

加压幅度对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜的影响

吕维玲, 马 颖, 陈体军, 徐卫军, 杨 健, 郝 远

(兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 研究了硅酸盐体系中加压幅度对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层结构及耐磨、耐蚀性能的影响。结果表明: 随着加压幅度的增大, 微弧氧化膜层的厚度、孔隙度和结合力都呈先增大后减小的趋势, 且都在加压幅度为 20 V 时出现了最大值; 粗糙度随着加压幅度的增大而增大。当加压幅度不小于 25 V 时微弧氧化膜层耐蚀能力强。

关键词: AZ91D 镁合金; 微弧氧化; 加压幅度; 微观结构; 耐蚀性

中图法分类号: TG146.2⁺2; TG174.451

文献标识码: A

文章编号: 1002-185(2009)08-1480-04

镁合金具有密度小、比刚度和比强度高、能量衰减系数大、良好的电磁屏蔽性等优点, 被誉为 21 世纪的绿色金属材料。但其电极电位低, 表面极易腐蚀, 硬度小, 耐磨性差, 制约了镁合金的广泛应用, 必须对其进行适当的表面改性后方能长期使用^[1]。目前针对镁合金表面改性的方法大致可分为 3 类: 化学处理、阳极氧化和金属镀层。但传统的化学处理和阳极氧化存在着膜层薄、耐蚀性和耐磨性差、以及因铬酐加入污染环境等问题, 难以满足防腐、耐磨和环保的要求^[2]。微弧氧化是近年来兴起的一种较新的镁合金表面改性技术, 被认为是最有发展潜力的表面处理技术之一, 形成的膜层不仅耐磨性好, 且具有绝缘性能、美观及与基体结合良好等特点^[3]。该技术得到了广泛关注, 国内外学者在此领域均取得了丰硕的成果^[1,4]。但膜层疏松多孔致使其耐蚀性较差, 须经严格涂漆封孔处理后才能使用, 仅作为涂漆前的预处理工序。因此, 缩短处理时间, 提高生产效率则显得尤为重要。马颖^[5]等人发明了一种快速成膜工艺, 处理 4~5 min 可以获得与传统工艺处理 30 min 的厚度^[6]和结构相当的膜层, 生产效率明显提高。这方面的研究仅侯伟骞^[7]等人做了一些初步研究, 未见其他报道。本实验着重研究硅酸盐体系中快速成膜工艺中的重要参数加压幅度对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜微观结构及性能的影响。

1 实 验

所用合金为商用 AZ91D 镁合金锭。将其放入电阻坩埚炉中熔炼, 覆盖剂为 RJ2。当温度达到 680 ℃时

用 C₂Cl₆ 精炼, 升温至 710 ℃浇入金属型腔, 得到直径为 55 mm 的圆棒加工成直径 40 mm、厚 8 mm 的圆饼试样。使用前用 1200#砂纸打磨-去离子水清洗-丙酮超声清洗-热风吹干。

加压氧化法是以起弧电压为准, 以一定的加压幅度手动调节电压。具体方案为: 在加压时间间隔 2 min 和加压次数 4 次不变的情况下, 加压幅度分别为 5、10、15、20、25、30 V。用 TT230 数字式涂层测厚仪、2206 型表面粗糙度测量仪 (E34-001)、W-92 涂层附着力划痕试验机分别测量膜层厚度、粗糙度、结合力; 用 JSM-6700F 和 JSM-5600LV 扫描电子显微镜观察表面和截面形貌; 用 DT2000 通用图像分析软件分析孔隙率; 用 CHI600 电化学工作站评价其耐蚀性。

2 结果与分析

2.1 加压幅度对微弧氧化膜层厚度、粗糙度和结合力的影响

微弧氧化膜层厚度、粗糙度和结合力与加压幅度的关系如图 1 所示。图 1a 表明, 厚度随加压幅度的增大先增大后减小, 加压幅度 20 V 时达最大值。加压幅度小于 20 V 时, 提高加压幅度可提高终止电压, 而终止电压决定膜层厚度^[8]; 加压幅度超过 20 V 时, 同一时刻电压较高, 而厚度的增加使弧光密度减小, 因而单个弧光强度增大, 膜层脱落的倾向增大, 导致膜层的生长缓慢, 出现了减小趋势。图 1b 表明, 粗糙度随加压幅度的增大而增大, 氧化的总时间较短, 粗糙度值都小于 2 μm。这是由于膜层表面的熔融物颗粒随加

