

镁合金微弧氧化电解液研究及耐蚀性分析

高峰, 李鹏飞, 郭锋, 张妍, 牛十月

(内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

[摘要] 在磷酸盐体系电解液中, 采用恒电压方式对 AZ31D 镁合金进行微弧氧化获得陶瓷膜。通过正交试验, 以陶瓷膜厚均匀性和 48h 腐蚀率为主要研究指标, 并结合陶瓷膜层的表面质量, 对磷酸盐体系电解液配方进行了研究, 得到适宜的电解液配方为: 15.0g/L $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、2.0g/L NaOH 、1.0g/L NaWO_4 、2.0g/L Na_2EDTA 。用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析了陶瓷氧化膜的相组成, 同时采用中性盐雾腐蚀试验评价了陶瓷膜的耐蚀性。结果表明: 陶瓷膜主要由 Mg 、 MgO 和 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相组成, 得到的氧化膜层具有一定耐蚀性能。

[关键词] 镁合金; 微弧氧化; 陶瓷层; 耐蚀性; 磷酸盐体系电解液

[中图分类号] TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)06-0042-03

Study on Electrolyte for MAO and Corrosion Resistance of Magnesium Alloy

GAO Feng, LI Peng-fei, GUO Feng, ZHANG Yan, NIU Shi-yue

(School of Materials Science and Engineering, IMUT, Huhhot 010051, China)

[Abstract] Micro-arc oxidation of AZ31D magnesium alloy was studied in the phosphate system electrolyte at a constantly applied permanent voltage. To optimize the formulation of phosphate system electrolyte, taking homogeneous of ceramic coating and 48 hours rate of corrosion combining with its apparent quantity as target, the orthogonal experiment was used in the research. The obtained feasible is as follows: 15.0g/L $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 2.0g/L NaOH , 1.0g/L NaWO_4 , 2.0 g/L Na_2EDTA . The phase compose was analyzed by X-ray diffraction (XRD), and the corrosion resistance of ceramic coating was measured by soak test in NaCl solution and neutral salt spray test. It is found that the coating is mainly composed of Mg , MgO and $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, and has certain corrosion resisting property.

[Key words] Magnesium alloy; Micro-arc oxidation; Ceramic coatings; Corrosion resistance; Phosphate system electrolyte

0 引言

镁合金作为一种轻质工程材料, 具有密度低、比强度和比刚度高、减震性好、导电导热性好、磁屏蔽性能优良等特点, 广泛应用于汽车工业、航空航天以及电子产品等许多领域^[1-3]。但镁的电极电位较低, 为 -2.34V(相对于标准氢电极), 具有较高的化学和电化学活性, 即使在室温下, 也会在空气中发生氧化, 生成的自然氧化膜疏松多孔。因此, 耐蚀性差成为制约其发挥性能优势的一个重要因素^[4]。微弧氧化技术(MAO)是一种新兴的材料表面陶瓷化技术, 应用该技术可以在 Al 、 Mg 、 Ti 等金属表面原位生长一层陶瓷薄膜。它在工作中使用较高的电压, 将工作区域由普通的阳极氧化法拉第区引入到高压放电区域。电解液的组成及浓度、电参数、溶液温度、pH 值及处理时间等对微弧氧化过程及成膜效果均有影响, 其中电解液的组分及浓度是影响微弧氧化的决定性因素, 直接关系到微弧氧化的成败, 强烈地影响微弧氧化成膜过程及膜层性能^[5]。通过改变电解液组分

及其浓度和对工艺过程进行控制, 可以使生成的陶瓷薄膜具有较好的耐磨和耐蚀性能、较高的硬度和绝缘电阻^[6-8]。本文通过正交试验, 对镁合金微弧氧化磷酸盐体系的电解液配方进行研究, 采用恒电压方式对 AZ31D 镁合金进行微弧氧化获得陶瓷膜, 对陶瓷膜层的耐蚀性和相组成进行分析。

1 材料及试验方法

本试验所用的材料为 AZ31D 镁合金, 其化学组成(质量分数)为: 2.5% ~ 3.5% Al 、0.6% ~ 1.4% Zn 、0.2% ~ 1.0% Mn 、 $\text{Si} \leq 0.05\%$ 、 $\text{Cu} \leq 0.01\%$ 、 $\text{Fe} \leq 0.002\%$ 、 $\text{Ni} \leq 0.001\%$, 其余为 Mg 。采用机械加工方法, 将其加工成 40mm × 22mm × 3mm 的长方体块。经水磨砂纸打磨、丙酮除油、自来水冲洗后进行微弧氧化, 试验装置如图 1 所示。

