

MB26 镁合金微弧氧化陶瓷膜层性能

杜志惠¹ 王吉会² 张绪虎¹

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 天津大学材料科学与工程学院,天津 300072)

文 摘 利用扫描电镜、表面性能测试仪和电化学测试技术等研究了在铝酸盐电解液中,不同电流密度和氧化时间对 MB26 镁合金微弧氧化膜的表面形貌、厚度、结合力以及耐蚀性等性能的影响。结果表明:随氧化时间和电流密度的增加,MB26 镁合金微弧氧化膜层中的微孔数量减少,但孔变深。膜层厚度随氧化时间和电流密度的增加而线性增加,但与基体的结合力随之降低。氧化膜的耐蚀性随氧化时间和电流密度的增加呈先增加而后减小的趋势,该合金在铝酸盐体系中微弧氧化的最佳工艺为电流密度 0.2 A/cm^2 ,氧化时间 40 min。

关键词 微弧氧化,铝酸盐体系,厚度,结合力,耐蚀性

Properties of Microarc Oxide Films of Magnesium Alloy MB26

Du Zhihui¹ Wang Jihui² Zhang Xuhu¹

(1 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Magnesium alloy MB26 was microarc oxidized in aluminate system under different processing time and different current density. Surface morphology, elements, adhesion force and corrosion resistance were investigated by scanning electron microscopy, surface performance apparatus and electrochemical testing methods, and the effects of different processing parameters on quality of microarc oxide films were also investigated. The results indicate that with the increasing of time and current density, the amount of micropores in the microarc oxide film decreases, but the depth of micropores of the film increases. With the increasing of time and current density, thickness of microarc oxide films linearly increases, but adhesion force decreases, while the corrosion resistance increases firstly and then decreases. The optimized processing parameters for magnesium alloy MB26 in aluminate system are 40 min and 0.2 A/cm^2 .

Key words Microarc oxidation, Aluminate system, Thickness, Adhesion force, Corrosion resistance

1 引言

高强韧镁合金具有高的比强度、比模量以及优良的电磁屏蔽性、减震性、切削加工性和抛光性能,因此得到广泛的应用,尤其是近十几年来随着汽车和电子工业的迅速发展,大量的镁合金零部件被用来代替铝、塑料,甚至钢制零件。此外,高强韧镁合金优异的中温性能使得它能够在飞机和导弹上代替工程塑料和树脂基复合材料在电子舱、导弹壳体、尾翼、舵面等部位得到应用^[1]。但镁的化学稳定性低,电极电位低(-2.34 V),耐蚀性较差,因此必须进行表面处理才能适应耐蚀、耐磨的需求。阳极氧化是镁合金最常用的一种表面处理方法。微弧氧化(微弧等离子体氧化或阳极火花沉积),是在铝合金微弧阳极氧化和

普通阳极氧化的基础上发展的一种新技术,该技术利用高压高电流的作用在阳极区产生等离子微弧放电,使阳极区局部温度达到 2 000 左右^[1],使原来的氧化物熔化,生成一层氧化镁陶瓷层熔覆在金属表面,形成的陶瓷质阳极氧化膜,硬度极高^[2]、与基体结合强^[3]、耐磨^[4~5]、耐腐蚀性能优异^[6~7]。本文主要对 MB26 镁合金在无铬、无磷的铝酸盐溶液中采用微弧氧化技术制备的氧化膜的厚度、耐蚀性、结合力等性能进行研究,对膜层表面形貌和物相组成进行分析研究,并对微弧氧化工艺参数进行了探讨。

2 实验

2.1 材料和方法

实验所用材料为 MB26 压铸镁合金。试样与铜

收稿日期:2008-04-18

作者简介:杜志惠,1979年出生,硕士,主要从事有色金属材料及工艺研究工作。E-mail: lingjie_1979@sina.com

导线相连,并用环氧树脂密封,暴露的工作面积为 1 cm^2 。试样经打磨、抛光等表面预处理。采用碱性电解液,以偏铝酸钠为主盐,同时添加对微弧氧化成膜有促进作用的各种组分:酒石酸钠、硼砂、 H_2O_2 等。采用交流电压进行微弧氧化处理。选择电流密度分别为 0.1 、 0.2 、 0.3 A/cm^2 (处理时间恒定为 40 min);选择处理时间分别为 20 、 40 、 80 min (电流密度恒定为 0.2 A/cm^2)。

