

镁合金微弧氧化工艺条件对陶瓷膜耐蚀性的影响

Effect of Operating Condition on Corrosion Resistance of Ceramic Coatings Formed on Magnesium Alloys by Micro-arc Oxidation

郭洪飞, 安茂忠, 徐 莘, 霍慧彬
(哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

GUO Hong-fei, AN Mao-zhong, XU Shen, HUO Huabin
(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 利用交流阻抗研究了微弧氧化电解液组分及浓度、电流密度、处理时间等对镁合金氧化陶瓷膜于 3.5% (质量分数,下同) NaCl 溶液中的耐蚀性的影响规律,同时对经不同浸泡时间时氧化陶瓷膜的耐蚀性进行了测试,以探讨氧化膜的耐蚀机理。研究得出:随着硅酸钠、氟化钠、甘油含量的增加以及微弧氧化电流密度的增大和处理时间的延长,微弧氧化陶瓷膜的耐蚀性均呈现出先增强后降低的趋势;经一定的腐蚀时间后,微弧氧化陶瓷膜的多孔层最终遭到破坏,而紧密层对防腐蚀起着至关重要的作用。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 耐蚀性; 交流阻抗

中图分类号: 174.451 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)03-0029-04

Abstract: Effect of constituents and concentration of electrolyte, current density and treatment time on corrosion resistance of ceramic coatings on magnesium alloys was investigated in 3.5% NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the EIS results for different immersion time of ceramic coatings were also discussed to analyze the corrosion mechanism. The results indicated that, the corrosion resistance of ceramic coatings is improved when the concentration of electrode, current density as well as treatment time increase, however it decreases when they increase further. The outer porous layer is damaged after corrosion, while the inner dense layer played a key role to protect the coating from corrosion.

Key words: magnesium alloy; micro-arc oxidation; corrosion resistance; EIS

镁合金因其相对密度小(1.74g/cm^3)、能量衰减系数大以及优良的电磁屏蔽性能等优点,被誉为 21 世纪理想的电子产品壳体材料和轻型车辆的替用材料^[1,2]。但镁是极活泼的金属,当在潮湿的环境中与其它高电势金属接触时,极易产生接触腐蚀;光滑与杂质相没有必然关系,粗糙未必表示就有杂质相。存在着由杂质构成的阴极相,因此在潮湿的环境中极易产生电化学反应,形成点腐蚀,导致它的耐蚀性较差。镁在大气中虽能自然形成碱式碳酸盐膜,但这种自然氧化膜的厚度只有几纳米到几十纳米,不足以防止在恶劣环境下的腐蚀,特别是含有 Cl^- 及 SO_4^{2-} 的酸性环境中^[3,4]。因此镁合金作为结构和壳体材料使用时,必须采取可靠的表面防护措施。

表面防护处理工艺中采用的化学氧化和阳极氧化均属铝合金表面处理工艺的修正。而且,镁合金的化学氧化膜^[5]很薄($1\sim 2\mu\text{m}$),耐蚀性很差;阳极氧化膜^[6]质脆而多孔。因此,它们很少单独使用。为了提

高镁合金阳极氧化膜的耐蚀性能,一般阳极氧化后都需要进行喷涂油漆、树脂或塑料等有机涂层,这样就使表面处理的成本大大增加。所以,研制出一种操作过程简单、防腐性能优越、对环境污染小或没有污染的镁合金表面处理工艺和设备势在必行。目前,微弧氧化处理正是这样一种先进的表面处理工艺。

微弧氧化是近年兴起的一种在铝、镁、钛等阀金属及其合金表面原位生长陶瓷膜的新技术,它突破传统阳极氧化工作电压(法拉第区)的限制,将工作区域引入到高电压放电区,在热化学、等离子体化学、电化学共同作用下,通过微区瞬间高温烧结作用直接把基体金属变成氧化物陶瓷^[7-12]。微弧氧化是目前材料表面改性领域中的一个研究热点。该氧化膜与基体金属结合牢固,并且致密无缺陷,这样无疑会提高金属的防腐性能^[13]。