电解液主要成分为 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 NaOH 、 NaWO_4 和 Na_2EDTA , 所采用的试验药品均为分析纯, 以蒸馏水配制。试验以镁合金试样为阳极, 盛装电解液的不锈钢容器作阴极。试验过程中通过气泵搅拌和循环水冷却使电解液温度不高于 40℃。该试验中采用恒压操作, 正压为 345V, 负压为 170V, 频率为 200Hz, 微弧氧化时间为 4min。

[收稿日期] 2007-07-24

[基金项目] 内蒙古工业大学重点研究项目(ZD200510)

[作者简介] 高峰(1983-), 女, 内蒙古卓资人, 硕士, 研究方向为表面工程。

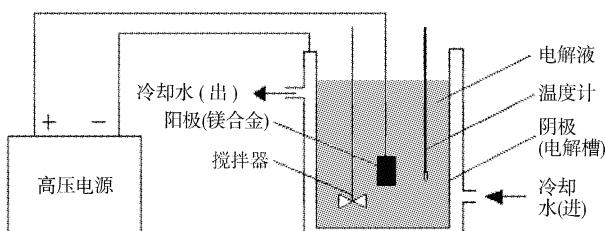


图1 微弧氧化试验装置

Figure 1 Experimental facility of micro-arc oxidation

试验采用 HCC-25A 电涡流测厚仪测量微弧氧化陶瓷膜的厚度及偏差,每个试样取 5 个点,每个点测 14 次,取平均值作为最终结果。采用型号为 YWX/Q-150 的盐雾腐蚀试验箱进行腐蚀试验,试验条件为:5% (质量分数) 的 NaCl 溶液,温度为 (35 ± 2)℃,腐蚀时间 48h。使用美国 OHAUS 公司所产的量程为 220g、精度为 0.1mg 的奥豪斯精密电子天平称量试样腐蚀前后的质量。采用增重法评价腐蚀结果。腐蚀速率的计算公式为:

$$V = \frac{m_1 - m_0}{S \cdot t}$$

式中, V 为腐蚀速率,单位是 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; m_1 为试样腐蚀后的质量,单位是 g; m_0 为试样腐蚀前的质量,单位是 g; S 为试样的表面积,单位是 m^2 ; t 为腐蚀时间,单位是 h。

2 试验结果及分析

2.1 电解液配方的正交试验结果

正交试验的因素为电解液组分多聚磷酸钠、氢氧化钠和钨酸钠的质量浓度, Na_2EDTA 的质量浓度在所有试验中均保持 2.0g/L。试验指标为固定时间内的陶瓷膜厚均匀性、48h 腐蚀率和膜层的定性表观质量。各因素的水平设计和最终试验结果分别见表 1 和表 2。

图 2 是根据表 2 的正交试验结果进行分析绘制而成。如图 2a 所示,当 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 的质量浓度为 7g/L 和 15g/L 时,腐蚀率都较低,但为 15g/L 时膜厚平均偏差较小,再结合考虑 7g/L 和 15g/L 时试样的表观质量,可知当 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 的质量浓度为 15g/L 时各项性能指标较好。

表1 正交试验因素水平表
Table 1 Factors and levels of orthogonal test

水平	因素		
	A $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 浓度 $/ (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	B NaOH 浓度 $/ (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	C NaWO_4 浓度 $/ (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
1	7	1	1
2	11	2	2
3	15	3	3

表2 正交试验结果表
Table 2 The result of orthogonal test

试验 编号	因素			试验指标		
	A	B	C	膜厚均匀性 (偏差 D) $/ (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	48h 腐蚀率 $/ (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	表观质量
1	1	1	1	18.40	0.0020	差
2	1	2	2	10.82	0.0582	差
3	1	3	3	3.24	0.4268	良
4	2	1	2	13.76	0.1853	差
5	2	2	3	5.46	0.1659	良
6	2	3	1	3.10	0.2649	良
7	3	1	3	2.98	0.2194	差
8	3	2	1	3.82	0.0853	优
9	3	3	2	1.86	0.0638	优

时各项性能指标较好。如图 2b 所示,当 NaOH 的质量浓度为 1g/L 和 2g/L 时腐蚀率都较低,但为 2g/L 时膜厚平均偏差较小,再结合考虑 1g/L 和 2g/L 时试样的表观质量,可知当 NaOH 的浓度为 2g/L 时各项性能指标较好。如图 2c 所示,当 NaWO_4 的质量浓度为 1g/L 和 2g/L 时腐蚀率都较低,但为 1g/L 时膜厚平均偏差较小,而且 1g/L 时试样的表观质量明显比 2g/L 时要好,可知当 NaWO_4 的浓度为 1g/L 时各项性能指标较好。综合考虑各指标,8# 试样所用的电解液适宜 AZ31D 镁合金的微弧氧化,其配方为:15.0g/L $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、2.0g/L NaOH 、1.0g/L NaWO_4 、2.0g/L Na_2EDTA 。

