

电解质对镁合金微弧氧化表面膜组织与腐蚀性能的影响

彭继华, 过萍, 李文芳, 黄京浩, 揭军

(华南理工大学 机械工程学院, 广州 510640)

摘要: 采用SEM、TEM、EDX、XRD、AUTOLAB电化学工作站分析比较两种电解质(硅酸盐体系和有机胺体系)直流微弧氧化处理AZ91D合金表面涂层的成分、组织结构和涂层的动电位极化曲线。虽然两种电解质体系涂层元素成分和组成相相同, 均为金属相、MgO相和Mg₂SiO₃相, 但有机胺电解质体系的涂层中非金属相(MgO、Mg₂SiO₄)相对含量高于硅酸盐处理体系, 有机胺体系获得的涂层表面均匀致密性也优于硅酸盐体系。有机胺体系获得的涂层在3.5% NaCl中性介质中的腐蚀电流密度、腐蚀电压分别为0.29 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和522 mV, 与硅酸盐体系处理涂层相比, 前者的抗腐蚀能力有大幅度提高。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 电解质; 有机胺; 腐蚀

中图分类号: TG 174.451

文献标识码: A

Effect of electrolyte on microstructure and corrosion resistance of micro-arc coatings of AZ91D magnesium alloy

PENG Ji-hua, GUO Ping, LI Wen-fang, HUANG Jing-hao, JIE Jun

(College of Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: By means of SEM, TEM, EDX, XRD and AUTOLAB, the composition, constituent phase, microstructure and corrosion resistance of two micro-arc coatings were investigated, which were treated in two electrolytes: organic amine system and silicate solution. The results show that the constituent phases in coatings from two electrolyte are the same, i.e., α/β -Mg, MgO and Mg₂SiO₄; the relative fraction of ceramic phases in the coating from organic amine is higher, and the coating surface morphology looks finer and denser than those from silicate solution. According to the potential-dynamic polarization curves in 3.5% NaCl solution, the corrosion current density and corrosion voltage from organic amine treated coating are 0.29 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ and 522 mV respectively. The corrosion resistance of organic amine treated coating is improved significantly.

Key words: magnesium alloy; micro-arc oxidation; electrolyte; organic amine; corrosion

在金属结构材料中, 镁合金具有低密度、高比强度, 高比刚度, 电磁屏蔽性好, 减震性好, 同时具有良好的切削加工性能和抛光性能。因此镁合金在航空工业, 汽车工业和电子通讯工业中的开发应用受到广泛关注, 尤其在节能、环保要求越来越突出的汽车工业领域, 镁合金更是存在巨大的应用空间^[1]。但是镁的化学稳定性很低, 电极电位很低, 耐蚀性较差。镁及镁合金在大多数介质中都不稳定, 不耐蚀。因此必

须进行表面处理才能适应工程应用的需求^[2-3]。

在铝、镁、钛等金属表面进行微弧氧化处理可以得到一层陶瓷膜, 对基体材料具有良好的腐蚀保护作用^[4-8], 为此人们开发了种类繁多的微弧氧化处理用电解液和相关的处理工艺。这些工艺表明微弧氧化涂层的耐腐蚀性能同涂层的成分和结构密切相关^[4-13]。镁合金阳极氧化处理时添加有机胺能起到抑弧作用, 获得致密的涂层表面^[14-15]。微弧氧化与传统阳极氧化不

同, 需要系统研究电解质中添加有机胺对微弧氧化涂层的影响。本文作者采用添加有机胺与不添加有机胺的两种硅酸盐电解质体系, 分析比较了两种处理涂层的成分、结构和电化学行为, 就有机胺处理体系提高合金抗腐蚀的机理作初步探讨。

1 实验

实验所用材料为铸造镁合金AZ91D, 其化学成分(质量分数)为: Al(8.5%), Zn(0.45%~0.90%), Mn(0.17%~0.40%), Si<0.05%, Cu<0.025%, Ni<0.001, Fe<0.004, 杂质<0.01, 其余为镁。