电化学动力学主要研究电化学反应的各个中间步骤及其速率,研究电化学过程有各种稳态和暂态的方

法。在众多电化学测试方法中, 交流阻抗法(EIS) 可得到更多的动力学信息及电极界面结构的信息, 且测试结果较精确。本工作主要采用交流阻抗法评价电解液组分及浓度、电流密度、处理时间等对镁合金微弧氧化陶瓷膜耐蚀性的影响。

1 实验

所采用的实验材料为 AZ31B 镁合金, 其中各种化学成分的质量分数分别为: Al 2. 5% ~ 3. 5%, Zn 0. 6% ~ 1. 4%, Mn 0. 2% ~ 1. 0%, Si ≤0. 1%, Fe ≤0. 005%, Cu ≤0. 05%, Ni ≤0. 005%, 余量为 Mg。试样规格为 30mm×30mm×3mm 标准长方体块。经酸洗去除自然氧化膜、水磨砂纸打磨、自来水漂洗后进行微弧氧化。电解液的主要成分为硅酸钠、氟化钠、甘油, 所采用的实验药品均为分析纯, 以去离子水配制, 当改变电解液某一组分浓度时, 其他操作条件保持一致, 以保证可比性。以所处理的镁合金试样为阳极, 盛装电解液的不锈钢容器兼做阴极。处理过程中通过循环水冷却使电解液的温度保持在 40℃以下。微弧氧化采用恒电流操作, 电流密度为 1~7 A/dm², 微弧氧化处理时间为 10~60 min。

EIS 测试采用美国 EG&G 公司生产的 M273 电化学综合测试系统完成, 以研究试样镁合金及经微弧氧化处理过的试样(1cm²) 为工作电极, 铂片(1cm²) 作为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE) 为参比电极。测试介质采用 pH 值为 7 的 3. 5% NaCl 水溶液, 用稀 HCl 及稀 NaOH 水溶液调整 pH 值。测试前在开路电压下浸泡 60min, 以保证测试过程稳定, 测试条件: 交流信号振幅值为 5mV, 频率响应范围为 10⁵~10⁻²Hz, 电位为开路电压。所有电化学测试均在室温下进行(20~25℃), 所用电解质均为分析纯试剂, 用蒸馏水配制。

2 结果与讨论

2.1 硅酸钠的影响

图 1 所示为电解液中硅酸钠含量不同时形成的微弧氧化膜的交流阻抗对比图, 容抗环半径的大小表征耐蚀能力的强弱。电解液的基本组成为: 氟化钠 2g/L, 甘油 10mL/L, 电流密度 3A/dm², 处理时间 15min, 选取硅酸钠的浓度分别为: 2, 4, 6, 8, 10g/L。从图 1 中可以看出硅酸钠为 6g/L 时, 试样的耐腐蚀性最强。即随着硅酸钠的增多, 氧化膜的耐腐蚀性呈先增大后减小的趋势。在微弧氧化过程中, 随着硅酸钠含量的增加, 电压的上升速度增快, 起火时间和放电电压降

低, 试样表面的火花变得更均匀, 生成的氧化膜会更致密。但是含量过多, 会使放电变得更剧烈, 出现大火花, 产生大量的热, 产生破坏性弧点, 破坏已形成的膜层, 这就导致氧化膜的耐蚀性能随硅酸钠含量的增加呈现出先增强后降低的趋势。