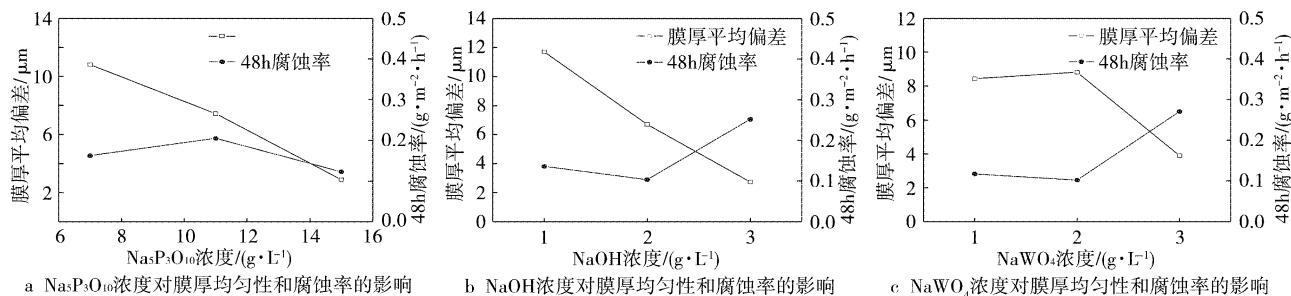


图2 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 NaOH 、 NaWO_4 浓度对膜厚均匀性和 48h 腐蚀率的影响

Figure 2 The relation of homogeneous of ceramic coating and corrosion rate with concentration of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, NaOH , NaWO_4

2.2 陶瓷膜层的相组成

图 3 为正交试验 8# 试样微弧氧化陶瓷膜的 XRD 图谱,该图谱表明微弧氧化陶瓷膜由 Mg、MgO 和 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相组成。 Mg 的

存在是因为基体是镁合金。 MgO 是由于对试样进行微弧氧化时发生微区弧光放电并释放出巨大的能量,使镁合金中的 Mg 原子在高于自身熔点的温度下发生微区熔融,同时在电解液的

冷却作用下与吸附在合金表面的氧原子迅速结合,生成 MgO 并沉积。 $Mg_2P_2O_7$ 的生成是由于电解液成分 ($Na_5P_3O_{10}$) 在镁合金表面的电化学沉积。

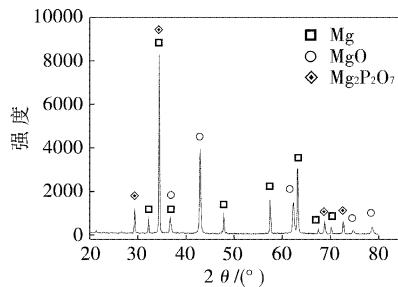


图 3 8#试样的 XRD 图谱

Figure 3 XRD patterns of micro-arc oxide ceramic coating of sample 8#

2.3 陶瓷膜层的耐蚀性

图 4 分别为未微弧氧化 0# 试样和微弧氧化 8# 试样经 48h 中性盐雾腐蚀后的表观照片。直观分析图 4 可知, 未微弧氧化 0# 试样表面出现了大块的分布均匀的黑色腐蚀斑点, 而进行微弧氧化的 8# 试样只在右侧出现一个较小的腐蚀点, 可见微弧氧化可大大提高试样的耐蚀性。

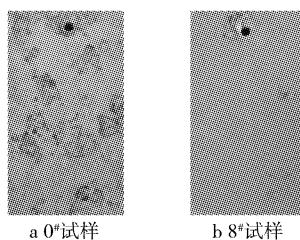


图 4 试样盐雾腐蚀后的表面对比

Figure 4 The surface morphologies of samples after salt spray tests for 48h

图 5 为腐蚀率随腐蚀时间的变化曲线, 可见随着腐蚀时间由 8h 变化到 48h 时, 腐蚀率的变化呈下降趋势, 而且当腐蚀时间超过 24h 后腐蚀率的变化更为缓慢。由图可以观察到, 腐蚀时间从 8h 变化到 16h、24h 对应的腐蚀率的变化幅度明显大于腐蚀时间从 24h 依次变化到 32h、40h、48h 对应的腐蚀率变化幅度。可见中性盐雾腐蚀试验中, 初期氧化膜更容易被腐蚀。这是由于陶瓷膜层是由靠近电解液的疏松层和靠近基体的致密层组成, 疏松层孔洞比较多, 甚至微裂纹相互交错, 为腐蚀液的进入提供了通道, 导致腐蚀加剧^[9-10]; 而致密层的孔洞与疏松层相比明显偏少, 腐蚀液进入相对困难, 所以疏松层比致密层更容易被腐蚀。