2.2 装置

试验所用微弧氧化装置如图 1 所示。电源为自制的 220 V 、 5 kW 电源,槽壁和 MB26 镁合金板分别做阴、阳极。

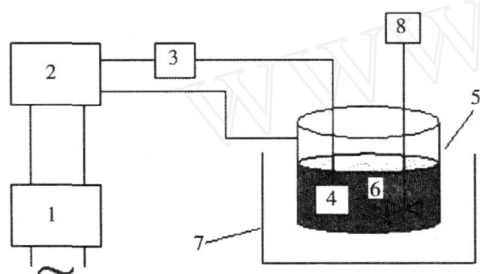


图 1 微弧氧化实验装置

Fig 1 Experiment equipment of microarc oxidation

1—调压器;2—变压器;3—滑线变阻器;4—试样;
5—不锈钢电解槽;6—电解液;7—冷却槽;8—搅拌器。

2.3 微弧氧化膜形貌观测和性能测试方法

微弧氧化膜表面形貌采用 Philip XL - 30L 型扫描电镜观测,并利用其 EDS 能谱仪测定氧化膜元素组成,同时利用 SDX3300 型 X 射线仪分析氧化膜的物相组成。

膜层与基体的结合力,由 MFT - 3000 表面性能测试仪进行测试,以氧化膜层和基体发生剥离时的临界载荷表示。

膜层耐蚀性能采用电化学阻抗谱来表征,电化学阻抗谱的测试采用三电极体系,试样为工作电极,不锈钢片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。所用腐蚀介质为 $3.5\% \text{ NaCl}$ 溶液,实验温度为 25°C 。所用仪器是美国的 PARSTAT2263 仪器。激励信号为幅值 5 mA 的正弦交流电流,扫描频率为 $100 \text{ kHz} \sim 50 \text{ mHz}$ 。

3 结果与分析

3.1 微弧氧化膜的表面形貌

经铝酸盐体系处理后,从宏观上看,微弧氧化膜层呈白色,表面光滑。图 2 和图 3 是不同处理时间、电流密度下铝酸盐体系中微弧氧化膜层的表面形貌。从微观看,微弧氧化膜层是两层结构,即外层的疏松多孔层和内层的致密层。随处理时间和电流密度的增加,膜中孔隙的数目减少,但深度增加。

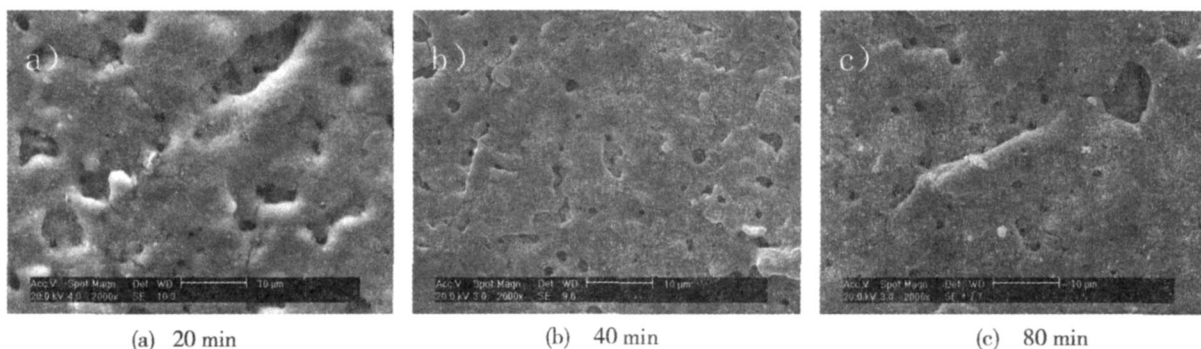


图 2 电流密度为 0.20 A/cm^2 、不同氧化时间下微弧氧化后的表面形貌

Fig 2 SEM micrographs of microarc oxide films prepared at 0.20 A/cm^2 for different processing time

