

添加剂对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜的影响

尚 伟^{1,2}, 陈白珍¹, 石西昌¹, 肖 湘¹

(1. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

(2. 桂林工学院, 广西 桂林 541004)

摘 要: 以铝酸钠和氢氧化钠为主要组元, 分别添加蒙脱石、EDTA、阿拉伯树胶的电解液对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化, 并用 SEM、EDS、XRD 和动电位极化曲线分析其微观组织结构和耐腐蚀性。结果表明, 3 种膜层的表面呈蜂窝状微观形貌, 陶瓷氧化膜中主要存在相有 $MgAl_2O_4$ 、 MgO 和 Mg_2SiO_4 。与 AZ91D 镁合金基体相比其耐蚀性均有不同程度提高, 其中以蒙脱石添加后膜层的耐蚀效果最好。

关键词: AZ91D 镁合金; 微弧氧化; 添加剂; 耐蚀性

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)02-0335-04

镁合金是最轻的金属材料之一, 应用潜力巨大, 但较差的耐腐蚀性能阻碍了镁合金的应用。随着我国汽车工业、3C 产品的发展, 镁合金应用范围的不断拓展, 表面防护技术的作用会越来越重要。目前, 有许多方法可在镁合金表面形成防护层, 如化学转化膜、电镀及化学镀、阳极氧化等^[1]。转化膜耐蚀性较差, 只能作为底层, 无法单独应用, 且传统的铬酸盐转化膜含有六价铬, 会对人体及环境造成强烈危害; 阳极氧化膜多孔, 要想得到满意的耐蚀性还需封孔处理, 增加了处理成本; 电镀及化学镀前处理相当困难, 且镀液存在污染。这些方法制备的膜层均不能承受恶劣环境下的腐蚀。

近年来兴起的微弧氧化是一种在传统阳极氧化基础上发展起来的新型表面处理技术。该技术是将 Al、Mg、Ti 等阀金属及其合金置于电解液中, 利用电化学方法, 使该材料表面产生火花放电斑点, 在热化学、等离子体化学和电化学共同作用下, 生成陶瓷氧化膜层^[2-4]。该陶瓷膜结构致密, 与基体结合牢固, 耐磨损, 耐腐蚀, 硬度高, 电绝缘性能优良, 而传统的化学转化膜、电镀、化学镀及阳极氧化处理方法得到的膜层性能无法与之相比。本实验对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化处理, 主要研究蒙脱石、EDTA、阿拉伯树胶等添加剂对镁合金微弧氧化膜微观结构和耐蚀性的影响。所采用的微弧氧化电解液对环境友好, 不仅不含六价铬、氟、磷及磷的化合物等对生态环境和人体健康有害的元素, 而且电解液成分简单, 易于维护。

1 材料及方法

试验材料采用 AZ91D 镁合金, 尺寸为 20 mm×15 mm×3 mm, 其成分如表 1 所示。

试样由 AZ91D 镁合金锭线切割而得, 对表面进行打磨、抛光、密封处理后, 将试样放入盛有碱洗液的烧杯中, 加热到 60~70 °C, 除油 10 min 后, 再用热水和冷水分别清洗试样表面。碱洗液配方为: Na_3PO_4 40 g/L, $NaOH$ 10 g/L, Na_2SiO_3 32 g/L。试验过程中用水均采用去离子水。

试验采用碱性电解液, pH 值为 12~13。主要是基于碱性电解液中, 反应生成的金属离子很容易转变成带负电的胶体粒子而进入膜层被重新利用, 其他金属离子也很容易转变为带负电的胶体离子而进入膜层, 调整和改变膜层的微观结构从而获得更好的性能。

电解液含有 $NaOH$ 、 $NaAlO_2$ 和添加剂, 本研究主要考察蒙脱石、EDTA 和阿拉伯树胶等添加剂对 AZ91D 镁合金微弧氧化成膜效果的影响。试验采用 HKDA 直流脉冲电源为微弧氧化电源, 占空比 0.5, 频率 50 Hz。利用扫描电子显微镜观察微弧氧化膜的表面形貌。能谱分析系统分析膜层成分。X 射线衍射仪分析膜层相组成。极化曲线由 CHI660B 型电化学工作站进行测试。

2 结果与分析

2.1 陶瓷膜的表面形貌和成分分析

收到初稿日期: 2008-01-29; 收到修改稿日期: 2008-04-11

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2006BAB09B04)

作者简介: 尚 伟, 女, 1978 年生, 博士研究生, 讲师, 中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-8877352, E-mail: shangw13@163.com