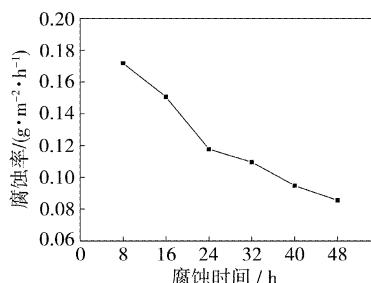


图 5 腐蚀率随腐蚀时间的变化曲线

Figure 5 The relation of corrosion rate with time

3 结 论

1) 对于 AZ31D 镁合金, 兼顾陶瓷膜厚均匀性、48h 腐蚀率和陶瓷膜层表面质量的适宜磷酸盐体系电解液配方为: 15.0g/L $Na_5P_3O_{10}$ 、2.0g/L NaOH、1.0g/L $NaWO_4$ 、2.0g/L Na_2EDTA 。

2) 镁合金 AZ31D 微弧氧化陶瓷层的基本相为 Mg、MgO 和 $Mg_2P_2O_7$ 。

3) 中性盐雾腐蚀试验表明, 微弧氧化后的陶瓷膜具有一定的耐腐蚀性能, 而且随腐蚀时间的增加腐蚀率呈逐渐下降的趋势, 陶瓷膜层中疏松层比致密层更容易被腐蚀。

[参考文献]

- [1] Gray J E, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336 (1/2): 88-113
- [2] 王梅, 刘建睿, 沈淑娟, 等. 镁合金表面处理技术的发展现状 [J]. 铸造技术, 2006, 27(3): 295-297
- [3] 李瑛, 余刚, 刘跃龙, 等. 镁合金的表面处理及其发展趋势 [J]. 表面技术, 2003, 32(2): 1-2
- [4] 郭洪飞, 安茂忠, 霍慧彬, 等. 电解液组成对 AZ91D 镁合金微弧氧化的影响 [J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(2): 116-119
- [5] 郭洪飞, 安茂忠, 徐莘, 等. 镁合金微弧氧化配方的优化及膜层耐蚀性能评价 [J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(6): 1-2
- [6] 赵玉峰, 杨世彦, 韩明武. 等离子体微弧氧化技术及其发展 [J]. 材料导报, 2006, 20(6): 102-104
- [7] 王德云, 东青, 陈传忠, 等. 微弧氧化技术的研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(9): 1133-1138
- [8] 梁军, 田军, 周金芳, 等. 磷酸盐氢氧化钾溶液中镁合金微弧氧化膜层结构和性能研究 [J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(12): 4-5
- [9] 蒋百灵, 张淑芬, 吴国建. 镁合金微弧氧化陶瓷层耐蚀性的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(5): 300-302
- [10] 翟彦博, 钱翰城, 张金彬, 等. AZ31B 镁合金微等离子体氧化陶瓷膜耐腐蚀性研究 [J]. 表面技术, 2005, 34(2): 36-37

专利名称: 内表面低粗糙度金刚石复合涂层细长管制备方法

专利申请号: 200310108305.6 公开号: CN1540032

申请日: 2003-10-30

公开日: 2004-10-27

申请人: 上海交通大学

内表面低粗糙度金刚石复合涂层细长管制备方法。该方法采用电子增强热丝化学气相沉积(CVD)法对钨棒料基体进行金刚石复合涂层制备, 通过腐蚀去除钨棒料基体获得自支撑金刚石细管, 并采用比自支撑金刚石细管略大的钢管或铝管作为细长管的外壳, 套在自支撑金刚石细管外, 在自支撑金刚石细管与外壳之间由改性的环氧树脂粘结剂填充, 由此形成内表面由低粗糙度金刚石复合涂层组成的细长管。该方法不仅能在细长管内表面获得高附着强度的耐磨金刚石涂层, 而且通过工艺控制能有效地降低细长管内表面粗糙度, 从而极大地改善其摩擦性能, 提高细长管工作寿命、生产效率和加工质量。本方法操作简单、应用方便, 产业化前景光明, 因而具有显著的经济效益。