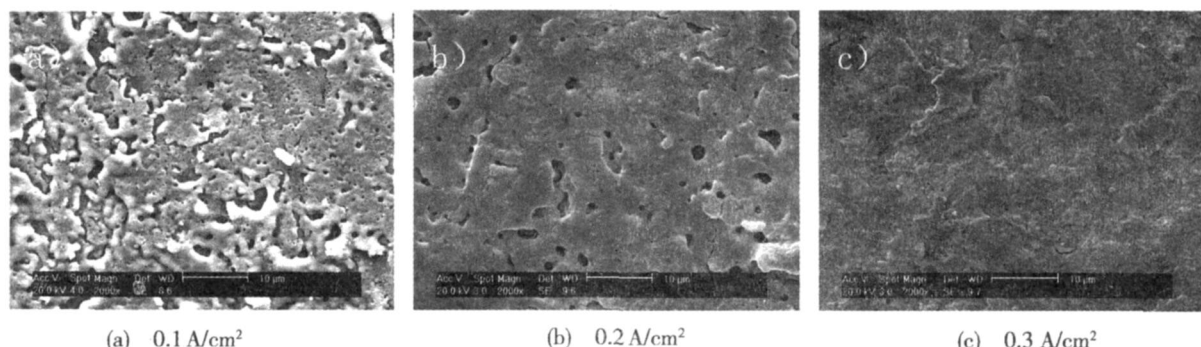


图 3 氧化时间为 40 min 、不同电流密度下微弧氧化后的表面形貌

Fig 3 SEM micrographs of microarc oxide films prepared for 40 min at different current densities

这是因为,电流密度小时,微弧氧化的能量密度小,生成的膜层较薄,且疏松多孔;随电流密度的增大,微弧氧化的能量密度增大,相同时间里,生成的膜层增厚。这使得膜层表面的放电越来越困难,电火花数量减少,为将已生成的膜层击穿而继续向内生长,电火花变大,因此膜层的孔隙率减少,但孔变深。从膜层的均匀性和致密性看,40 min、0.2 A/cm²和40 min、0.3 A/cm²条件下的膜层较好。

3.2 膜层成分和结构

图4为微弧氧化膜层的X射线衍射谱。可见,膜层主要由方镁石结构的MgO和尖晶石结构的MgAl₂O₄相组成。镁铝尖晶石具有熔点高、强度大、线胀系数低、耐侵蚀等优点。因此微弧氧化后表面形成的尖晶石相可以显著提高镁合金的耐腐蚀性能。

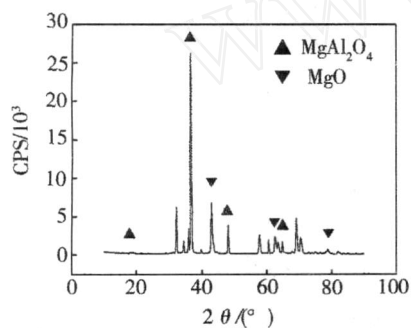


图4 微弧氧化膜层的X射线衍射谱

Fig 4 XRD spectrum of microarc oxidation film

表1和表2分别是不同电流密度、处理时间下经铝酸盐溶液中处理后微弧氧化膜的成分。

表1 不同电流密度下处理后微弧氧化膜的成分

Tab 1 Composition of microarc oxide film prepared at different current densities

元素	氧化膜的成分/% (质量分数)	
	40 min, 0.10 A/cm ²	40 min, 0.30 A/cm ²
O	36.28	49.36
Mg	57.53	36.10
Al	6.19	14.54
总量	100.00	100.00