实验采用自行研制的微弧氧化装置, 整个装置由电源、电解槽、搅拌系统和冷却系统等部分组成。将镁合金试样和不锈钢板分别作为阳极和阴极, 选用每个试样的工作面积为 0.5 dm^2 左右。微弧氧化溶液成分为 NaSiO_3 及复合添加剂: 1) 硅酸盐体系— NaOH 20 g/L, Na_2SiO_3 25g/L; 2) 有机胺体系—有机胺(A1)30 g/L、 Na_2SiO_3 10 g/L, $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ (碳酸铝)2 g/L。采用直流输出, 电流密度为 $10\sim 20\text{ mA/cm}^2$, 氧化时间为30 min。

样品表面形貌观察及能谱分析在LEO 1530V上进行; 透射电镜样品采用机械减薄和离子刻蚀制备, 在JOEL-2000上观察; 薄膜结构采用Philips Xpert MPD分析; 利用AUTOLAB电化学工作站的电极体系(试样为工作电极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极), 在pH为7的3.5%NaCl溶液介质中测试动电位极化曲线, 评价微弧氧化膜层的耐腐蚀性能。测试设置的平衡缓冲时间为300 s, 扫描速度为 5 mV/s , 扫描电位区间为 $-0.3\sim 6\text{ V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 电解质对处理表面膜组织结构的影响

不同电解质体系微弧氧化处理的AZ91D合金表面膜宏观均匀性和致密性有差异。图1(a)~(b)所示为有机胺处理体系表面膜的SEM像, 图1(c)~(d)所示为硅酸盐处理体系表面膜的SEM像。可以看出, 有机胺处理体系得到的表面膜优于硅酸盐处理体系, 有机胺体系的表面组织更加细密, 微弧氧化工艺残留的电火花击穿空洞尺寸也更加均匀。

从微弧氧化处理膜的X射线结果来看, 两种不同

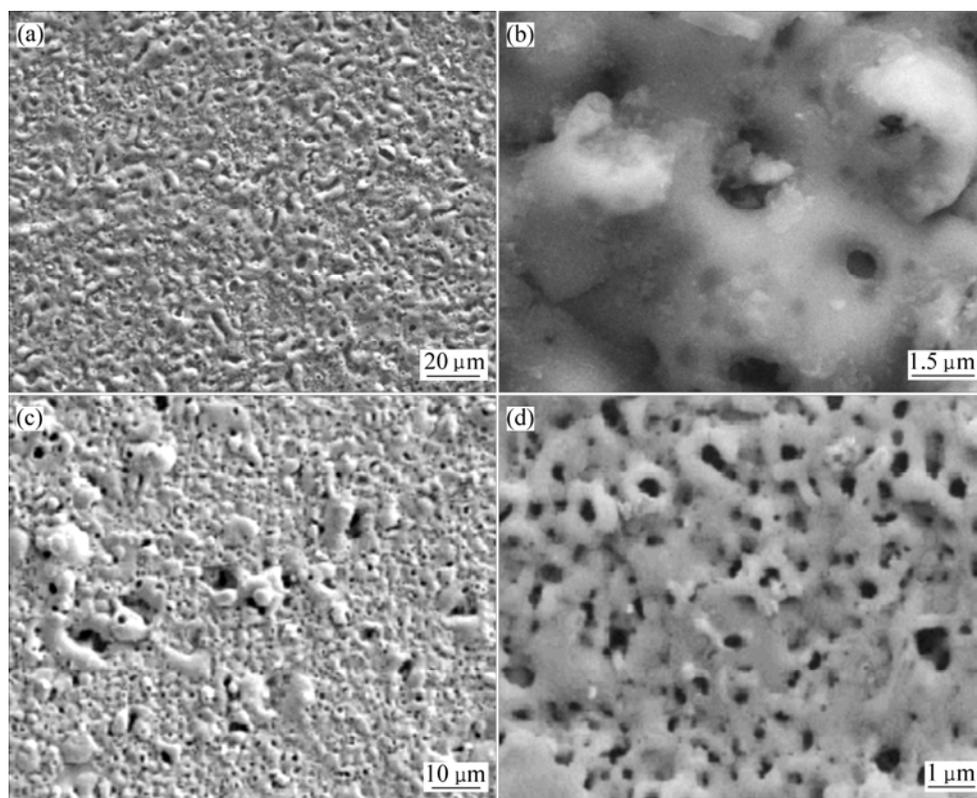


图 1 不同处理电介质体系微弧膜表面SEM像

Fig.1 SEM images of micro-arc surface under different electrolytes: (a), (b) Organic system; (c), (d) Silicate solution