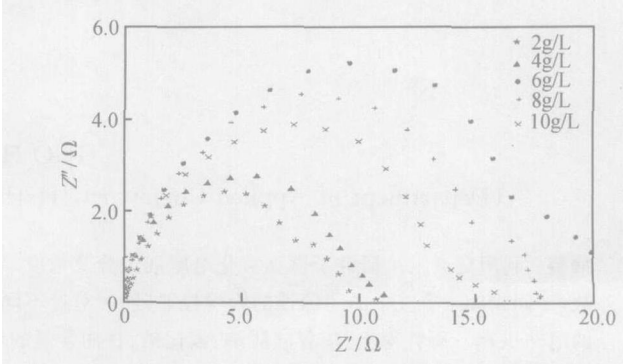


图 1 硅酸钠的含量对氧化膜耐蚀性的影响

Fig. 1 Effect of Na₂SiO₃ content on corrosion resistance of ceramic coatings

2.2 氟化钠的影响

图 2 所示为电解液中氟化钠含量不同时形成的微弧氧化陶瓷膜的交流阻抗对比图。电解液的组成为硅酸钠 6g/L, 甘油 10mL/L, 电流密度 3A/dm², 氧化处理时间 15min, 选取氟化钠的浓度分别为: 1, 2, 3, 4, 5g/L。从图中可以看出氟化钠为 2g/L 时, 所得试样的耐腐蚀性最强, 即随着氟化钠的增多, 耐腐蚀性呈先增大后减小的趋势。在微弧氧化过程中, 氟化钠浓度较低时, 虽然大火花出现的时间较快, 但较均匀, 大小一致, 电压较稳, 基本无波动。随着氟化钠含量的增加, 膜层厚度有所增加, 耐蚀性有所增强。当氟化钠浓度过高时, 虽然陶瓷氧化膜的厚度继续增加, 但电压的增长速度减缓, 放电电压逐渐降低, 火花出现较慢, 并且集中, 在电极表面剧烈闪烁, 且分布不均, 使陶瓷层外观均匀度下降并且表面粗糙, 所以又导致耐蚀性能的下降。

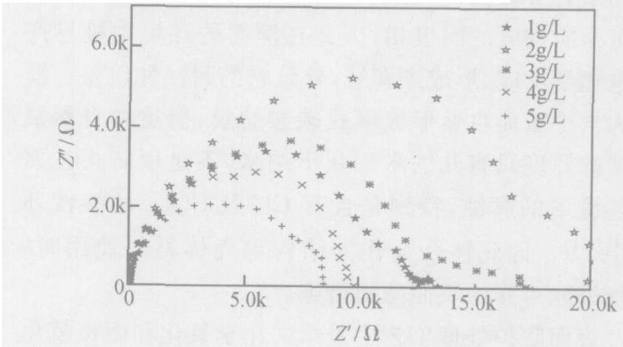


图 2 氟化钠的含量对氧化膜耐蚀性的影响

Fig. 2 Effect of NaF content on corrosion resistance of ceramic coatings

2.3 甘油的影响

图 3 所示为电解液中甘油含量不同时形成的微弧氧化陶瓷膜的交流阻抗对比图。电解液的组成为硅酸钠 6g/L, 氟化钠 2g/L, 电流密度 3A/dm², 氧化处理时间 15min, 选取甘油的浓度分别为: 5, 10, 15, 20, 25mL/L。从图 3 中可以看出, 甘油为 10mL/L 时, 微弧氧化陶瓷膜的耐腐蚀性最强, 即随着甘油的增多, 耐腐蚀性呈现出先增大后减小的趋势。在微弧氧化过程中, 甘油的加入可以稳定电解液, 避免尖端放电现象, 火花均匀, 电压上升稳定, 使膜层有较好的外观, 均匀, 因而耐蚀性能好。但由于甘油较粘稠, 会影响到溶液的电导率, 随着甘油进一步加入, 会明显减薄膜层, 这又导致耐蚀性下降。

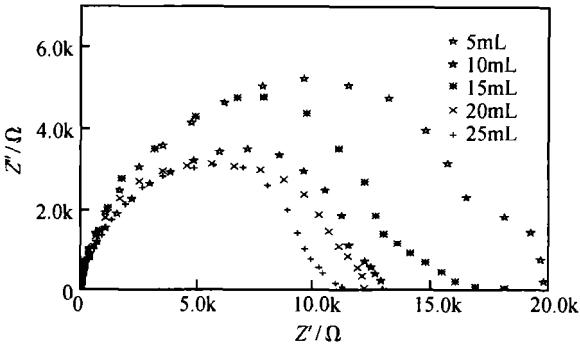


图 3 甘油的含量对氧化膜耐蚀性的影响
Fig. 3 Effect of glycerol content on corrosion resistance of ceramic coatings

