

AM30 合金表面氧化锆微弧氧化涂层的腐蚀破坏过程

刘 锋¹ 俞 娟² 单大勇¹ 韩恩厚¹ 柯 伟¹

(1 中国科学院金属研究所,金属腐蚀与防护国家重点实验室,沈阳 110016)

(2 西安建筑科技大学冶金工程学院,西安 710055)

文 摘 对一种镁合金表面氧化锆微弧氧化膜在 3.5wt% 氯化钠溶液中的腐蚀破坏过程进行了研究。采用扫描电镜对浸泡过程中膜层的形貌进行了观察,采用 XPS 和 EDS 分析了膜层经长时间浸泡后表面产物的组成以及膜层表面元素含量的变化;采用 EIS 研究了膜层在浸泡过程中的破坏过程。研究表明,膜层结构的破坏与腐蚀介质的渗透过程密切相关,在浸泡初期膜层外层的电阻值快速下降。在膜层外层的保护下,膜层内层的破坏相对滞后。此外,膜层中 MgO 的水解促进了氧化膜的失效。

关键词 镁合金,微弧氧化膜,氧化锆,腐蚀

中图分类号: TG17

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.02.008

Corrosion Process of A Zirconium Oxides Plasma Electrolytic Oxidation(PEO) Coating on AM30 Alloy

LIU Feng¹ YU Juan² SHAN Dayong¹ HAN Enhou¹ KE Wei¹

(1 State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

(2 School of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055)

Abstract This paper studied the deterioration process of a plasma electrolytic oxidation(PEO) coating containing zirconium oxides on AM30 magnesium alloy in 3.5wt% NaCl solution. Morphologies of the coating after immersion for different time were observed using a scanning electron microscopy(SEM). The chemical composition of the corrosion products formed on the coating after immersion tests and the variation of the content of elements on the coating were investigated using X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS), respectively. Electrochemical impedance spectroscopy(EIS) was used to study the corrosion process of the coating. The experimental results suggest that the deterioration process of the coating is closely related to the diffusion process of corrosive media in the coating. The corrosion resistance of the coating's outer layer dramatically decreases in the initial immersion stage. The deterioration of the inner layer is delayed with the protection effect of the outer layer. Additionally, the decomposition of MgO accelerates the failure process of the coating.

Key words Magnesium alloys, Plasma electrolytic oxidation coating, Zirconium oxides, Corrosion

0 引言

镁合金因其具有较高的比强度、相对较低的密度、良好的电磁屏蔽性以及优良的减震性能,目前已被广泛应用在航空航天和汽车等工业领域^[1-2]。然而,这种合金的耐腐蚀性能较差,这大大限制了其在工业领域中的广泛应用^[3]。目前,表面处理是常用的镁合金的腐蚀防护的方法,主要包括转化膜处理、化学镀、阳

极氧化(微弧氧化)以及有机涂层保护等^[4-7]。

微弧氧化处理是通过溶液中等离子体放电的方式在镁合金表面形成一层均匀、连续的陶瓷涂层^[8]。考虑到镁合金的使用环境,微弧氧化处理技术多数针对镁合金的腐蚀防护问题。针对这种处理技术,研究的热点主要集中在电解质体系的开发以及处理工艺的优化上^[9-12]。在镁合金微弧处理液中获得的主要

修回日期:2014-01-20

基金项目:国家重点基础研究发展计划(2013CB632205);国家科技支撑计划(2011BAE22B05);国家自然科学基金(51171198)

作者简介:刘锋,1983年出生,博士,主要从事镁合金腐蚀与防护工作研究。E-mail:fengliu@alum.imr.ac.cn

成分为氧化镁。而氧化镁在水溶液中不稳定,长时间浸泡后容易水解生成氢氧化镁。这在一定程度上降低了涂层对镁合金的防护性能。因此,通过调整电解质成分来增加膜层中稳定相的比例是一种提高镁合金微弧氧化涂层耐腐蚀性能的一种有效手段^[13-17]。

作者发开出了一新的电解质体系并在此体系中制备出以氧化锆为主要成分的微弧氧化涂层^[18]。这个涂层在 3.5wt% NaCl 溶液中,表现出较好的耐腐蚀性能,本文对其腐蚀失效机理进行研究。