处理体系的膜均由Mg(α 或 β 相($Mg_{17}Al_{12}$))、 Mg_2SiO_4 和MgO三相组成(图2(a)~(b))。 α 或 β -Mg相均可能一部分来源于基体的衍射,另一部分则来自熔于涂层的基体金属。微弧氧化表面膜的成分能谱分析表明,两种体系中成膜的化学成分组成一致,均为:Mg、Si、O、Al四种元素,间或有Na元素存在,如图3所示。在很厚(约180 μm)的铝合金微弧氧化涂层的X射线衍射中存在明显的金属相^[16],即使是剥离出来的镁合金微弧氧化涂层中也有相当含量的 Al_2Mg 相。因此由于微弧氧化过程中局部高温,基体金属融入陶瓷涂层在所难免。涂层表面的EDS成分分析(表1)表明两种不同的电解质体系涂层的元素摩尔比分别为:1)有机胺体系 $n(O):n(Mg):n(Si)=56.7:20.8:19.8$;2)硅酸盐体系 $n(O):n(Mg):n(Si)=54.6:34.2:8.3$ 。由于两种涂层的组成成分、组成相一致,其中Mg与O元素的摩尔比越高,则金属相的相对含量也越高,因为镁元素来源于金属相与非金属相,而O仅来源于非金属相。

由于微弧氧化过程中复杂的化学反应、电化学反应,甚至冶金熔化—激冷过程,有机胺体系制备的涂层样品TEM像如图4所示,其中结构较复杂。图中右上角的衍射花样来自于涂层区域,其中斑点花样可标定为正交相 Mg_2SiO_4 ,隐约可见立方相MgO的衍射

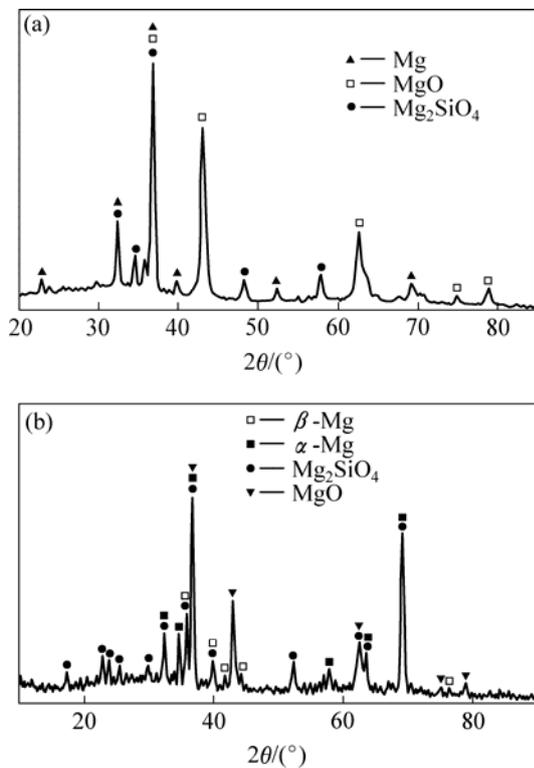


图2 不同电解质体系微弧氧化膜层X射线衍射谱
Fig.2 XRD patterns of micro-arc coating under different electrolytes: (a) Silicate solution; (b) Organic system