表2 不同氧化时间下处理后微弧氧化膜的成分

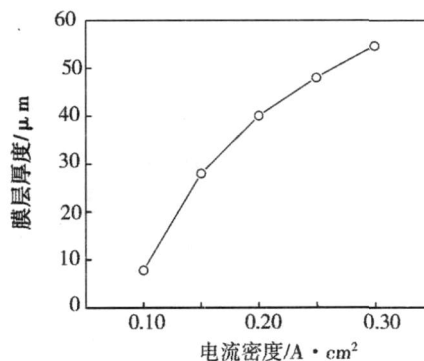
Tab 2 Composition of microarc oxidation film prepared at different processing time

元素	氧化膜的成分/% (质量分数)	
	20 min, 0.20 A/cm ²	80 min, 0.20 A/cm ²
O	23.76	29.26
Mg	75.60	69.94
Al	0.64	0.80
总量	100.00	100.00

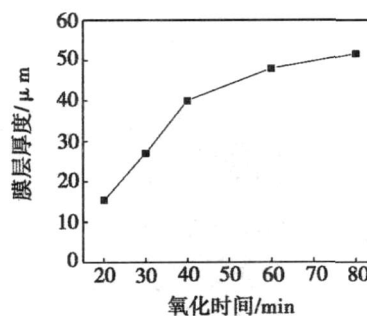
可见,随着电流密度的增加,膜中氧和铝的含量增大;随着处理时间的延长,膜中氧和铝的含量增大。结合图4中的物相分析,可以看出:随着电流密度和处理时间的增加,膜中耐蚀MgAl₂O₄相的组分增加。

3.3 膜层厚度

图5是不同电流密度和氧化时间下MB26镁合金微弧氧化膜层的厚度。可见随电流密度和氧化时间的增加,膜层厚度均呈线性增大,膜层厚度在7~50 μm变化。当电流密度和氧化时间超过0.2 A/cm²和60 min后,继续增大电流密度或延长氧化时间,微弧氧化膜厚度的增长趋势变缓,这是因为膜层生长到一定厚度时,因膜层阻挡,电火花放电困难,膜层继续向内生长速度变缓。



(a) 不同电流密度



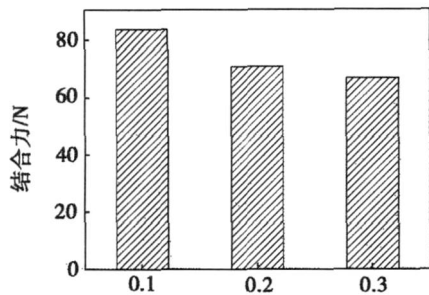
(b) 不同氧化时间

图5 微弧氧化膜层厚度与电流密度、氧化时间的关系曲线

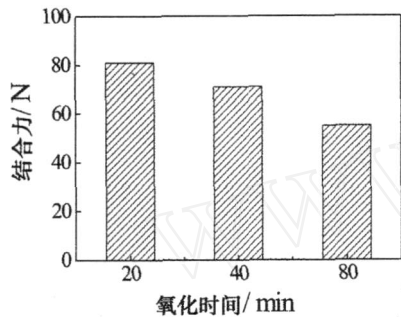
Fig 5 Relationship between thickness between microarc oxide films and different current densities and different processing time

3.4 膜层结合力

图6是不同电流密度、氧化时间下微弧氧化膜层与基体的结合力。可见,随电流密度和氧化时间的增加,膜层的结合力也随之略有降低,但结合力均在55N以上,即膜层与基体结合良好。综合图5的实验结果可见,膜层越厚,与基体的结合力就越小,这是因为促进膜层不断生长的能量来自表面火花放电,而膜层表面的孔隙就是火花放电的通道,因此氧化膜层的生长主要是表面疏松层的增厚,而不是致密层,并且氧化膜层是一种硬、脆层,因此膜层的结合力会随氧化膜厚度的增加而减小^[8]。



