

# 带放电回路脉冲模式下镁合金微弧氧化陶瓷膜的研究

董海荣, 汪翔

(兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

[摘要] 利用带放电回路的脉冲电源, 在硅酸盐体系电解液中对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化处理, 制备得到微弧氧化陶瓷膜。采用涡流测厚仪、电子扫描显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)及电化学工作站对膜层的微观结构及耐蚀性进行表征分析。结果表明: 膜层表面布满微孔, 处理时间延长, 膜层中微孔不断变化; 膜层中主要存在 MgO、MgF<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 及 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 四种物相; 膜层的耐蚀性较基体明显提高, 随着处理时间的延长, 先增大后减小。

[关键词] 镁合金; 微弧氧化; 放电回路; 陶瓷膜

[中图分类号] TG174

[文献标识码] A

[文章编号] 1007-1865(2015)13-0020-02

## Research on Ceramic Coating of Magnesium Alloys by Micro Arc Oxidation in Power Mode with Discharge Circuit

Dong Hairong, Wang Xiang

(School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** AZ91D magnesium alloys were treated by micro arc oxidation (MAO) in silicate-containing electrolyte to obtain the ceramic coating in a power mode with discharge circuit. The microstructure and corrosion resistant of the coatings were examined by thickness tester, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Electrochemical workstation respectively. The results show that the coating surface was covered by the micro pores which changed with treatment time. The coating was mainly composed with MgO, MgF<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> four phases. The corrosion resistance of the MAO coatings which first increased and then decreased with treatment time was much better than that of the substrate.

**Keywords:** magnesium alloy; micro arc oxidation; discharge circuit; ceramic coating

微弧氧化, 是一种应用于镁、铝、钛等轻金属的表面处理技术。与其他现有的表面处理技术相比, 微弧氧化处理具有许多优点, 如均镀能力强、电解液环境友好、较少或不需要前处理等特点<sup>[1-3]</sup>。由于微弧氧化过程比较复杂, 影响膜层微观结构及性能的工艺参数较多<sup>[4-6]</sup>, 因此, 某些方面研究的不够充分, 特别是对 AZ91D 镁合金在带放电回路的脉冲模式下进行微弧氧化所得膜层特性的研究较少。本文利用带放电回路的脉冲电源, 对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化处理, 对膜层的厚度、微观结构、相组成及耐蚀性等进行研究分析。

### 1 实验材料及方法

#### 1.1 膜层的制备

AZ91D 镁合金铸锭作为基体材料, 其化学成分(质量分数)为: Al 8.3%~9.7%、Zn 0.35%~1.0%、Mn 0.17%~0.27%、Si 0.1%、Cu 0.03%、Ni 0.002%、Fe 0.005%, 其余的为 Mg。镁锭通过机械加工成尺寸为 28 mm × 10 mm 的试样。微弧氧化时, 试样作为阳极, 不锈钢片作为阴极。试样完全浸入由硅酸钠、氟化钾及氢氧化钠组成的电解液中, 分别进行 10、30、50 min 的处理。

#### 1.2 检测方法

膜层的厚度用 TT260 型涡流测厚进行测量。膜层的表面及截面形貌分别采用 JSM-6700F 和 JSM-5600LV 型电子扫描显微镜(SEM)进行表征。膜层的物相则采用日本理光的 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)进行检测, 扫描角度为 10~80°, 扫描步长为 0.02°, 且采用铜靶。

膜层的耐蚀性采用三电极体系进行, 试样作为工作电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 而铂电极作为辅助电极。将试样表面裸露出面积为 1 cm<sup>2</sup> 大小的区域并浸入质量分数为 3.5% 的氯化钠溶液中, 浸泡 15 min 后, 采用 CHI660C 型电化学工作站检测试样的动电位极化曲线, 电压范围为 -1.6~-1.1 V, 扫描速率为 0.01 V/s。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 膜层微观形貌

图 1 为所得膜层的表面微观形貌, 从中可以看出: 膜层表面布满了微孔, 随着时间的增大, 微孔逐渐变大, 且分布逐渐变得不均匀。由于微弧氧化膜是在火花放电形成的高温条件下形成的<sup>[7]</sup>, 冷却时反应物向内收缩, 从而导致膜层表面形成一个个的微

孔。

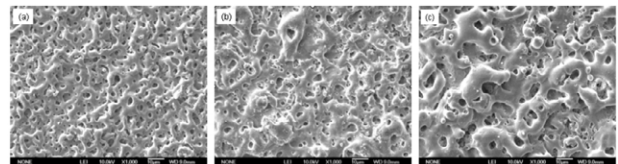


图1 不同时间下微弧氧化膜表面微观形貌

Fig.1 Surface morphology of MAO coatings prepared at (a)10 min, (b)30 min and (c)50 min