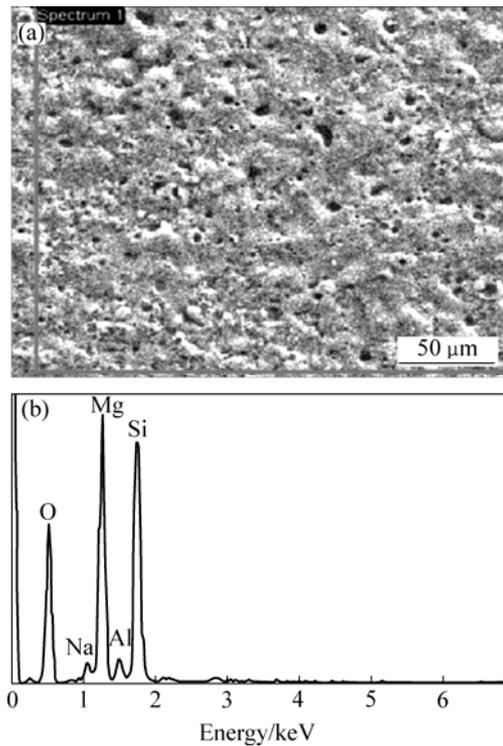


图3 有机电解质体系微弧氧化表面成分能谱分析
Fig.3 EDS elemental distribution of MAO coating under organic system electrolyte

表1 微弧氧化涂层的成分

Table 1 Composition of coatings obtained from different electrolytes

Organic system			Silicate system		
Element	Mass fraction/%	Mole fraction/%	Element	Mass fraction/%	Mole fraction/%
O	44.58	56.71	O	43.31	54.59
Na	1.71	1.51	Na	1.58	1.43
Mg	24.89	20.84	Mg	41.31	34.19
Al	1.95	1.47	Al	1.99	1.46
Si	26.87	19.47	Si	11.81	8.33

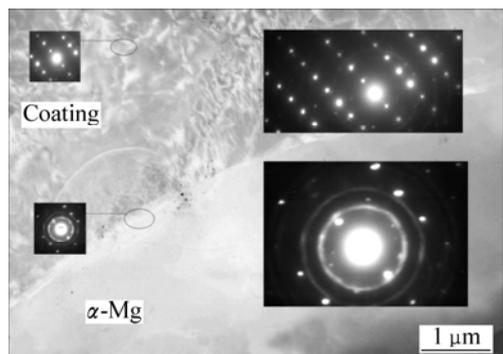


图4 微弧氧化膜层截面透射电镜像
Fig.4 TEM image of MAO coating cross section

环。右下角的衍射花样来自于 α -Mg 晶粒与涂层的界面区域, MgO 的衍射环非常明显, 规则斑点为六方 α -Mg 相。衍射结果表明涂层中的相结构组成与 X 射线分析结果一致。

2.2 不同电解质对涂层耐蚀性能的影响

图5所示为不同电解质微弧氧化处理获得的涂层在3.5% NaCl中性介质中的动电位极化曲线。表2列出了相关的极化参数。表2中 $\Delta E = E_b - E_{\text{corr}}$ (E_b 为孔蚀破裂电位, E_{corr} 为自腐蚀电位), ΔE 表征膜层的耐点蚀能力, ΔE 越大, 膜层的耐点蚀能力越好, 反之越差^[15]。从图5和表2的测试结果来看, 有机胺电解质处理获得的陶瓷化涂层比硅酸盐处理电解质得到的涂层具有更好的抗蚀能力: 有机胺体系微弧氧化处理的陶瓷表面膜极化曲线斜率远远高于硅酸盐处理的; 腐蚀电流密度从 $1.87 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降至 $0.29 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 降低了近1个数量级; 而腐蚀电压则从20 mV提升到522 mV, 几乎提高了2个数量级。两种电解质体系微弧氧化处理后, 涂层抗蚀能力均比AZ91D镁合金基体有大幅度提高。

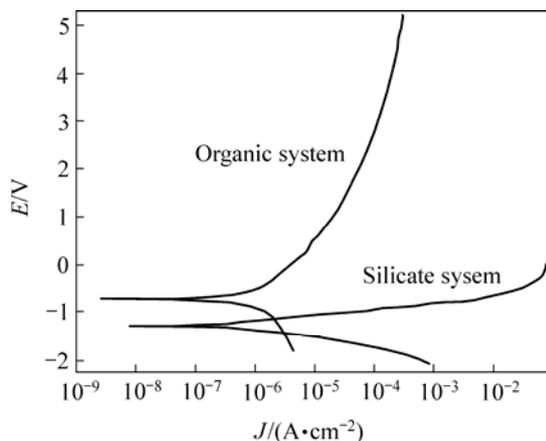


图5 不同电解质微弧氧化涂层在3.5% NaCl中性介质中的动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of coatings treated by different electrolytes in 3.5% NaCl solution