2.4 时间的影响

图 4 所示为处理时间不同时形成的微弧氧化陶瓷膜的交流阻抗对比图。电解液的基本组成为: 硅酸钠 6g/L, 氟化钠 2g/L, 甘油 10mL/L, 电流密度 3A/dm², 氧化时间分别为: 10, 20, 30, 40min。从图 4 中可以看出氧化时间为 30min 时所得试样的耐腐蚀能力最好, 即随着氧化时间的延长, 耐腐蚀能力呈先增强后减小的趋势。在微弧氧化过程中, 随着时间的延长, 膜层厚度逐渐增加, 耐蚀性增强, 但处理时间过长, 会产生破坏性火花, 由微弧放电阶段进入弧放电阶段, 火花较大且集中, 膜层厚度不再增加, 膜层外观质量急剧下降, 表面会出现烧蚀的坑及斑点, 从而导致耐蚀性能下降。

2.5 电流密度的影响

图 5 所示为电流密度不同时形成的微弧氧化陶瓷膜的交流阻抗对比图。电解液的基本组成为: 硅酸钠 6g/L, 氟化钠 2g/L, 甘油 10mL/L; 氧化处理时间为 15min。电流密度分别为: 1, 3, 5, 7A/dm²。从图 5 中可以看出, 当电流密度为 3A/dm² 时得到的氧化膜的耐腐蚀能力最强, 即随电流密度增大, 耐腐蚀能力呈先增大后减小的趋势。在微弧氧化过程中, 随着电流密

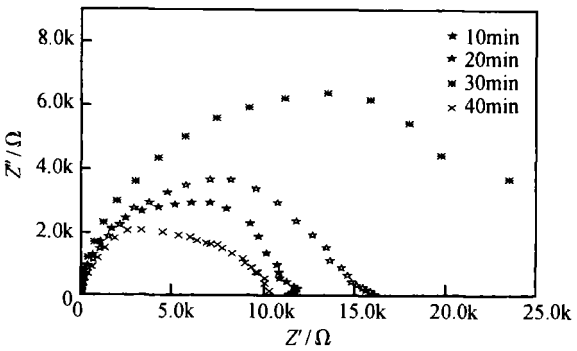


图 4 时间对氧化膜耐腐蚀性的影响
Fig. 4 Effect of treatment time on corrosion resistance of ceramic coatings

度的增加, 膜层厚度增加, 因此耐蚀性增强; 但如果电流密度过高, 会出现剧烈放电, 产生破坏性火花, 进入弧放电阶段, 膜层外观质量下降, 表面出现烧蚀坑及斑点, 从而导致耐蚀性能降低。

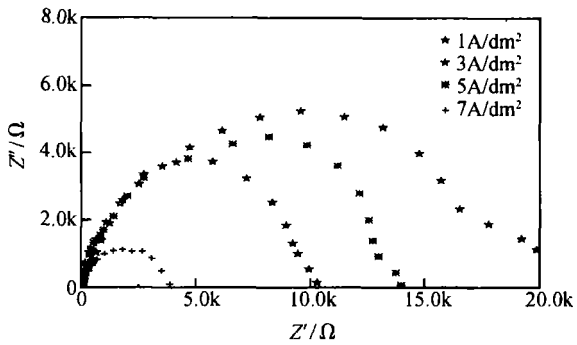
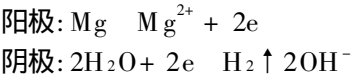


图 5 电流密度氧化膜耐腐蚀性的影响
Fig. 5 Effect of current density on corrosion resistance of ceramic coatings