1 实验

1.1 材料

AM30 挤压镁合金,化学成分如表 1 所示。试样尺寸为 50 mm×25 mm×4 mm,试样经除油清洗、砂纸打磨(1000#)、清水清洗、酒精清洗和吹干处理后待用^[18]。

表 1 AM30 镁合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of AM30 magnesium alloy

							wt%
Al	Mn	Zn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
3.1	0.43	0.08	0.03	0.003	0.004	0.003	余量

1.2 实验设备

使用的电化学设备为 EG & G 公司生产的 M273 恒电位仪及 5210 锁相放大器;样品微观形貌的观察采用 XL30 FEG 型环境扫描电子显微镜,膜层的成分采用扫描电子显微镜所配置的 EDS 电子探针分析系统;膜层表面腐蚀产物的分析采用 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱。

1.3 样品制备

将制备好的样品浸入到 3.5wt% NaCl 溶液中,每隔 12 h 更换一次 NaCl 溶液。在电化学实验过程中,浸泡不同时间后的样品经冷风吹干后采用石蜡封样,留有 10 mm×10 mm 的测试面积。测试系统为三电极系统,其中,工作电极为镁合金样品,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片。测试过程中,频率为 100 kHz~10 MHz,扰动信号为 5 mV 的正弦波,初始延时时间为 600 s。数据拟合采用的软件为 Zsimp Win3.20,拟合误差控制小于 10%。

2 结果及讨论

2.1 浸泡过程中膜层形貌的变化

图 1 为浸泡不同时间后膜层的表面形貌照片(背散射)。从图 1(a)可以看出,膜层的表面微观形貌显著不同于传统镁合金微弧氧化膜,即膜层表面微孔中有化合物的填充,填充物质主要为氟化镁^[18]。膜层表面的裂纹较少。当浸泡时间增加到 48 h 时[图 1(b)],膜层表面中出现大量裂纹。此时在膜层表面并未发现膜层出现溶解破坏的特征。当浸泡时间增加到 144 h 时[图 1(c)]时,膜层表面裂纹的数量进一步增加,但膜层表面微孔区域的形貌特征变化不大;当浸泡时间增加到 280 h 时[图 1(d)]时,除膜层表面裂纹的数量的增加外,膜层的组织依旧保持完整,并未出现膜层腐蚀脱落的现象。浸泡过程中,腐蚀介质导致膜层表面某些薄弱区域受到腐蚀破坏,这导致这些区域出现了裂纹。但长时间浸泡后,膜层的大部分区域依旧保持完整则说明该涂层在水溶液中具有较高的化学稳定性。

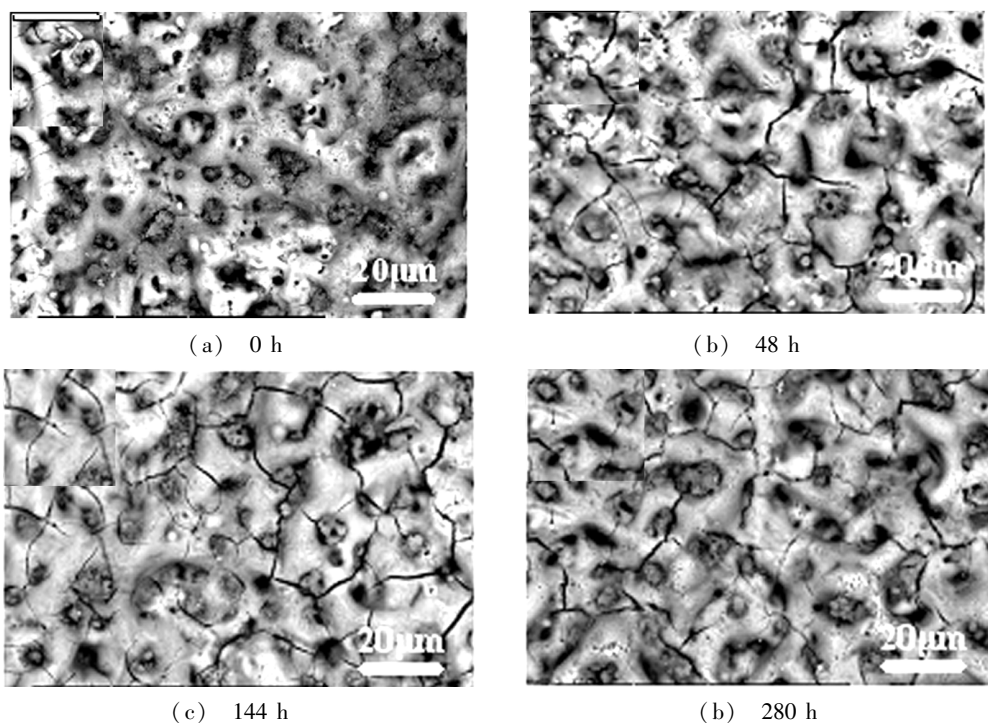


图 1 浸泡不同时间后膜层的表面形貌照片

Fig.1 Surface morphologies of the coating after immersed in 3.5wt% NaCl solution for different time