收到初稿日期: 2008-07-21; 收到修改稿日期: 2009-06-08

基金项目: 国家“973”计划项目 (2007CB613700); 甘肃省科技重大专项项目 (0702GKDA024); 省际国际科技合作计划项目 (0708WCGA151) 和教育部春晖计划项目 (Z2006-1-62002)

作者简介: 吕维玲, 女, 1982 年生, 博士, 兰州理工大学, 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973254, E-mail: linzi1107@163.com

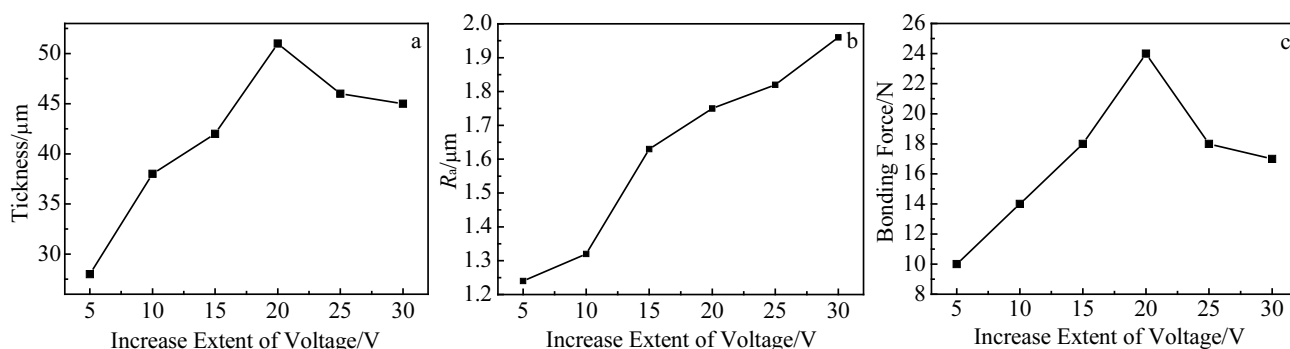


图 1 微弧氧化膜层厚度(a), 粗糙度(b)和结合力(c)与加压幅度之间的关系

Fig.1 The relationship between (a) thickness, (b) roughness, and (c) bonding force and increase extent of voltage for MAO coatings

压幅度的增大而增大且大颗粒的数目增多的缘故。所以, 该工艺可通过增大加压幅度来增大粗糙度, 增加后续处理的涂挂性; 也可通过减小加压幅度来减小粗糙度, 使得膜层耐磨、耐蚀且耐疲劳等。图 1c 表明, 结合力随加压幅度的增大先增大后减小, 加压幅度 20 V 时达最大值。膜层的结合力由膜基结合力和自身的内聚力组成, 随电流密度和电解液电导率的增加而减小^[9]。加压幅度小于 20 V 时, 氧化电压升高, 反应能量增大, 微冶金结合程度提高, 其膜基结合力也提高; 加压幅度大于 20 V 时, 过大的能量使膜层致密度下降, 导致膜层内聚力降低。

