

预处理对压铸镁合金微弧氧化膜的影响

宋东福¹, 戚文军¹, 龙思远², 陶军², 李扬德³

(1. 广州有色金属研究院, 广州 510650; 2. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045;
3. 东莞宜安科技股份有限公司, 东莞 523662)

[摘要] 微弧氧化前,用打磨和喷砂两种方法对基材进行预处理,获得两种氧化膜试样,对比了这两种试样的形貌、化学组成及耐腐蚀性能,分析了预处理方法对微弧氧化电压值的影响。结果表明:打磨后微弧氧化的电压值高于喷砂后微弧氧化;微弧氧化膜的耐蚀性能较基体大幅度提高,打磨试样的耐蚀性能较喷砂试样提高了 40% 左右;喷砂试样的氧化膜表面整体保留了喷砂后粗糙不平的形貌,而打磨试样的氧化膜较喷砂试样平整,微孔尺寸均匀且较喷砂试样的尺寸小;氧化膜表面的化学成分主要有 O, Mg, Si, Al 等,预处理对氧化膜化学成分及含量的影响不显著。

[关键词] 镁合金; 预处理; 微弧氧化; 耐蚀性能

[中图分类号] TG174. 451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)03-0005-04

Effects of Pre-treatments on Micro-arc Oxidation Film of Die Casting Magnesium Alloy

SONG Dong-fu¹, QI Wen-jun¹, LONG Si-yuan², TAO Jun², LI Yang-de³

(1. Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510650, China;
2. Material Science and Engineering College, Chongqing University, Chongqing 400045, China;
3. Dongguan E-ande Electrical Products Co., Ltd., Dongguan 523662, China)

[Abstract] Two different micro-arc oxidation films were prepared by blasting and polishing pretreatment before micro-arc oxidation. The morphology, chemical composition and corrosion resistance of the two films were compared, the effect of pretreatment on voltage value of micro-arc oxidation was analyzed. The results show that: the polishing samples of voltage value in the oxidation process are higher than the sandblasted specimens; The corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings is greatly improved compared with substrate, and the corrosion resistance of polishing oxide film improves about 40% compare for blasting oxide film; The surface morphology of blasting oxide film retains the rough topography of the sample blasting, while the polishing oxide film surface is smoother, the size of holes are smaller and more and uniform distribution compared with the blasting; The surface composition of oxide film consist of main elements of O, Mg, Si, Al, and have nothing with pretreatment methods.

[Key words] magnesium alloy; pre-treatment; micro-arc oxidation; corrosion resistance

镁合金具有比强度和比刚度高、铸造性能好、电屏蔽和阻尼性能优异及可回收利用等特点,广泛应用于航空航天、汽车及摩托车、电动工具、3C 等领域^[1-3]。但镁合金电极电位极负,为 -2.34 V,且氧化膜疏松多孔,保护效果不佳,这制约了镁合金应用领域的进一步拓展^[4]。国内外学者针对改善镁合金的耐蚀性能,进行了很多有意义的研究,开发了一系列表面防护技术,如表面化学转化、阳极氧化、微弧氧化、金属覆层、气相

沉积以及有机涂装等^[5-8]。微弧氧化(MAO)技术是利用微弧放电区瞬间的高温,在金属表面原位烧结生成陶瓷层,从而达到保护镁合金基体的目的^[9]。与其它防护技术相比,微弧氧化技术具有工艺简单、环境污染小的优点,且适合处理形状复杂的工件;此外,微弧氧化膜还具有膜层均匀、硬度高、耐磨性好、耐蚀性好及与有机涂层的结合力高等优点^[10-12]。目前,关于微弧氧化技术的研究主要集中于微弧氧化原理、电解液

[收稿日期] 2012-04-17; **[修回日期]** 2012-05-07

[基金项目] 广东省中国科学院全面战略合作项目(2010A090100033);广东省重大科技专项(2011A080403005)

[作者简介] 宋东福(1984-),男,江西人,硕士,工程师,主要研究方向为轻金属材料防护技术。

配方、电源开发及工艺对氧化膜的影响^[13-15]等方面,基本未涉及到氧化前预处理对氧化膜结构和性能的影响。

在镁合金铸件成形过程中,铸件表面或多或少附着有氧化膜、脱模剂、离型剂等杂质,这些杂质会在微弧氧化过程中脱落并进入电解液,影响电解液的寿命^[15]。机械预处理(喷砂、打磨)可很好地解决这个问题,而预处理对微弧氧化膜微观形貌和性能的影响却未见报道。文中对比研究了两种机械预处理后所得微弧氧化膜层的组织、性能,拟为微弧氧化工业化生产提供技术参考。