图 1 为不同添加剂的微弧氧化陶瓷膜表层微观组织。由图可见，微弧氧化膜表面存在许多“火山口”，“火山口”的直径比较均匀，都只有几微米，这些洞互不相连，它们是氧化物反应时的通道^[5]。添加阿拉伯树胶的电解液所制备的膜层（A-膜）表面好似有一层胶状物质，大孔洞较多，有部分微裂纹；添加 EDTA

的电解液所制备的膜层（E-膜）仅有少部分大的孔洞和微裂纹；而添加蒙脱石的试样（M-膜）表面几乎没有大的孔洞和微裂纹，主要由一些直径相近的小孔洞组成。因此，从微观形貌看，M-膜的耐蚀性应该是 3 个试样中较好的，这与后面动电位极化曲线的测试结果一致。

表 1 AZ91D 镁合金的成分

Table 1 Composition of AZ91D magnesium alloy

Components	Al	Zn	Mn	Fe	Be	Si	Cu	Ni	Mg
Content/%	8.8	0.81	0.21	0.002	0.001	0.026	0.0024	0.00032	Bal.

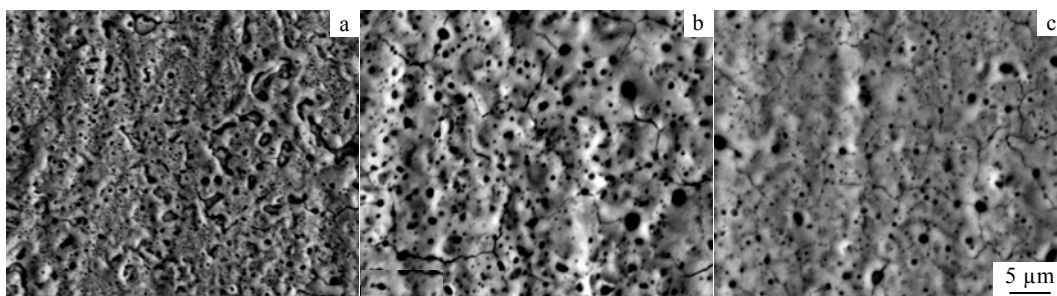


图 1 AZ91D 镁合金在不同添加剂电解液中微弧氧化膜的微观形貌

Fig.1 Morphologies of MAO films on magnesium alloy AZ91D treated in the solutions containing different additives: (a) M-film (montmorillonites); (b) E-film(EDTA); and (c) A-film(arabin)

产生如此形态结构主要是等离子体作用的结果。微弧氧化开始阶段，镁合金表面发生阳极氧化，形成一层较薄的网状结构的阳极氧化膜。当电压上升到一定值，存在于阳极氧化膜隙缝中的气体在电场作用下发生电离形成等离子体，并伴随着辉光放电，由此产生的高温将以孔隙为中心的膜层微区熔化，熔化的微区在冷却的电解液介质中随即发生冷凝并沉积在金属基体表面，形成陶瓷层。与此同时，等离子体在强烈的电场作用下发生定向运动形成等离子流，从冷凝沉积的膜层中喷出到电解液中，于是就形成了“火山”态表面凸起。

表 2 是含不同添加剂电解液中制备的微弧氧化膜的表面成分分析结果。从表 2 可以看到，添加不同添

表 2 AZ91D 镁合金在不同添加剂电解液中微弧氧化膜的 EDS 分析(at%)

Table 2 EDS analysis of MAO films on magnesium alloy AZ91D treated in the solutions containing different additives

Film No.	O	Na	Mg	Al
M-film	38.85	0.86	36.18	24.12
E-film	42.15	-	34.08	23.77
A-film	38.69	-	39.20	22.11

加剂电解液所制备的微弧氧化膜主要成分均为 Mg, Al, O, 还有少量的 Na, 经微弧氧化后的膜层中铝、氧含量较多，这些元素成分主要来源于电解氧化。

2.2 陶瓷膜的 X 射线衍射分析

微弧氧化中的反应是复杂的，一般包括化学、电化学和等离子化学等反应过程，电解液中的成分通过这些复杂的反应参与到陶瓷膜层的形成过程中，Khaselev^[6]等认为，微弧氧化产生的电火花的瞬间高温达 2000 °C, 在等离子体作用下形成的 Al₂O₃ 与膜层中的 MgO 烧结为具有尖晶石结构的 MgAl₂O₄ 相，而 MgAl₂O₄ 具有熔点高、强度大、耐腐蚀等特点。因此，微弧氧化处理后的镁合金的耐蚀性将大幅度提高。