2.2 加压幅度对微弧氧化膜层微观结构的影响

2.2.1 加压幅度对微弧氧化膜层表面形貌及其孔隙度的影响

图 2 所示为不同加压幅度下膜层的表面形貌。图

2a 表面比较平整, 孔隙尺寸小于 2 μm 、数目多且分布均匀, 熔融物颗粒尺寸也小、分布均匀; 图 2b 中熔融物颗粒增大, 且出现了 6 μm 左右的大孔隙, 但数量较少; 图 2c 中熔融物颗粒增大, 孔隙尺寸变化不大, 但大孔隙数目增多。图 2d、2e、2f 中熔融物颗粒迅速增大, 孔隙尺寸普遍增大, 大孔隙尺寸大于 10 μm 且数量也增多, 但总的数量却减少。因为加压幅度较小时, 电压较低, 反应的能量也较小, 反应温和, 熔融物喷出而形成的孔隙尺寸小, 而微弧区的冷却速度快, 则孔隙的数目就多且分布均匀。随加压幅度的增大, 电压升高, 反应剧烈, 放气量和放气阻力增大, 形成的孔隙逐渐变大, 由于单个弧光强度增大并增多导致大尺寸孔隙也出现并增多, 使得表面熔融物颗粒增大且大尺寸颗粒的数目增多。所得的膜层均没有出现裂纹, 说明所选用的加压幅度满足氧化的热力学及动力学条件^[10]。

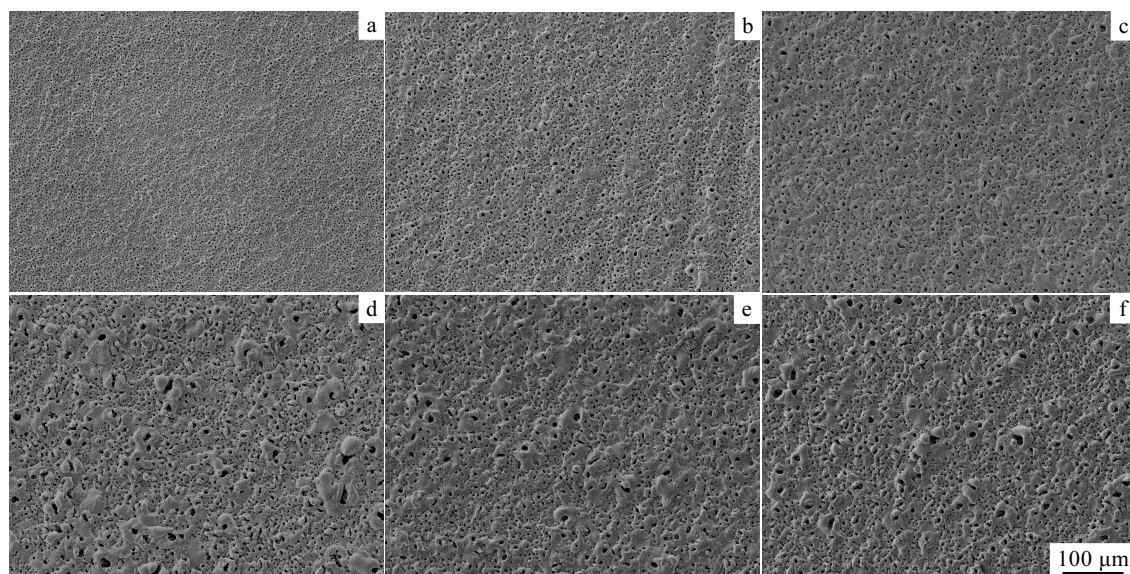


图 2 不同加压幅度下膜层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of the MAO coatings formed under different increase extent of voltages:

(a) 5 V, (b) 10 V, (c) 15 V, (d) 20 V, (e) 25 V, and (f) 30 V

图 3 给出膜层孔隙度与加压幅度之间的定量关系。孔隙度呈先增大后减小的趋势, 加压幅度为 20 V 时达最大值。因为加压幅度大于 20 V 时, 单个弧光强度变大而弧光密度减小, 膜层表面孔隙变大, 但是孔隙的总数目却减少。与图 2 所示膜层表面孔隙的尺寸、数量和分布规律一致。

2.2.2 加压幅度对微弧氧化膜层截面形貌的影响

图 4 所示为不同加压幅度下微弧氧化膜层的截面形貌。可见, 厚度与测量值的变化一致, 膜基界面起伏不平, 界面附近没有孔隙、裂纹等缺陷, 说明膜基结合良好。靠近基体的内层较致密, 经过机械抛光后相对平整, 而外层较疏松, 可观察到外层局部有脱落, 加压幅度大于 20 V 时, 外层脱落严重, 因为加压幅度