1 试验

基材取自 AZ91D 镁合金压铸件,规格为 90 mm × 50 mm × 4 mm。试样预处理方法分两种:1)用 200[#]~600[#] 砂纸打磨试样表面,直至表面粗糙度 R_a 为 0.5 μm ,之后清洗,吹干,待用;2)试样经 120[#] 白刚玉砂喷,直至表面粗糙度 R_a 为 2.2 μm ,之后酒精清洗,吹干,待用。

微弧氧化电解液采用碱性硅酸盐系,选择文献^[16]中优化的电解液配方: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 15 g/L, $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6 g/L, KOH 9 g/L, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ 10 mL/L。微弧氧化在 MAO160 II 型微弧氧化设备上,试样和不锈钢分别接电源的阳极和阴极。采用恒流控制法,即保持电流 8 A,电压随处理时间的变化而变化。其余试验参数为:频率 400 Hz,占空比 18%,处理时间 15 min,处理温度不高于 38 $^{\circ}\text{C}$,一次处理试样面积 4 dm^2 。

采用 Tescan Vega II 型扫描电镜(加速电压为 20 kV)观察氧化膜表面的微观形貌,用扫描电镜自带的 EDS 电子探针分析氧化膜表面的化学成分;用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪测试氧化膜表面的物相。采用盐水浸泡法测定氧化膜的耐蚀性能,具体方法为:在室温(15~25 $^{\circ}\text{C}$)下,将试样整体悬挂于 5%(质量分数)的 NaCl 水溶液中浸泡,然后用煮沸的 20%(质量分数) CrO_3 水溶液清除表面的腐蚀产物,用失重法表征氧化膜的耐蚀性能。

2 结果与分析

2.1 预处理对微弧氧化电压的影响

图 1 是经两种方法预处理后的镁合金微弧氧化时,氧化电压随时间的变化曲线。由图 1 可以看出,电压均随着微弧氧化时间的延长而增加,增加幅度逐渐

减小,最终达到一个较为稳定的电压值(390 V)。对比两条曲线可见,打磨处理试样在氧化过程中的电压值均高于喷砂处理试样,差值随着处理时间的延长而减小。这是由于氧化过程中,阴阳极间的电阻差异造成的。分析认为,经过喷砂处理的试样,表面氧化膜致密层多数被清除,裸露在外面的是活性的金属镁合金,表面电阻减小,因此,喷砂处理不利于氧化电压的增加。

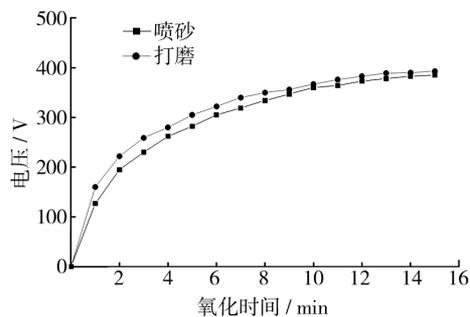


图 1 微弧氧化电压与氧化时间的关系
Fig. 1 The relation between voltage and oxidating time of micro-arc oxide film

2.2 预处理对氧化膜耐蚀性及腐蚀形貌的影响

浸泡试验中发现,两种氧化膜试样均在 72 h 后发现边角有白色蚀点出现,但主要测试面未发现任何腐蚀痕迹;随着时间的延长,白色蚀点逐渐增大,腐蚀产物从试样上脱落下来,裸露出黑色蚀坑,蚀坑面积随着时间的延长稍有增大,同时蚀坑深度也逐渐增加;240 h 后,试样的检测面发现有少量白色蚀点出现,尺寸和数量均有差异,打磨试样的蚀点数量和尺寸均小于喷砂试样。浸泡时间达 312 h 后取出试样,腐蚀形貌如图 2 所示,可以看出:打磨试样表面零星分布着一些白色的微小蚀点,目测蚀点分布密度约为 1 个/ cm^2 ,蚀点直径约为 0.1 mm;而喷砂试样表面的蚀点更多、更大,目测蚀点分布密度约为 4 个/ cm^2 ,蚀点尺寸介于 0.1~0.5 mm 之间,其中较大尺寸的蚀点呈火山喷发状,中心区域有类似于火山口的喷口,而周围堆积的白色腐蚀介质则形似火山灰。分析认为此种形貌的形成原