图 2 是浸泡不同时间后膜层的截面形貌照片(背散射)。从图 2(a)可以看出,膜层的结构致密。在浸泡初期,腐蚀介质通过膜层表面的微孔以及裂纹等缺陷向膜层内部渗透,膜层的腐蚀主要发生在膜层表面微孔及裂纹的底部[图 2(b)箭头位置];随着浸泡时间的延长[图 2(c)],腐蚀介质进一步向膜层内

部渗透,并逐步引起膜层内部组织的破坏;当浸泡时间延长到 280 h[图 2(d)],整个膜层中均出现了一定的腐蚀信息,这表明腐蚀介质已经逐渐扩散至膜层/基体界面。当腐蚀介质与基体金属接触后,会造成基体金属的腐蚀。在膜层底部的腐蚀产物会破坏膜层的结构,而导致膜层的失效。

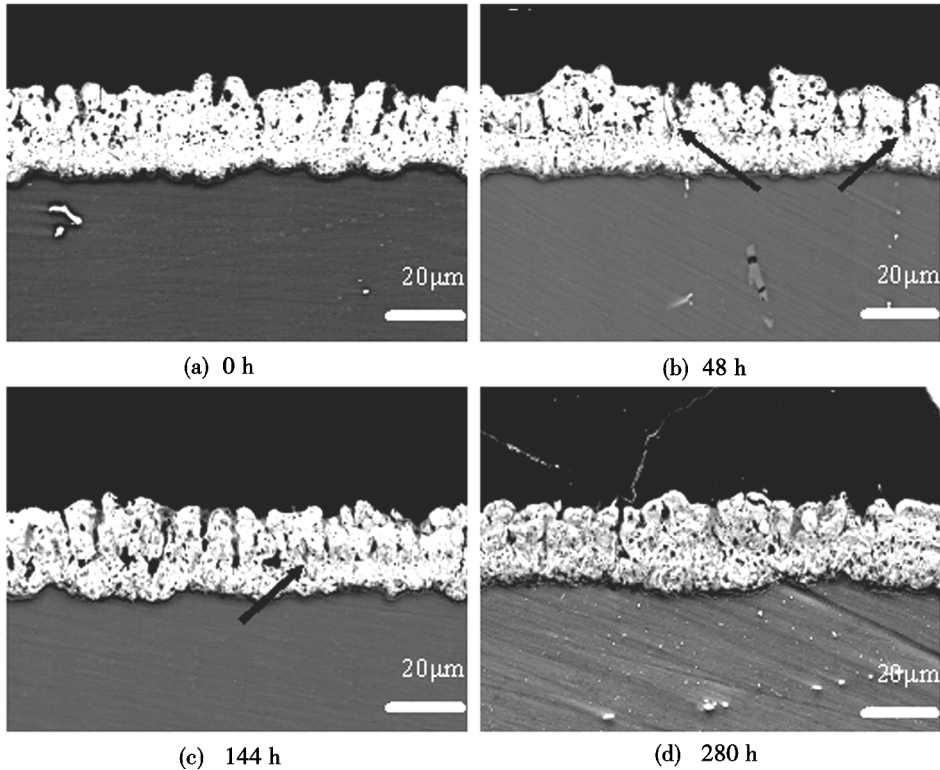


图 2 浸泡不同时间后膜层的截面形貌照片

Fig. 2 Cross-sectional morphologies of the coating after immersed in 3.5wt% NaCl solution for different time