2.6 微弧氧化陶瓷膜的腐蚀行为

实验发现, 将未处理过的 AZ31B 镁合金放入 3.5% 的 NaCl 溶液中, 几秒钟后表面立刻覆盖大量气泡, 发生析氢反应, 镁合金表面被腐蚀溶解, 镁被氧化。当浸泡约 24h 后, 基体表面变黑, 有不规则的坑出现, 同时覆盖有白色的腐蚀产物。上述现象说明, 镁在 NaCl 溶液中是极易发生点腐蚀的金属之一, 分析原因可能是因为 Cl⁻ 选择性吸附在自然氧化膜表面, 置换了水分子, 使 Cl⁻ 和自然氧化膜中的 Mg²⁺ 形成络合物, 促使 Mg²⁺ 溶入溶液中, 破坏自然氧化膜, 进而露出基体, 形成小阳极大阴极的结构, 发生点腐蚀。镁合金的腐蚀过程如图 6 所示, 从图中可以看出, 金属镁在电解液中首先电离为 Mg²⁺, 发生的是阳极反应, 在阴极上 H₂ 析出, 同时生成 OH⁻, Mg²⁺ 和 OH⁻ 发生反应形成 Mg(OH)₂。金属镁的腐蚀反应方程式为:



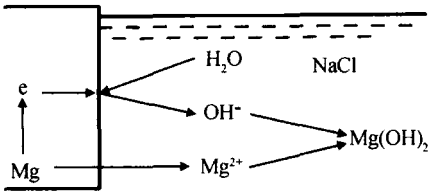
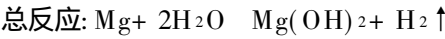


图 6 镁合金氧化反应过程示意图
Fig. 6 Schematic presentation of corrosion process for magnesium alloys

经微弧氧化处理过的 AZ31B 镁合金放入 3.5% NaCl 溶液中时肉眼看不出任何变化, 当浸泡 24h 后, 镁合金表面基本无变化, 只是局部有黑色的斑点出现, 浸泡 48h 后, 表面出现少量腐蚀斑点。盐水浸泡实验显示, 微弧氧化处理可显著提高 AZ31B 镁合金的耐蚀性。镁合金微弧氧化陶瓷膜主要由内部的紧密层及外部的多孔层组成。经不同浸泡时间后的交流阻抗对比图如图 7 所示。

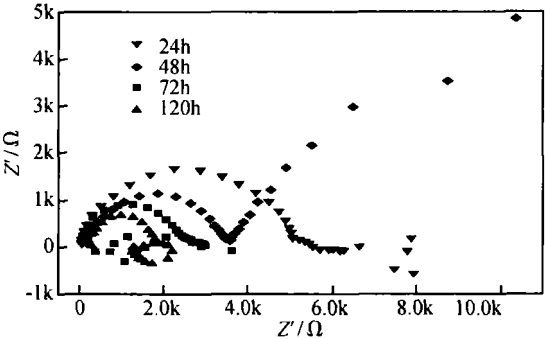


图 7 氧化陶瓷膜经不同浸泡时间的 EIS 测试结果
Fig. 7 Nquist diagrams of ceramic coatings for different immersion time

在浸泡初期, 电解液从氧化膜多孔层的小孔中渗入, 在紧密层处优先发生了腐蚀, 阻抗谱的高频容抗弧较明显, 低频几乎没有容抗弧, 此时等效电路图见图 8a, 其中 R_s 表示从参比电极的鲁金毛细管口到被研究电极(镁合金)之间的溶液电阻; C 代表电极与电解液两相之间的双电层电容; R 代表电荷转移电阻。随着浸泡时间的延长, 电解液完全渗透, 在整个电极表面达成一个稳定状态, 多孔层与紧密层同时发生腐蚀, 反映在交流阻抗图中高频区和低频区分别有容抗弧出现, 高频容抗弧对应的是紧密层, 低频容抗弧对应的是疏松层, 此时等效电路图见图 8b。当浸泡时间超过 120h 后, 镁合金表面发生了明显点腐蚀, 同时伴随着气泡的逸出, 在紧密层中与多孔层的交界处(孔底)有部分 $Mg(OH)_2$ 覆盖, 由于 $Mg(OH)_2$ 分子比较大, 随着时间的延长, 在氧化膜的表面会出现裂纹, 导致镁合金表