图2为膜层不同时间下的截面形貌, 从可以看出: 不同时间下膜层疏松程度不同; 10 min时膜层整体较疏松, 孔隙较多; 30 min时膜层比较致密; 50 min时膜层外部疏松, 内部致密。

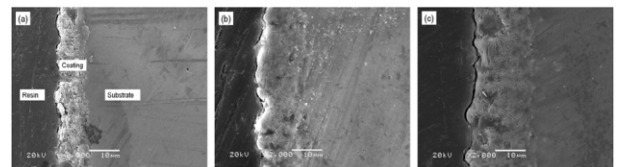


图2 不同时间下微弧氧化膜截面微观形貌

Fig.2 Cross-section morphology of MAO coatings prepared at (a)10 min, (b)30 min and (c)50 min

#### 2.2 膜层物相

图 3 为不同时间下膜层 XRD 检测结果, 可以看出: 膜层中主要存在 MgO、MgF<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 及 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 四种物相, 且物相组成没有随时间的变化而改变。Mg 和 Al<sub>17</sub>Mg<sub>12</sub> 来自于基体合金。膜层中物相的形成, 作者认为是基体表面发生阳极氧化后生成的阳离子(Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>)与来自电解液的阴离子(主要是 OH<sup>-</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>)在电场作用下相向迁移, 在击穿产生的高温作用下发生成膜反应, 从而形成具有陶瓷相的物质。

[收稿日期] 2015-05-18

[作者简介] 董海荣(1984-), 男, 潍坊人, 博士研究生, 主要研究方向为轻合金表面处理。

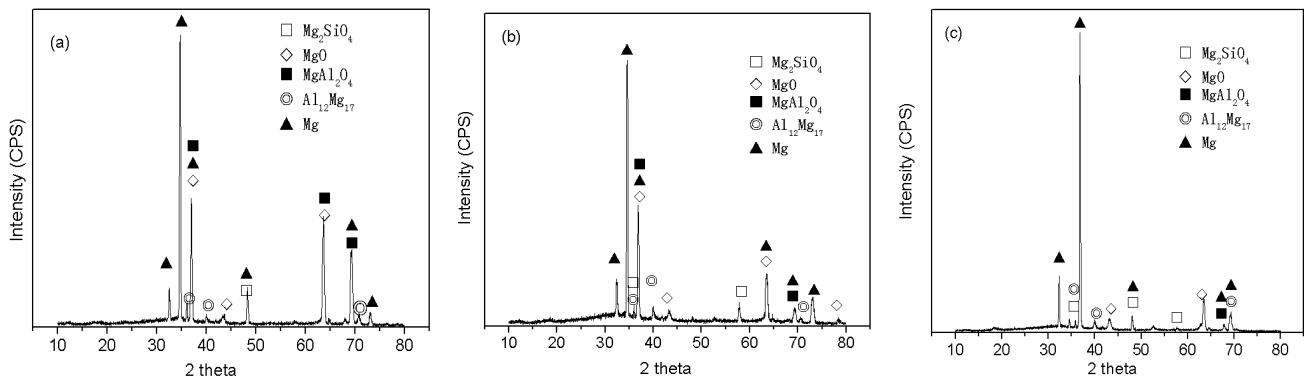


图3 不同时间下 AZ91D 镁合金微弧氧化膜 XRD 谱  
Fig.3 XRD patterns of MAO coatings on AZ91D magnesium alloys prepared at (a)10 min, (b)30 min and (c)50 min

### 2.3 膜层耐蚀性

图4和表1分别为膜层的 Tafel 极化曲线及极化曲线的拟合结果,从中可以看出,微弧氧化处理后,镁合金的腐蚀电位正移 0.1~0.15 V,腐蚀电流密度减小 2 个数量级,极化电阻增大 3 个数量级,表明其耐蚀性明显提高。比较不同时间下膜层的耐蚀性,30 min 时膜层的腐蚀电流密度最小,同时极化电阻最大,表明膜层的耐蚀性最大,其次为 50 min 时膜层,而 10 min 时膜层的耐蚀性最差。

### 3 结论

(1)带放电回路脉冲模式下, AZ91D 镁合金微弧氧化膜层表面布满微孔,随着时间的增大,微孔逐渐变大,同时,膜层的疏松程度不断变化。

(2)膜层主要存在 MgO、MgF<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 及 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 四种陶瓷相,且物相组成不随时间的变化而改变。时间的延长,膜层的耐蚀性先增大后减小。