2.2 膜层表面腐蚀产物的分析

图 3 是浸泡前后膜层表面元素含量的分析结果。可以看出,经过长时间浸泡后,膜层中 F、Mg 的含量明显降低,而 Zr 和 O 的含量明显增加。图 4 是膜层浸泡 280 h 后膜层表面产物的 XPS 分析结果,可以看出[图 4(a)],膜层主要由 Mg、Al、F、O、Zr、P 等元素组成;从 Mg 2p 峰的分析结果可以看出,膜层的表面出现了 $Mg(OH)_2$ 。EDS 和 XPS 的分析结果都表明膜层中与镁或者氟元素相关的物质经过长时间浸泡

后出现了水解。

膜层的主要成分除了 $Mg_2Zr_5O_{12}$ 和 ZrO_2 外^[18],还含有 MgO、 MgF_2 及磷酸镁。这几种膜层物质在水溶液中稳定性较低的物质为氧化镁。因此,经过长时间浸泡后,膜层中的氧化镁先发生水解,使膜层中镁含量降低。氟化镁主要存在于膜层表面微孔区域,当氧化镁出现水解时,氟化镁会进入到溶液,这引起了膜层中 F 含量的降低。因此,随着膜层中 Mg、F 等元素含量的降低,Zr 元素的含量增加。

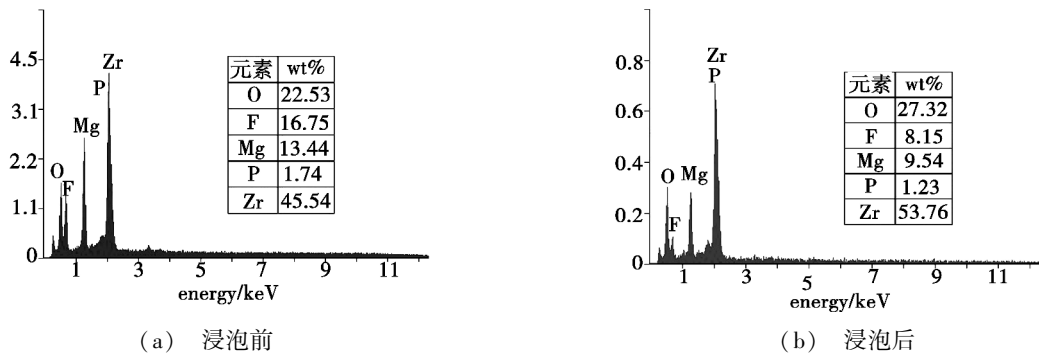
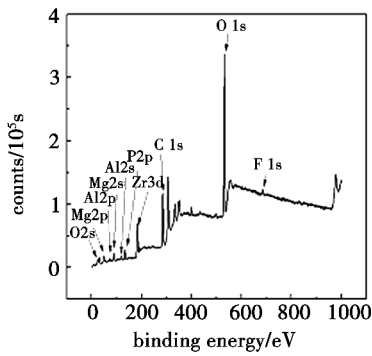
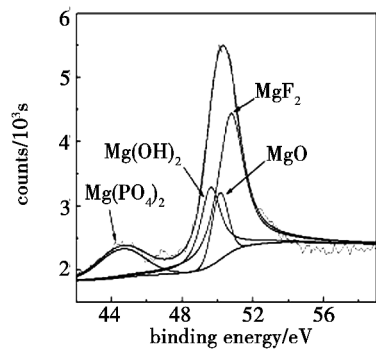


图 3 浸泡前后膜层表面元素的变化情况

Fig. 3 Variation of the content of the elements in the surface of the coating before and after immersion test



(a) 全谱分析



(b) Mg 2p 峰分析

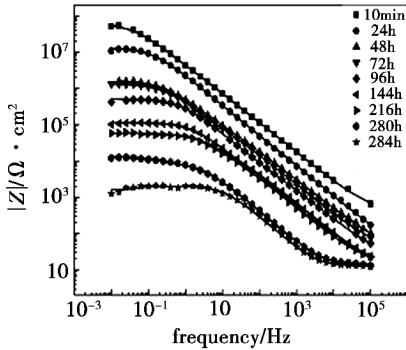
图4 浸泡280 h后膜层表面产物的XPS分析结果

Fig.4 XPS analysis of the corrosion products in the surface of the coating after immersion in 3.5wt% NaCl solution for 280 h