图 2 是在不同添加剂电解液中微弧氧化膜的 XRD 图谱。可以看到，Mg 的衍射峰较强，这主要是由于膜层厚度较薄，X 射线穿透膜层直达基体所致，除此以外，氧化膜主要以尖晶石相的 MgAl₂O₄ 和方镁石结构的 MgO 为主，其次是 Mg₂SiO₄ 和 α-Al₂O₃，这一结果与文献报道制备的镁合金微弧氧化膜的结构基本一致^[7]，说明尽管氧化体系不同，但在此过程中发生的反应是一致的，即都生成了 MgAl₂O₄ 和 MgO。由于 MgAl₂O₄ 是尖晶石类型的陶瓷结构，使得氧化膜具有一些陶瓷的特征，耐腐蚀能力增强^[5]。

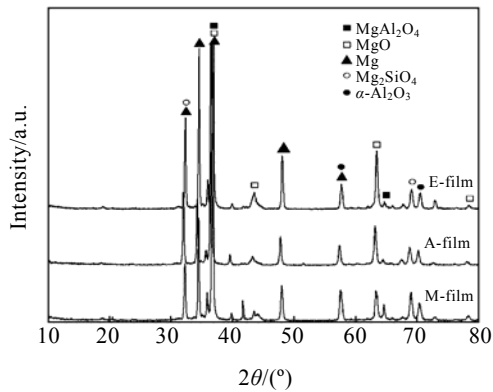


图 2 AZ91D 镁合金在不同添加剂电解液中微弧氧化膜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of MAO films on magnesium alloy AZ91D treated in the solutions containing different additives

2.3 陶瓷膜的耐蚀性分析

图 3 为 AZ91D 镁合金基体及经过微弧氧化处理后的试样在室温下于 3.5% NaCl 水溶液中测得的动电位极化曲线。其中 L 为镁合金基体，M、E、A 分别为在

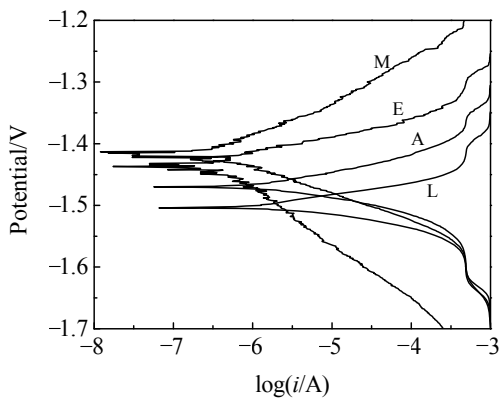


图 3 AZ91D 镁合金在不同添加剂电解液中微弧氧化膜的动电位极化曲线

Fig.3 Potentiodynamic polarization curves of MAO films on magnesium alloy AZ91D treated in the solutions containing different additives

添加蒙脱石、EDTA、阿拉伯树胶的电解液中经微弧氧化处理后的试样。表 3 为动电位极化曲线参数。从图中可以看出，与镁合金基体相比，在分别含有 3 种添加剂的铝酸盐电解液体系中经微弧氧化处理后，腐蚀电位均正移，腐蚀电流密度降低。沿阴极和阳极动电位极化曲线的直线段反推，得到交点对应的电位为腐蚀电位，对应的电流为腐蚀电流^[8]。R_p 为极化电阻，通过如下公式求得：

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3 \times I_{corr} \times (\beta_a + \beta_c)}$$

对于材料的耐腐蚀性来说，E_{corr}(自腐蚀电位)越正，R_p 越大，I_{corr}(腐蚀电流密度)越小，则材料的耐腐蚀性越好。由表 3 可以看出，镁合金基体的腐蚀电位为 -1.504 V，腐蚀电流密度为 8.974 μA/cm²；在含有阿拉伯树胶的电解液中经微弧氧化处理后，腐蚀电位为 -1.470 V，正向移动了 34 mV，腐蚀电流密度为 2.978 μA/cm²；在含有 EDTA 时，腐蚀电位为 -1.433 V，正向移动了 71 mV，腐蚀电流密度为 0.521 μA/cm²；而在含有蒙脱石的电解液中经微弧氧化后，腐蚀电位为 -1.413 V，正向移动了 91 mV，腐蚀电流密度为 0.277 μA/cm²，说明微弧氧化处理明显提高镁合金的抗腐蚀性能。