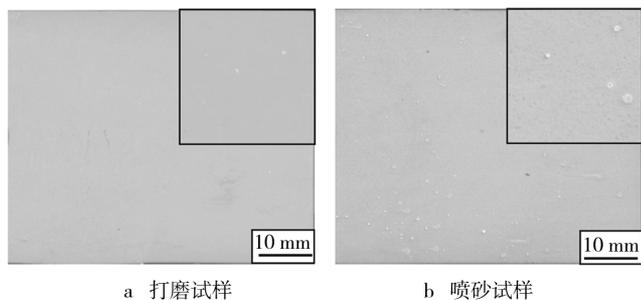


图 2 氧化膜浸泡 13 天后的表面形貌
Fig. 2 Surface micro-morphologies of oxidation film after 13 day immersing

因是:微弧氧化膜层具有多孔的特性,当腐蚀介质通过毛细作用到达盲孔的底部时,便在孔底部聚集,底部的氧化膜为致密且薄的氧化镁,于是在 Cl^- 的作用下发生点蚀,腐蚀产物堆积在盲孔上方,随着腐蚀时间的延长,堆积的腐蚀产物不断增加,溢出试样表面,同时堆积的腐蚀介质堵住了腐蚀介质的通路,孔内水等腐蚀介质逐渐减少,孔内的物质浓度增大,与外界形成浓度差,位于盲孔正上方的腐蚀产物受到渗透压的作用而出现腐蚀产物破裂、脱落,在孔中心形成圆孔状通道。

图 3 是氧化膜及基材在盐水中浸渍后的失重对比图。可以看出,经过微弧氧化处理后,镁合金试样的耐蚀性能得到大幅度提高,打磨试样和喷砂试样浸泡 13 天后的质量损失分别约为基材的 1/5 和 1/3,打磨试样较喷砂试样的耐蚀性能提高了 40% 左右,这与氧化膜的结构和终电压有关。从曲线的形状可以看出,经过氧化处理的试样失重率随浸泡时间的延长而逐渐增大,而基材的腐蚀失重率则是先增大后减小。这可以解释为:氧化膜由多孔状表层和致密底层组成,在盐水中浸泡一定时间后,底部较薄的盲孔优先发生电化学腐蚀,产生的腐蚀产物经过简单堆积、破裂、脱落,最终沉积在容器底部,随着浸泡时间的延长,发生腐蚀的盲孔越来越多,失重率不断增加;压铸基材表面成分存在较大的偏析,贫 Al 区域作为阳极优先发生腐蚀,蚀坑的深度随时间的延长而增加,一段时间(9 天)后,腐蚀产物堆积、覆盖在腐蚀区域,减缓了腐蚀介质的流通,从而腐蚀速度降低。

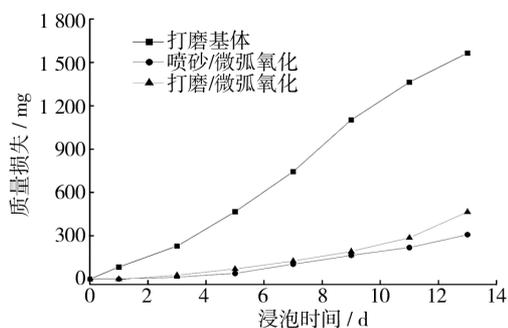


图 3 失重对比

Fig. 3 Comparison of weight loss

2.3 预处理对氧化膜表面形貌的影响

图 4 为两种氧化膜试样的表面形貌。可以清晰观察到,微弧氧化膜表面均匀分布着直径 $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 的微孔,这些微孔即为微弧的放电通道,通道及周围呈火山喷发时的火山口形貌。根据微弧氧化机理,这种现象可以解释为:氧化电压处于较低水平时,电极两端发生水的电解,在阳极(镁合金)生产大量的活性氧原子,与表面活性镁金属反应生成氧化镁,并附着在试样表面,随着氧化膜的增厚,试样电阻增加,电压也逐渐

