)[J], 2010, 31(2): 131
- [9] Du Yunhui(杜云慧), Zhong Peng(张 鹏), Wang Yujie(王玉洁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2410
- [10] Guo Hongfei(郭洪飞), An Maozhong(安茂忠) *et al. Plating & Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2004, 23(6): 1
- [11] Haitao Gao, Meng Zhanga, Xin Yang *et al. Applied Surface Science*[J], 2014, 314: 447
- [12] Jiang Bailing(蒋百灵), Zhang Xianfeng(张先锋). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2005, 25(2): 97
- [13] Tang Yuming, Zhao Xuhui, Jiang Kuisheng *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 205: 1789
- [14] Cai Qizhou, Wang Lishi, Wei Bokang. *Surface & Coatings Technology*[J], 2006, 200: 3727
- [15] Guo Hongfei, An Maozhong, Xu Shen *et al. Thin Solid Films*[J], 2005, 485: 53
- [16] Chen Yongnan, Wei Jianfeng, Zhao Yongqing *et al. Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2011, 21: 1018

Microstructure and Formation of Micro-arc Oxidation Coatings of AZ91D Magnesium Alloys

Chen Hong, Cui Xiao, Hao Jianmin, Chen Yongnan

(Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: The formation of the oxidation coatings on the AZ91D magnesium alloy under different processing conditions was studied by optical microscope and the scanning electron microscope. The growth mechanism of coatings was also discussed. The results show that under the test voltages, the process of arcing could be divided to three stages: the first stage is the competing stage between partly corrosion and oxidation, the corrosion begins at the defects of the surfaces firstly, loose oxidation coatings are forming, and at the same time electrolysis of water happens; the second stage is the microcell discharging stage, the surfaces are oxidized integrally and compact oxidation coatings with a few pores are formed, and the electrolysis of water is aggravated; the third stage is the arcing discharging stage, the oxidation process becomes more drastic, the formed coatings are punctured by arcing to form connected pores, and the size and number of pores are increased.

Key words: magnesium alloy; micro-arc oxidation; microstructure evolution; growth mechanism of oxidation coatings

Corresponding author: Chen Hong, Ph. D., Associate Professor, Material Science & Engineering School, Chang'an University, Xi'an 710064, P. R. China, Tel: 0086-29-82334590, E-mail: chenhong@chd.edu.cn