由于本实验进行微弧氧化时间较短，所制备氧化膜厚度较薄，因此，含不同添加剂膜层的塔菲尔斜率都较小^[9]。在分别含 3 种添加剂电解液中所制备的膜层里，M-膜的耐蚀性最好，其极化电阻为 3.610×10⁴ Ω·cm²，比镁合金基体提高了 60 多倍，可能是由于蒙脱石具有很强的吸附能力、胶体性和粘结力，是一种较好的微弧氧化添加剂。E-膜的耐蚀性仅次于 M-膜，其极化电阻为 1.903×10⁴ Ω·cm²，比镁合金基体提高了 30 多倍。而 A-膜的耐蚀性是 3 种微弧氧化膜中最差的，比镁合金基体的耐蚀性只有小幅度提高，但 A-膜的宏观形貌较好，颜色发白，非常光滑，而且可能由于其经常作为胶粘剂使用，在火花放电过程中，就可以封闭一些小的放电微孔，因此，可以尝试作为复合添加剂使用。

表 3 AZ91D 镁合金在不同添加剂电解液中微弧氧化膜的动电位极化曲线参数

Table 3 Parameters of potentiodynamic polarization curves of MAO films on magnesium alloy AZ91D treated in solutions containing different additives

Samples	β_a	β_c	$I_{corr}/A \cdot cm^{-2}$	E_{corr}/V	$R_p/\Omega \cdot cm^2$
Base	0.0213	0.0258	8.974×10^{-6}	-1.504	5.653×10^2
M-film	0.0476	0.0444	2.767×10^{-7}	-1.413	3.610×10^4
E-film	0.0316	0.0820	5.212×10^{-7}	-1.433	1.903×10^4
A-film	0.0305	0.0321	2.978×10^{-6}	-1.470	2.283×10^3

3 结 论

1) 以铝酸钠和氢氧化钠为主要组元, 分别添加蒙脱石、EDTA、阿拉伯树胶的电解液均具有较好的成膜性、稳定性和覆盖能力, 成分简单, 对环境无污染。

2) M-膜、A-膜、E-膜表面呈蜂窝状微观形貌, 在微弧氧化过程中, 电解液的元素也参与膜层形成的反应, 膜层主要由 $MgAl_2O_4$ 和 MgO 等物相组成。

3) M-膜、A-膜、E-膜的腐蚀电位均正移, 腐蚀电流密度降低, 耐蚀性比 AZ91D 镁合金基体有不同程度的提高, 其中以蒙脱石作为微弧氧化添加剂, 耐蚀效果最为明显, 是一种较好的微弧氧化添加剂。

参考文献 References

- [1] Gray J E, Luan B. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 336: 88
- [2] Li Jianzhong(李建中), Tian Yanwen(田彦文), Cui Zuoxing(崔作兴). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(3): 528
- [3] Jiang Bailing(蒋百灵), Zhang Xianfeng(张先锋). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(3): 393
- [4] Zhou Hui(周 慧), Li Zhenxian(李争显), Du Jihong(杜继红). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(8): 1330
- [5] Deng Shuhao(邓姝皓), Yi Danqing(易丹青), Gong Zhuqing(龚竹青) *et al. Material Science and Technology*(材料科学与工程)[J], 2007, 15(1): 22
- [6] Khaselev O, Weiss D, Yahalom T. *Electrochemical Soc*[J], 1999, 146(5): 1757
- [7] Xue Wenbin(薛文斌), Deng Zhiwei(邓志威), Chen Tonghe(陈通和) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1999, 28(6): 353
- [8] Guo Hongfei(郭洪飞), An Maozhong(安茂忠), Xu Shen(徐莘) *et al. Electroplating and Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2004, 23(6): 1
- [9] Duan Hongping, Yan Chuanwei, Wang Fuhui. *Electrochimica Acta*[J], 2007, 52: 378

Effects of Electrolyte Additives on the Performance of Micro-Arc Oxide Films on AZ91D Magnesium Alloy

Shang Wei^{1,2}, Chen Baizhen¹, Shi Xichang¹, Xiao Xiang¹

(1. Central South University, Changsha 410083, China)

(2. Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Micro-arc oxide (MAO) films were prepared on AZ91D magnesium alloy in an electrolyte bath of aluminate and sodium hydroxide with different additives such as montmorillonite, EDTA and arabin. The effects of additives on the chemical composition and corrosion resistance of MAO films were examined by means of SEM, EDS, XRD and potentiodynamic polarization in a 3.5% NaCl solution. The results show that the morphology of MAO films is like alveolate, and the microstructure is consisted of $MgAl_2O_4$, MgO and Mg_2SiO_4 phases. Compared with the untreated magnesium alloy, the MAO treated specimen exhibits higher corrosion resistance, especially for the films using montmorillonite as additive.

Key words: AZ91D magnesium alloy; MAO film; additives; corrosion resistance

Biography: Shang Wei, Candidate for Ph. D., Lectuer, College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-8877352, E-mail: shangw13@163.com