增加,当镁合金表面的电压达到一定值($130 \sim 140 \text{ V}$)时,足以将表面较为薄弱的氧化膜击穿成孔,并形成电流回路。此时,微孔内的电流密度急剧上升,生成的氧气被电离,形成微弧放电,在微孔通道形成瞬间的高温,把微孔周围的基体等物质熔化,并随着孔内氧气外溢而喷出小孔,在电解液的冷凝作用下形成火山喷发状。随着电压的不断增大,微孔直径也逐渐增大。

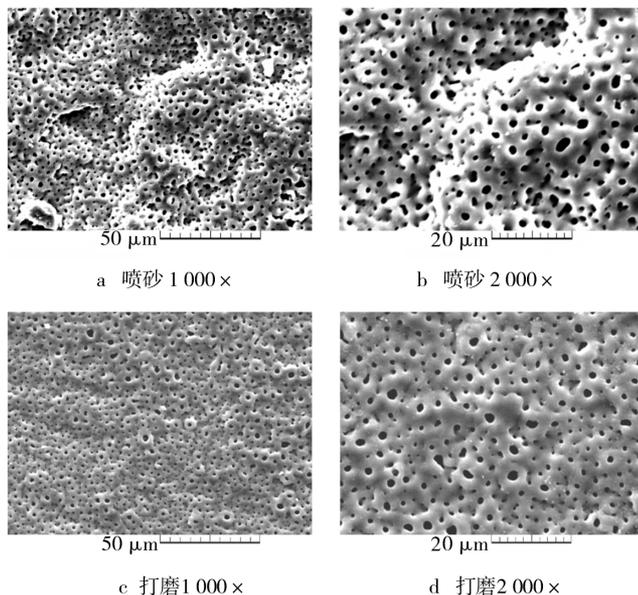


图 4 氧化膜形貌对比

Fig. 4 Comparison of micro-morphologies of micro-arc oxide film

对比两种氧化膜试样的表面形貌可见,喷砂试样表面整体保留了喷砂后粗糙不平的形貌,有大量深浅不一的沟槽存在。测试氧化膜的粗糙度,最大的沟槽高度差达到 $30 \mu\text{m}$,这可能对后续较薄的有机涂层的耐蚀性有不利影响。同时,氧化膜表面、沟槽区域的形貌无明显差异,这验证了微弧氧化技术对处理工件形状不敏感的特点。与喷砂试样(图 4b)相比,打磨试样(图 4d)表面平整,表层孔洞尺寸微小且分布均匀,尺寸在 $1 \mu\text{m}$ 以内的微孔占 80% 以上,这一方面减少了易腐蚀区的面积,另一方面减少了表面的不均匀性,有利于提高氧化膜的耐蚀性能和均匀性。

2.4 氧化膜表面化学成分与物相分析

根据 EDS 的能谱图获取氧化膜的化学成分,见表 1。氧化膜中的 Mg 和 Al 来源于基体本身,而 O, Si, F, K 等元素来源于电解液,这说明它们参与了微弧氧化的成膜过程。此外,两种试样氧化膜的化学成分种类和含量差异不明显。笔者在文献[16]中分析了喷砂试样氧化膜的物相,通过与标准物相进行对比,认为氧化膜表面物相主要有 Mg, MgO , Mg_2SiO_4 , MgAl_2O_4 及非定型物。

表 1 微弧氧化膜表面的化学组成

Tab.1 Surface chemical composition of micro-arc oxide film

氧化膜 试样	原子数分数/%					
	O	Mg	Si	Al	F	K
打磨	53.50	30.20	12.33	2.69	1.26	0
喷砂	53.29	28.14	10.55	5.42	2.35	0.24

3 结论

1) 采用两种预处理工艺,微弧氧化时的电压均随着氧化时间的延长而增加,增加幅度逐渐减小,最终达到一个较为稳定的电压值(390 V)。打磨后进行微弧氧化,其氧化电压值高于喷砂后微弧氧化,差值随着处理时间的延长而减小。

2) 经过微弧氧化处理后,镁合金试样的耐蚀性能得到大幅度提高,打磨试样的耐蚀性能较喷砂试样提高了 40% 左右。

3) 氧化膜表面有大量尺寸为 0.2~3.0 μm 的盲孔,呈火山喷发时的火山口形貌。喷砂试样的氧化膜表面整体保留了喷砂后粗糙不平的形貌,有较多深浅不一的沟槽存在;而打磨试样的氧化膜较喷砂试样平整,表层孔洞尺寸微小且分布均匀。