2.3 讨论

反映电流密度—电位关系的动电位极化曲线同实验电极的表面成分、组织形貌密切相关。微弧氧化涂层的表面成分、组织结构, 甚至基体金属的成分等通过对实验电极电池反应的(极化等)过程影响动电位曲线。与裸样相比, 由于微弧氧化陶瓷涂层的阻挡作用, 介质难以同基体金属接触。这是耐蚀能力提高的主要因素。

从涂层成分分析的结果来看, 两种电解质体系处

理获得的涂层的组成元素均为Mg、Si、Al、O, 组成相均为金属相(α 、 β -Mg)、陶瓷相(MgO、 Mg_2SiO_4)。但X射线的结果表明在有机胺体系中, 陶瓷相(MgO和 Mg_2SiO_4)所占的比例更高。因此, 有机胺微弧氧化涂层的电阻高, 有利于减小腐蚀电流。陶瓷表面扫描及截面线扫描的结果表明, 有机胺体系处理的涂层中Al含量高于硅酸盐处理的涂层中的Al含量, 其中一部分Al来源于有机胺体系中添加的碳酸铝(2 g/L)。在AM60合金的微弧氧化过程中发现, 处理液中 Al^{3+} 浓度越高, 则陶瓷中Al元素含量越高^[11]。结合X射线和TEM衍射分析, 没有发现 MgAl_2O_4 相, Al元素在涂层中的存在形式需要进一步探讨。

表2 不同电解质处理膜层的动电位极化参数

Table 2 Parameters of potential dynamic polarization of coatings for different electrolytes

Electrolyte	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\Delta E/\text{mV}$
Organic system	0.290 9	522
Silicate system	1.872 0	20
No	38.360 0	—

$$\Delta E = E_b - E_{\text{corr}}$$

碱性硅酸盐处理体系中微弧氧化陶瓷相 Mg_2SiO_4 的形成机理^[4]分为2个步骤: 1) $\text{SiO}_4^{4-} \rightarrow \text{SiO}_2$; 2) 高温下, $\text{SiO}_2 + \text{MgO} \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 。Khaselev等^[12]的计算表明, 起弧中心区温度超过2 000 $^{\circ}\text{C}$, 满足熔合条件。通过涂层截面线扫描(图4(b))和基体—涂层结合界面的TEM电子衍射分析发现, 即使在致密层内部也存在 Mg_2SiO_4 。采用上述形成机理难以解释该处的 Mg_2SiO_4 相, 因为表面生成的 SiO_2 往膜层内传输困难。该处可能以Si扩散形式同MgO结合生成 Mg_2SiO_4 , 其形成机理尚需深入研究。

TEM电子衍射结果表明, 界面处MgO以极细晶粒形式存在, 其晶粒尺寸估计在数十纳米范围内。在(0.5 mol/L Na_2SiO_3 +1 mol/L KF)电解质中处理AZ91D合金时, 起弧电压低(130 V), 涂层成分中有大量Si存在, 但未发现有含Si化合物晶体^[7], Si应当以非晶形式存在。对铝合金的硅酸盐微弧氧化处理涂层—基体界面处的TEM分析发现有50~300 nm厚的非晶层, 然后才是晶化涂层^[13]。本文中多晶衍射环及明锐的 Mg_2SiO_4 相斑点表明结合界面的区域不存在非晶过渡层, 这也可能是非晶晶化后的结果。基体—涂层结合界面的微观组织结构将直接影响涂层同基体的结合强度, 良好的结合可以有效降低腐蚀介质的渗透。

有机胺电解质体系一方面提高了涂层中陶瓷相的相对含量,另一方面改善了涂层表面的微观形貌(如图1所示)。有机胺在传统的阳极氧化处理中具有抑弧作用^[14]。有机胺体系的起弧电压超过300 V,通常比硅酸盐处理液的高40~50 V。起弧时功率密度的增加提高了电弧区域温度,有利于涂层形成元素的相互扩散。同其它电解沉积过程一样,有机胺在金属表面的均匀吸附可使初级阶段阳极氧化薄膜更加均匀平整,有利于微弧氧化起弧密度均匀,电弧击穿“火山堆”孔径也趋于均匀,从而获得光滑均匀的涂层表面。细密均匀的涂层表面有利于提高电极化电位、阻挡腐蚀介质渗透。