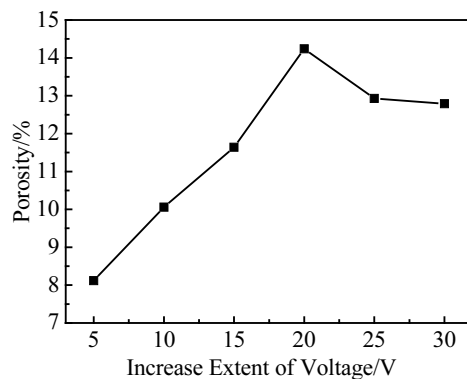


图 3 微弧氧化膜层孔隙度与加压幅度之间的关系

Fig.3 The relationship between porosity of MAO coatings and increase extent of voltage

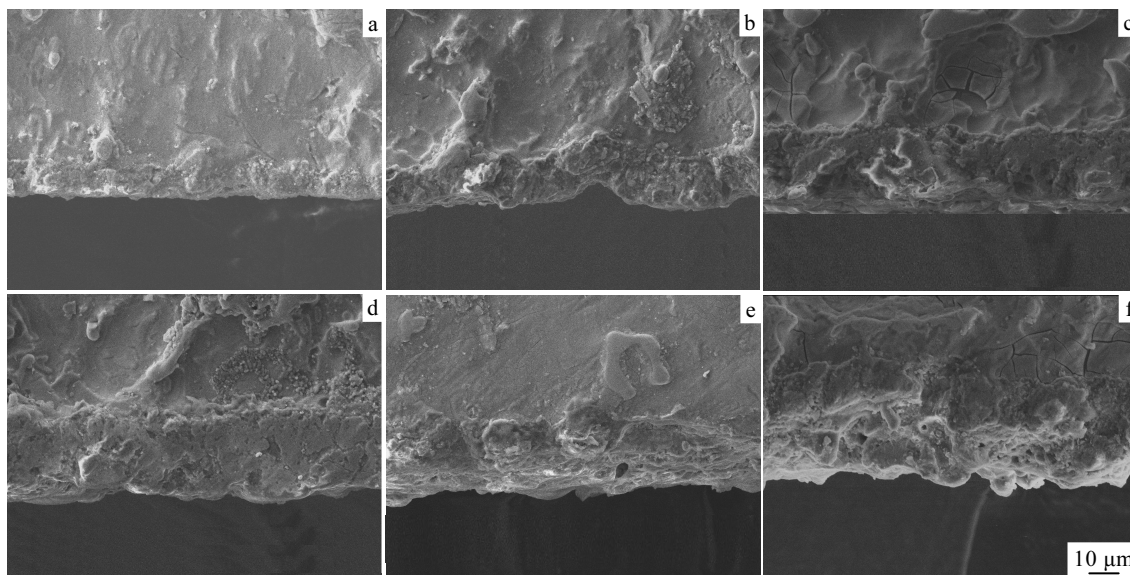


图 4 不同加压幅度下膜层的截面形貌

Fig.4 Cross-section morphologies of the MAO coatings formed under different increase extents of voltage:

(a) 5 V, (b) 10 V, (c) 15 V, (d) 20 V, (e) 25 V, and (f) 30 V

大于 20 V 时, 膜层的成膜速率增大过快导致膜层的外层疏松多孔。

2.3 加压幅度对膜层耐蚀性的影响

图 5 所示为膜层腐蚀 48 h 时 Tafle 曲线与加压幅度的关系。与基体相比, 加压幅度小于 25 V 时, 腐蚀电位都略有负移, 但腐蚀电流却逐步减小, 说明耐腐蚀性逐步提高; 加压幅度不小于 25 V 时, 腐蚀电位大幅度正移 (约 200 mV), 腐蚀电流明显减小 (约 3.5~5 个数量级), 耐腐蚀性变得很强。耐蚀性与膜层的致密性有关, 致密性越好, 耐蚀性越好^[11]。加压幅度不小于 25 V 时, 膜层在相对较高的能量下生成, 孔隙度小, 大孔隙数目多, 但通孔数目少, 所以膜层相对致密, 故耐蚀性佳; 加压幅度小于 25 V 时, 膜层在较低能量