面产生严重点腐蚀和丝状腐蚀, 疏松层被彻底破坏, 反映在阻抗图上低频容抗弧消失。此时, 拟合出的等效电路如图 8c 所示, 从电路图可以看出, 低频容抗弧基本消失, 感抗出现, 点蚀发生, 验证了上述腐蚀机理的正确性。

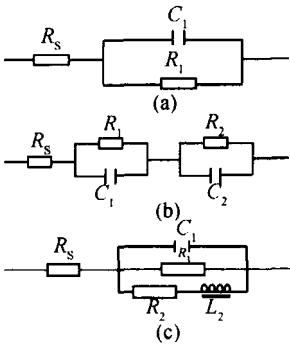


图 8 氧化陶瓷膜经不同浸泡时间的 EIS 等效电路图
(a) 24h; (b) 48h; (c) 120h

Fig. 8 Equivalent circuit of niquist diagrams for different immersion time (a) 24h; (b) 48h; (c) 120h

3 结论

- (1) 随着氧化电解液中硅酸钠、氟化钠和甘油含量的增加以及电流密度增加、氧化处理时间的延长, 得到的氧化陶瓷膜的耐蚀性均呈现出先增强后减弱的趋势, 且当硅酸钠为 6g/L, 氟化钠为 2g/L, 甘油为 10mL/L, 电流密度为 3 A/dm², 时间为 30min 时, 得到的镁合金微弧氧化膜的耐蚀性能最好。
- (2) 微弧氧化处理显著提高了镁合金的耐蚀性, 在腐蚀初期, 主要是电解液从多孔层渗入, 在紧密层与多孔层的交界处发生腐蚀, 当渗透达到平衡后, 在孔底及疏松层的表面同时发生腐蚀。由于孔内腐蚀产生的 $Mg(OH)_2$ 分子较大, 导致膜层的表面出现裂纹, 电解液进一步渗透发生严重的点腐蚀, 最终将多孔层破坏掉。因此, 紧密层在防腐蚀过程中起着较为重要的作用。

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] FRIEDRICH H, SCHUMANN S. Research for a new age of magnesium in the automotive industry [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117(3): 276–281.
[3] MATHIEU S, RAPIN C, HAZAN J, et al. Corrosion behaviour of high pressure die-cast and semi-solid cast AZ91D alloys [J]. Corrosion Science, 2002, 44(12): 2737–2756.
[4] SONG G, ATRENS A, ST JOHN D, et al. The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions [J]. Corro-

$$\frac{4}{3}\text{Cr} + \text{O}_2 = \frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3 \tag{1}$$

$$2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO} \tag{2}$$

$$\text{NiCr}_2\text{O}_4 = \text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \tag{3}$$

$$\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{NiAl}_2\text{O}_4 \tag{4}$$

根据金属在 25℃ 的标准电极电位 E 及其热力学稳定型的一般特性知:

$\text{Cr} = \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}$ 标准电极电位 E 为 -0.744V , Cr 为热力学很不稳定的金属(贱金属), 能在不含氧和氧化剂的中性介质中腐蚀。

$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$ 标准电极电位 E 为 -0.250V , Ni 为热力学很不稳定的金属(半贱金属), 在无氧时中性介质中稳定, 酸性介质中被腐蚀^[4]。

由此可知, 用针对原始涂层(镍多铬少)的 1[#] 溶液退除时效后涂层, 退除速率就会大幅降低; 用 2[#] 溶液退除时效后的涂层, 溶液中的强氧化剂 FeCl_3 对于镍和铬都有较强的退除效果, 且对铬的退除效果非常好, 其退除速率有所增加。