3 结论

1) 有机胺体系和硅酸盐体系中涂层的化学成分一致,涂层由金属相(α 、 β -Mg)、陶瓷相(MgO、Mg₂SiO₄)组成。同硅酸盐体系微弧氧化涂层相比,有机胺体系微弧氧化涂层中陶瓷相(MgO、Mg₂SiO₄)相对含量较高。

2) 有机胺电解质体系的微弧氧化涂层的腐蚀性能相对于硅酸盐体系的有大幅度提高,其原因在于有机胺在微弧氧化过程中的抑弧作用可以提高起弧电压,从而获得均匀致密的涂层表面形貌,同时提高涂层中的陶瓷相含量。

REFERENCES

- [1] Aghion E, Bronfin B, Eliezer D. The role of magnesium industry in protecting the environment[J]. *J Mater Pro Tech*, 2001, 117: 381-385.
- [2] Gray J E, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys—A critical review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 336: 88-113.
- [3] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. *Surf Coat Tech*, 1999, 122: 73-93.
- [4] Guo H F, An M Z, Huo H B, Xu S, Wu L J. Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions[J]. *Appl Surf Sci*, 2006, 252: 7911-7916.
- [5] Kuhn A. Plasma anodizing of magnesium alloys[J]. *Metal Finishing*, 2003, 44: 44-50.
- [6] Yerokhin A L, Shatrovb T A, Samsonov V, Shashkov P, Pilkington A, Leyland A, Matthews A. Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process[J]. *Surf Coat Tech*, 2005, 199: 150-157.
- [7] Li W, Zhu L, Li E, Zhao B. Growth characterization of anodic film on AZ91D magnesium alloy in an electrolyte of Na₂SiO₃ and KF[J]. *J University of Science and Technology Beijing*, 2006, 13(5): 450-453.
- [8] Yerokhin A L, Leyland A, Matthews A. Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloy by plasma electrolytic oxidation[J]. *Appl Surf Sci*, 2002, 200: 172-184.
- [9] Barika R C, Whartona J A, Wooda T, Stokes K R, Jones R L. Corrosion, erosion and erosion-corrosion performance of plasma electrolytic oxidation (PEO) deposited Al₂O₃ coatings[J]. *Surf Coat Tech*, 2005, 199: 158-167.
- [10] Guo H F, An M Z. Growth of ceramic coatings on AZ91D magnesium alloys by micro-arc oxidation in aluminate-fluoride solutions and evaluation of corrosion resistance[J]. *Appl Surf Sci*, 2005, 246: 229-238.
- [11] Verdier S, Boinet M, Maximovitch S, Dalard F. Formation, structure and composition of anodic films on AM60 magnesium alloy obtained by DC plasma anodizing[J]. *Corrosion Science*, 2005, 47: 1429-1444.
- [12] Khaselev O, Weiss D, Yahalom J. Structure and composition of anodic films formed on binary Mg-Al alloys in KOH-aluminate solutions under continuous sparking[J]. *Corrosion Science*, 2001, 43: 1295-1307.
- [13] Monfort F, Berkani A, Matykina E, Skeldon P, Thompson G E, Habazaki H, Shimizu K. Development of anodic coatings on aluminium under sparking conditions in silicate electrolyte[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(2): 672-693.
- [14] Luo S L, Dai L, Zhou H H, Cai L Y, Kuang Y F. New anodizing process for magnesium alloys[J]. *J Central South University Tech*, 2006, 13(2): 141-145.
- [15] 罗胜联, 张涛, 周海晖, 陈劲松, 陈金华, 旷亚非. 有机胺对镁合金阳极氧化的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(4): 691-696.

LUO Sheng-lian, ZHANG Tao, ZHOU Hai-hui, CHEN Jin-song, CHEN Jin-hua, KUANG Ya-fei. Effect of organic amine on anodizing of magnesium alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(4): 691-696.

(编辑 陈爱华)