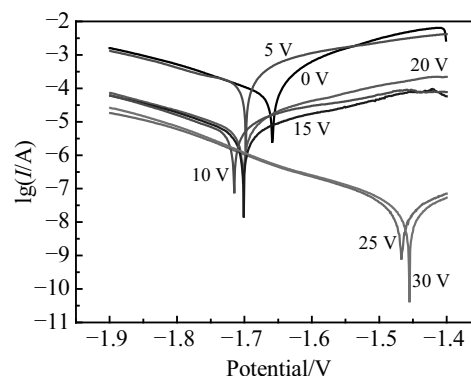


图 5 不同加压幅度下微弧氧化膜层 Tafle 曲线

Fig.5 Tafle curves of MAO coatings under different increase extent of voltage (48 h)

下生成,膜层中存在通孔,为腐蚀介质的侵蚀提供了通道,导致腐蚀速度加剧,耐蚀性较差。

3 结 论

1) 硅酸盐体系中 AZ91D 镁合金快速成膜工艺稳定,利用在相同的时间间隔下提高加压幅度的方法来提高生产效率可行。

2) 随加压幅度的增大,微弧氧化膜层的厚度、孔隙度和结合力都先增大后减小,且都在加压幅度为 20 V 时达最大值;粗糙度随加压幅度的增大而增大;膜层表面均没有裂纹。

3) 快速成膜工艺中加压幅度不小于 25 V 时,膜层耐蚀性最佳。

参考文献 References

- [1] Gray J E, Luan B. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 336: 88
- [2] Zhang Rongfa(张荣发), Shan Dayong(单大勇), Han Enhou(韩恩厚) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(7): 1136.
- [3] Dittrich K H, Leoard L G. *Crystal Research and Technology*[J], 1984, 19(1): 93
- [4] Li Kejie(李克杰), Li Quan'an(李全安). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S3): 199.
- [5] Ma Ying(马 颖), Xu Weijun(徐卫军), Chen Tijun(陈体军) *et al. Chinese Patent*. 00610042990[P]. 2007
- [6] Yan Fengyun(阎峰云), Lin Hua(林 华), Wang Sheng(王 胜). *New Technology and New Process*(新技术新工艺)[J], 2006(7): 68
- [7] Hou Weiao(侯伟鹭), Chen Tijun(陈体军), Hao Yuan(郝 远) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2006, 35(22): 39
- [8] Chen Hong(陈 宏), Hao Jianmin(郝建民), Wang Lijie(王利捷). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2004, 33(3): 18
- [9] Xia Tian(夏 天). *Study on Bonding Strength and Compactability of Ceramic Coatings Formed by Micro-arc Oxidation on Magnesium Alloys*(镁合金微弧氧化膜结合强度和成形能力的研究)[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2005
- [10] Chen Xianming(陈显明), Luo Chengping(罗承萍), Liu Jiangwen(刘江文) *et al. Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2006, 29(3): 17
- [11] Jiang Bailing(蒋百灵), Xia Tian(夏 天), Shi Huiying(时惠英) *et al. Transactions of Metal Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2005, 26(2): 82

Effects of Increase Extent of Voltage on Micro-Arc Oxidation Coatings of AZ91D Magnesium Alloy

Lü Weiling, Ma Ying, Chen Tijun, Xu Weijun, Yang Jian, Hao Yuan

(State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The effects of increase extent of voltage on microstructures and corrosion resistance of micro-arc oxidation (MAO) coatings for AZ91D magnesium alloy in silicate electrolyte were investigated. The results showed that with increase of the voltage increase extent, all of the thickness, porosity and bonding force of MAO coating first increased, and then decreased. These parameters were all up to their maximum values when the voltage increase extent was 20 V. However, the roughness of the coatings was always increased with the increasing of voltage increase extent. The coating had the optimum corrosion resistance when voltage increase extent was not below 25V.

Key words: AZ91D magnesium alloy; micro-arc oxidation; increase extent of voltage; microstructure; corrosion resistance

Biography: Lü Weiling, Ph. D., State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973254, E-mail: linzi1107@163.com