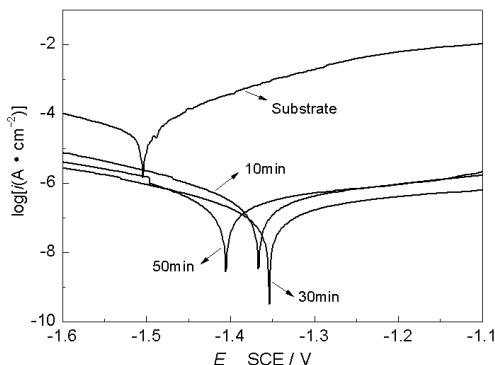


图4 不同时间下膜层的 Tafel 极化曲线

Fig.4 Tafel polarization curves measured on coatings processed at different treatment time

表2 Tafel 极化曲线拟合结果

处理时间/min	腐蚀电位/V	腐蚀电流密度/(A·cm <sup>-2</sup> )	极化电阻/(Ω·cm <sup>2</sup> )
基体	-1.504	5.857 × 10 <sup>-5</sup>	5.080 × 10 <sup>2</sup>
10	-1.368	2.746 × 10 <sup>-7</sup>	1.286 × 10 <sup>5</sup>
30	-1.355	1.382 × 10 <sup>-7</sup>	2.876 × 10 <sup>5</sup>
50	-1.406	2.042 × 10 <sup>-7</sup>	1.477 × 10 <sup>5</sup>

### 参考文献

- [1]梁军,郝京诚.电流密度对镁合金微弧氧化膜结构和性能的影响[J].材料保护,2007,40(8):24-29.
- [2]吕维玲,陈体军,马颖,等. AZ91D 镁合金恒定小电流密度微弧氧化工艺[J].中国有色金属学报,2008,18(9):1590-1595.
- [3]陈东初,李文芳,揭军,等. AZ91D 镁合金表面微弧氧化陶瓷膜微观结构与组成的研究[J].稀有金属材料与工程,2009,38(增刊2):731-734.
- [4]CAKMAK E,TEKIN K C,MALAYOGLU U, et al. The effect of substrate composition on the electrochemical and mechanical properties of PEO coatings on Mg alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(8):1305-1313.
- [5]杜翠玲,陈静,汤莉,等.正向电压对 ZK60 镁合金微弧氧化过程及膜层的影响[J].中国有色金属学报,2014,24(5):1118-1126.
- [6]章志友,赵晴,陈宁.镁合金微弧氧化陶瓷层的生长过程研究[J].电镀与涂饰,2007,26(7):5-8.
- [7]YEROKHIN A L NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 122(2):73-93.

(本文文献格式:董海荣,汪翔.带放电回路脉冲模式下镁合金微弧氧化陶瓷膜的研究[J].广东化工,2015,42(13):20-21)

(上接第29页)

### 参考文献

- [1]张征林,舒余德,蒋汉瀛.硫酸盐体系中硫化镍阳极电化学溶解动力学[J].有色金属,1984,36(3):61-68.
- [2]曹孝先,陈海岚.迎接新世纪冶金分析学术报告论文集.北京:宝钢技术检测中心,1993.
- [3]Kyung Ho Park,Debasish Mohapatra,Ramachandra Reddy B. A Study on The Acidified Ferric Chloride Leaching of A Complex (Cu-Ni-Co-Fe) Matte[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 51(3):332-337.
- [4]Natorkhin M I. Effect of KBr Additions on NiS Anodic Dissolution in Sulfate Electrolytes[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2002, 75(5):849-851.
- [5]Roberto Vidal, Alan C. West. High-rate Dissolution of Copper in Cupric-sulfate Electrolytes[J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(15):2411-2424.

- [6]Heidi Markus, SigmundFugleberg, Daniel Valtakari, et al. Kinetic Modelling of A Solid-liquid Reaction: Reduction of Ferric Iron to Ferrous Iron with Zinc Sulphide[J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59:919-930.
- [7]Ghali E,Dandapani B. Anodic Behaviour of Lead Sulphide in Hydrochloric Acid[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1980, 10(3):978-983.
- [8]Mulak Wladyslawa. Kinetics of Dissolution of Synthetic Heazlewoodite in Nitric Acid Solutions[J]. Hydrometallurgy, 1985, 14(1):67-81.
- [9]Price D C. The Anodic Reactions of Bornite in Sulphuric Aacid Solution[J]. Hydrometallurgy, 1981, 7(1-2):117-133.

(本文文献格式:高扶朋,李登新,史振涛.印刷线路板中电解溶解金属的研究[J].广东化工,2015,42(13):27-29)