经过对比分析, 本研究认为由于铬含量的影响, 2[#] 溶液适合于退除时效后的试样。

2.5 溶液分析

退除溶液分析结果见表 3。

表 3 退除溶液分析结果

Table 3 Analysis results of different removal solution

Solution	Element concentration/(mg · mL ⁻¹)			
	Cr	Y	Ni	Al
A	0.14	< 0.005	1.50, 2.19	0.25
B	0.008, 0.018	< 0.005	0.62, 0.48	0.26
	0.07, 0.02			
C	0.07	0.0003, 0.03	0.84	0.09

溶液 A, B 为 1000, 500mL 的 2[#] 溶液, 均为退除

时效后的试样。C 为 250mL 的 1[#] 溶液, 退除时效前的试样。溶液 A 中铬含量上升, 钇、镍、铝的含量下降, 表明时效后涂层的元素含量发生了变化, 这就决定不能再采用 1[#] 溶液退除时效后的涂层, 而是根据铬的性质选用 2[#] 溶液。溶液 B 还是以镍为主, 正好与去除的涂层质量一致(用称重法称量的), 进一步证明 2[#] 溶液适合于退除时效后的试样。溶液 C 中元素含量表明 1[#] 溶液适合于退除时效前的试样。

3 结论

(1) 经过时效后, 试样的铬含量有所升高, 导致了试样的反应动力学曲线发生改变, 退除效果发生改变。

(2) 对于时效前的试样, 适于用以 HF 和 HNO_3 为主的 1[#] 溶液退除其涂层。

(3) 对于时效后的试样, 适于用以 HNO_3 和 FeCl_3 为主的 2[#] 溶液退除其涂层。

参考文献

[1] 蔡妍. 包覆型涂层的退除工艺探索[J]. 南昌航空工业学报, 2002, 16(专辑): 92-100.
[2] 霍晓, 沈文雁, 陈孟成, 等. 静态氧化过程中热障涂层的剥落机理[J]. 航空材料学报, 1999, 19(2): 22-28.
[3] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001. 143.
[4] 朱日彰. 金属学原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 18-19.

基金项目: 中俄国际合作项目“研究离子-等离子和电子束物理气相沉积热障涂层”(2002DFBA0002)

收稿日期: 2005-04-01; 修订日期: 2005-09-12

作者简介: 蔡妍(1979-), 女, 硕士研究生, 从事金属高温腐蚀与防护工作, 联系地址: 北京市 81 信箱 5 分箱(100095)。

(上接第 32 页)

sion Science, 1997, 39(10-11): 1981-2004.

[5] 郭洪飞, 安茂忠, 刘荣娟. 镁及其合金表面化学转化处理技术. 轻合金加工技术[J]. 2003, 33(8): 35-38.
[6] 郭洪飞, 安茂忠. 镁及镁合金阳极氧化技术[J]. 轻合金加工技术. 2003, 31(12): 1-5.
[7] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surface and Coating Technology, 1999, 122(2-3): 73-93.
[8] XUE W B, WANG C, CHEN R Y, et al. Structure and properties characterization of ceramic coatings produced on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation in aluminate solution[J]. Mater Lett, 2002, 52(6): 435-441.
[9] XUE W B, FENG Z W, CHEN R Y, et al. Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al-Cu-Mg

alloy[J]. Thin Solid Films, 2000, 372(1-2): 114-117.

[10] 薛文斌, 邓志威, 陈如意, 等. LY12 铝合金微弧氧化陶瓷膜的纳米压入研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(4): 281-285.
[11] 王亚明, 蒋百灵, 郭立新, 等. 磷酸盐系溶液中钛合金微弧氧化涂层生长与组织结构[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 548-553.
[12] 姜兆华, 李文旭, 闫久春, 等. 微等离子体氧化法制备钛酸钡陶瓷膜[J]. 材料工程, 2002, (2): 34-37.
[13] 蒋百灵, 张淑芬, 吴国建, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及其耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 454-457.

收稿日期: 2004-09-07; 修订日期: 2005-09-05

作者简介: 郭洪飞(1977-), 男, 博士, 研究方向: 镁合金表面处理, 联系地址: 哈尔滨工业大学 411 信箱(150001)。