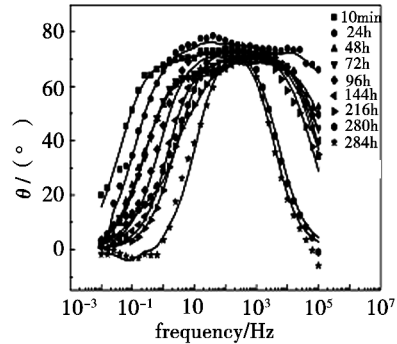
2.3 浸泡过程中膜层的阻抗特征分析

图5为浸泡不同时间后膜层的阻抗测试结果。一般地,膜层由外层多孔层和内层致密层所组成。阻抗测试时,图(a)中的中高频部分反映膜层外层多孔层的信息,图中的低频部分反映内层致密层与溶液之间的界面的信息。可以看出,在浸泡的前48 h,膜层外层的阻抗值 $|Z|$ 迅速下降;在剩余的浸泡时间内,

膜层的电阻值随浸泡时间的增加逐渐降低。当浸泡时间达到284 h时,膜层的低频阻抗值出现了大幅的下降,此时腐蚀介质已扩散到基体/膜层界面并引起了基体的腐蚀。为了更准确的研究膜层的腐蚀破坏过程,采用等效电路对阻抗结果进行解析。图6是与膜层阻抗谱对应的等效电路,其拟合结果如图5中的实线部分。



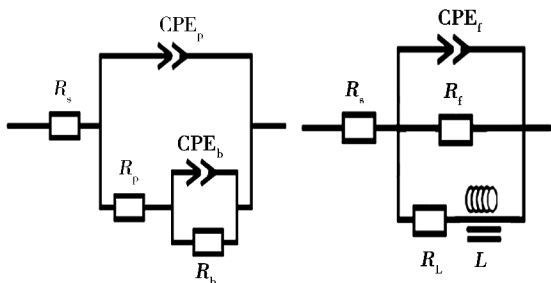
(a) Bode $|Z|$



(b) Bode angle

图5 浸泡不同时间后膜层的阻抗测试结果

Fig.5 EIS results of coated sample after immersed in 3.5wt% NaCl solution for different time



(a) less than 280 h (b) 284 h

图6 与阻抗测试结果对应的等效电路

Fig.6 Equivalent circuits of EIS plots for different immersion time

在浸泡时间小于280 h时,采用如图6(a)所示的等效电路对阻抗测试结果进行拟合比较合适。其中, R_s 为溶液电阻,就是测试过程中测试电极与辅助电极之间的溶液电阻; CPE_p/R_p 表征膜层外层多孔层的特征,其中 CPE_p 是对应膜层外层多孔层的常相位角

元件, R_p 表征膜层外层多孔层电阻; CPE_b/R_b 表征膜层外层多孔层的特征,其中 CPE_b 是对应膜层内层致密层的常相位角元件, R_b 表征膜层内层致密层电阻。当浸泡时间达到284 h即膜层出现腐蚀破坏时,采用6(b)所示的等效电路对曲线进行拟合比较合适,其中 R_s 为溶液电阻, CPE_f/R_f 表征的是点蚀区域腐蚀产物膜层的信息, R_L/L 表征的是样品表面的点蚀信息,其中 R_L 为点蚀区域的电荷转移电阻。

图7为膜层外层和内层电阻值随浸泡时间的变化规律。从膜层电阻值的变化可以了解到膜层在浸泡过程中的破坏过程。在浸泡初期,腐蚀介质通过扩散方式从膜层外层向内部进行渗透,外层和内层共同承担对基体合金的保护。在浸泡的前48 h,膜层外层的电阻值出现了快速的下降。在膜层外层的保护下,内层的破坏相对滞后,内层的电阻值在浸泡的前48 h内出现了小幅的下降。伴随着腐蚀介质在膜层中横向和以

及向基体方向的扩散,膜层内层及外层的电阻值均随浸泡时间的延长逐渐下降。需要指出的是,膜层中氧化锆的存在会降低膜层的腐蚀破坏速度,这主要是因为这种物质在水溶液中具有较高的化学稳定性。当浸泡时间达到 284 h,腐蚀介质已经通过膜层内层的薄弱区域到达基体并导致了基体的腐蚀。这里需要指出的是,经过长时间浸泡后膜层的强度也大幅下降,浸泡 144 h 后用指甲即可将膜层从样品上刮除。