4) 氧化膜表面化学成分主要有 O, Mg, Si, Al 等元素,预处理对氧化膜的化学成分及含量影响不显著。

[参 考 文 献]

- [1] 曾荣昌,柯伟,徐永波,等. Mg 合金的最新发展及应用前景[J]. 金属学报,2001,37(7):673-675.
 [2] 许越,陈湘. 镁合金表面腐蚀特性及防护技术[J]. 哈尔滨

- 工业大学学报,2001,33(6):753-755.
 [3] 姚素娟,张英,褚丙武,等. 镁及镁合金的应用与研究[J]. 世界有色金属,2004,20(1):26-33.
 [4] MAKAR G L, KRUGER J. Corrosion of Magnesium [J]. International Materials Reviews,1993,38(3):138-153.
 [5] GRAY J E, LUAN B. Protective Coatings on Magnesium and Its Alloys——a Critical Review [J]. Journal of Alloys and Compounds,2002(6):88-113.
 [6] 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):295-298.
 [7] 张新平,熊守美,沈厚发,等. 镁合金表面覆盖层形成方法及相关国家标准[J]. 材料科学与工艺,2005(6):627-632.
 [8] 韦春贝,张春霞,田修波,等. 镁合金表面耐蚀改性技术[J]. 轻合金加工技术,2004,32(6):6-10.
 [9] KURZE P, IHYSMNN W, SCHNEIDER H G. Application Fields of ANOF Layers and Composites [J]. Cryst Res Technol,1986,21(12):1603-1609.
 [10] 兰伟,秦启彬,周安若,等. 镁合金磷化工艺及磷化后涂层的性能研究[J]. 涂料工业,2006,36(4):57-60.
 [11] 吴汉华. 铝、钛合金微弧氧化陶瓷膜的制备表征及其特性研究[D]. 吉林:吉林大学,2004:55-57.
 [12] 郝建民,陈宏,张荣军,等. 微弧氧化和阳极氧化处理镁合金的耐蚀性对比[J]. 材料保护,2003,36(1):20-21.
 [13] 彭继华,过萍,李文芳,等. 电解质对镁合金微弧氧化表面膜组织与腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报,2007,17(11):1860-1864.
 [14] 赵晴,杜楠,杨丽娜. 电参数对压铸镁合金微弧氧化的影响[J]. 材料保护,2007,40(8):6-9.
 [15] 马跃洲,马凤杰,陈明,等. 电解液温度对镁合金微弧氧化成膜过程的影响[J]. 兰州理工大学学报,2008(3):25-28.
 [16] 查吉利,龙思远,宋东福. 喷砂镁合金微弧氧化电解液组分的优化[J]. 特种铸造及有色合金,2010(10):951-953.

广州国际表面处理展 SF EXPO

第十届广州国际表面处理、电镀、涂装展览会(SF EXPO 2013)由中国表面工程协会电镀分会、中国表面工程协会涂装分会与智展展览公司联合举办,将于 2013 年 5 月 21-23 日在广州保利世贸博览馆盛大举行。

SF EXPO 作为最专业、发展最迅速的表面处理展览会之一,一直致力于推动行业发展,以为客户创造最大价值为目标,力求为上下游企业提供一个集商贸合作、技术交流、信息共享于一体的高端平台。上届展会吸引了来自十七个国家的 238 家展商参展,接待海内外观众 14498 人次,接待各地协会或大型企业参观团 21 个,受到展商、观众和国内外协会、专家的好评,展商满意度达到 80% 以上。

第十届广州国际表面处理展览会在往届资源积累的基础上,自 2011 年 6 月开始运营以来,得到国内外协会、媒体及各企业的纷纷响应。目前,SF EXPO 已在国内外二十几家行业媒体上投放了广告,并在 Google 全球网络投放了关键词广告推广。与此同时,表面处理大型用户企业参观组织工作也已正式启动。

SF EXPO 2013 通过长时间专业化的运营,以杂志广告、户外广告、网络广告、邮件推广、短信推广、微博互动、事件营销推广等多种推广手段及一对一的观众组织方式,使展会得到有效、深度的传播。第十届展会将在规模上及参展效果上较往届展会会有大幅度的提升,为参展企业获得物超价值的服务和回报,成为全球表面处理重要的行业盛会。

咨询电话:86-20-37599008,37599129。网址:www.sf-expo.cn