(a) 不同电流密度



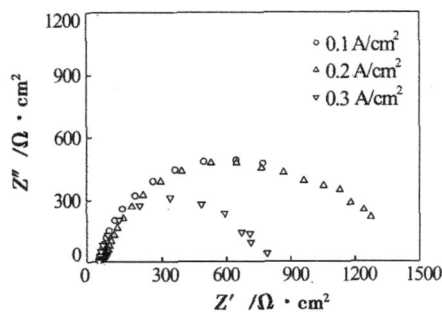
(b) 不同氧化时间

图 6 不同电流密度、不同氧化时间下获得的微弧氧化膜层结合力

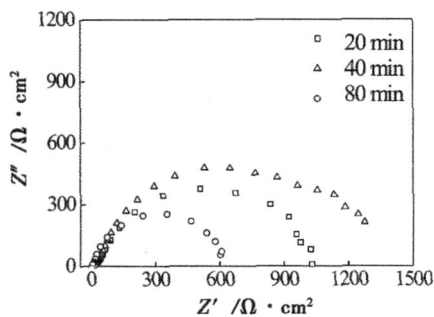
Fig 6 Adhesion force of microarc oxide films prepared for different current densities and at different processing time

3.5 膜层耐蚀性

不同氧化时间、电流密度下铝酸盐体系中微弧氧化膜层在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱如图 7 所示。



(a) 不同电流密度



(b) 不同氧化时间

图 7 不同电流密度、不同氧化时间下获得的微弧氧化膜在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱

Fig 7 EIS of microarc oxide films prepared for different current densities and at different processing time

随氧化时间和电流密度的增加,微弧氧化膜层的阻抗呈现先增加后减小的趋势,最大值都出现在氧化时间为 40 min、0.2 A/cm²处,阻抗值为 1400 Ω·cm²左右,即此条件下获得的氧化膜耐蚀性能最好。因此,MB26 镁合金在铝酸盐体系中微弧氧化的最佳工艺为电流密度 0.2 A/cm²,氧化时间 40 min。

4 结论

(1) 随氧化时间和电流密度的增加,MB26 镁合金微弧氧化膜层中的微孔数量减少,但孔变深。

(2) MB26 镁合金的微弧氧化膜层主要由方镁石结构的 MgO 和尖晶石结构的 MgAl₂O₄ 相组成。并且随着氧化时间和电流密度的增加,膜层中具有较好耐蚀性的 MgAl₂O₄ 相的组分增加。

(3) MB26 镁合金微弧氧化膜层的厚度随氧化时间和电流密度的增加而线性增加,但与基体的结合力随之降低。

(4) MB26 镁合金微弧氧化膜的耐蚀性随氧化时间和电流密度的增加呈先增加而后减小的趋势,该合金在铝酸盐体系中微弧氧化的最佳工艺为氧化时间 40 min,电流密度 0.2 A/cm²。

参考文献

- 徐河,刘静安,谢水生. 镁合金制备与加工技术. 北京:冶金工业出版社,2007
- RAMA Krishna L, SOMARAJU K R C, SUNDARARAJAN G. The tribological performance of ultrahard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation. *Surface and Coating Technology*, 2003; 163 ~ 164: 484 ~ 489
- 卫中领,陈秋荣,郭歆聪等. 镁合金微弧氧化的微观结构及耐蚀性研究. *材料保护*, 2003; 36(10): 21
- Nie X, Meletise I, Jiang J C. Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis. *Surface and Coating Technology*, 2003; 169 ~ 170: 143 ~ 146
- 来永春,邓志威,宋红卫等. 耐磨性微弧氧化膜的特性. *摩擦学学报*, 2004; 20(4): 304 ~ 306
- Nie X, Meletise E I, Jiang J C. Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis. *Surface and Coating Technology*, 2003; 169 ~ 170: 143 ~ 146
- Mizutani Y, Kim S J, Ichino R et al. Anodizing of Mg alloys in alkaline solutions. *Surface and Coating Technology*, 2003; 169 ~ 170: 143 ~ 146
- 魏同波,张学俊,王博等. 电流密度对铝合金微弧氧化膜的生长及结合力的影响. *材料保护*, 2004; 37(4): 4 ~ 6

(编辑 任涛)