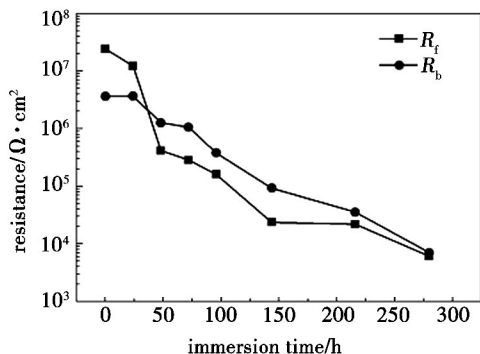


图7 浸泡过程中膜层外层电阻值 R_p 和膜层内层电阻值 R_b 的变化情况

Fig. 7 Variation of corrosion resistance of outer porous layer (R_p) and inner dense layer/interface (R_b) with immersion time

3 结论

(1) 浸泡过程中,膜层表面的某些薄弱位置受到介质侵蚀而逐渐出现裂纹,且裂纹的数量随浸泡时间的延长而增多;

(2) 膜层的初期腐蚀破坏主要发生在膜层表面微孔及裂纹的底部,随着浸泡时间的延长,腐蚀介质进一步向膜层内部渗透,并逐步引起膜层内部组织的破坏;

(3) 浸泡过程中,膜层中 MgO 的水解引起了膜层表面元素含量的变化,即经过长时间浸泡后,膜层表面 F 、 Mg 两种元素的含量的降低,而 Zr 和 O 元素的含量的增加;

(4) 膜层外层的电阻值在浸泡初期(前 48 h)快速下降,在膜层外层的保护下膜层内层的破坏相对滞后,但随着浸泡时间的继续增加,膜层内层及外层的电阻值逐渐下降。

参考文献

[1] Cole G S, Sherman A M. Light weight materials for automotive applications[J]. *Materials Characterization*, 1995, 35(1): 3-10

[2] Immarigeon J P, Holt R T, Koul A K, et al. Lightweight materials for aircraft applications [J]. *Materials Characterization*, 1995, 35(1): 41-67

[3] Song G L, Atrens A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys[J]. *Advanced Engineering Materials*, 1999, 1(1): 11-33

[4] Liu F, Shan D Y, Han E H, et al. Barium phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium Alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18: 344-348

[5] Zhang R F, Zhang S F, Duo S W. Influence of phytic acid concentration on coating properties obtained by MAO treatment on magnesium alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(18): 7893-7897

[6] Song Y W, Shan D Y, Han E H. High corrosion resistance of electroless composite plating coatings on AZ91D magnesium alloys[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(5): 2135-2143

[7] 周婉秋, 单大勇, 曾荣昌, 等. 镁合金的腐蚀行为与表面防护方法[J]. *材料保护*, 2002, 35(7): 1-3

[8] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 122(2/3): 73-93

[9] Duan H P, Yan C W, Wang F H. Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(11): 3785-3793

[10] Liang J, Guo B G, Tian J, et al. Effects of NaAlO_2 on structure and corrosion resistance of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in phosphate-KOH electrolyte [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 199(2/3): 121-126

[11] Blawert C, Heitmann V, Dietzel W, et al. Influence of electrolyte on corrosion properties of plasma electrolytic conversion coated magnesium alloys [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(21): 8709-8714

[12] Bala Srinivasan P, Liang J, Blawert C, et al. Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(7): 4212-4218

[13] Liang J, Bala Srinivasan P, Blawert C, et al. Comparison of electrochemical corrosion behaviour of MgO and ZrO_2 coatings on AM50 magnesium alloy formed by plasma electrolytic oxidation [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(10): 2483-2492

[14] Han Y, Song J F. Novel $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}/\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}-\text{ZrO}_2-\text{MgF}_2$ gradient layer coating on magnesium formed by microarc oxidation [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(8): 1813-1816

[15] Mu W, Han Y. Characterization and properties of the $\text{MgF}_2/\text{ZrO}_2$ composite coatings on magnesium prepared by microarc oxidation [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(17): 4278-4284

[16] Liu F, Shan D Y, Song Y W. Formation process of composite plasma electrolytic oxidation coating containing zirconium oxides on AM50 magnesium alloy [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21: 943-948

[17] Liu F, Shan D Y, Song Y W, et al. Corrosion behavior of the composite ceramic coating containing zirconium oxides on AM30 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(11): 3845-3852

[18] Liu F, Shan D Y, Song Y W, et al. Effect of additives on the properties of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AM50 magnesium alloy in electrolytes containing K_2ZrF_6 [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206(2/3): 455-463

(编辑 吴坚)