

[文章编号] 1004-0609(2002)03-0454-04

# 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及其耐蚀性<sup>①</sup>

蒋百灵, 张淑芬, 吴国建, 雷廷权  
(西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

**[摘要]** 利用 SEM, XRD 及盐雾腐蚀等试验手段, 研究了 MB8 镁合金微弧氧化陶瓷层生长过程中显微缺陷与相组成的变化规律及其对耐蚀性的影响。结果表明: 微弧氧化初期, 陶瓷层致密, 几乎观察不到显微缺陷, 随着处理时间的延长及陶瓷层的增厚, 其外侧开始出现孔洞类缺陷, 直至 90% 厚度范围布满相互交错的不规则孔洞; 陶瓷层主要由 MgO, MgSiO<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和非晶相组成, 随着厚度的增加, 陶瓷层中 MgO 的比例不断增加, 而非晶相含量逐渐减少; 短时间微弧氧化处理有利于制取以非晶相为主的致密无缺陷的耐蚀陶瓷层。

**[关键词]** 镁合金; 微弧氧化; 非晶相; 腐蚀

**[中图分类号]** TG 146.2

**[文献标识码]** A

镁合金因其密度小、能量衰减系数大、优良的电磁屏蔽特性及辅助散热功能而被誉为 21 世纪理想的电子产品壳体和轻型车辆的替用材料<sup>[1, 2]</sup>。但镁合金的耐蚀性极差, 使用时必须进行适当的表面防腐处理。铬化和阳极氧化存在着膜层薄、有穿透膜层的网状裂纹及因铬酐加入污染环境等问题<sup>[3]</sup>, 难以满足防腐和环保的要求。

微弧氧化技术是近年来备受关注的一种新型的金属表面处理技术<sup>[4~8]</sup>。其原理是通过脉冲电参数和无重金属元素加入的电解液的匹配调整, 在阳极表面产生微区弧光放电现象, 进而在 Al, Mg, Ti 等金属表面原位生长出一层以基体金属氧化物为主的陶瓷层。该陶瓷层若致密无缺陷, 则无疑会提高金属的防腐性能<sup>[9]</sup>。本研究旨在探讨镁合金微弧氧化陶瓷层生长过程中显微缺陷与相组成的变化规律及其对耐蚀性的影响, 以期为该技术在镁合金防腐保护领域的应用提供实验依据。

## 1 实验方法

实验材料为 MB8 镁合金, 其化学成分为 Al 0.20%, Mn 1.3%~2.2%, Zn 0.2%, Ce 0.15%~0.35%, Cu 0.05%, Ni 0.07%, 余量为 Mg。试样规格为 50 mm × 50 mm × 1 mm 的标准小方块。处理过程中通过气泵的搅拌冷却使电解液温度保持在 20~40 °C。微弧氧化处理采用 MAO65-II 型设备于硅酸盐系电解液中进行, 处理时间为 15~120 min。

盐雾试验在型号为 SO2/Q-250 的二氧化硫盐雾腐蚀试验箱中以 GB/T 10125-1997 之规定进行。通过 SEM 和 XRD 进行形貌观察和相组成分析。

腐蚀率的计算公式如下:

$$\Delta = (m_1 - m) / m \times 100\%$$

式中  $m$ —腐蚀前质量,  $m_1$ —腐蚀后质量。

## 2 结果及分析

### 2.1 处理时间对显微缺陷形成的影响

图 1 为硅酸盐体系中不同微弧氧化处理时间条件下所得试样的 SEM 观察照片。从图中可以看出, 在生长初期(图 1(a)), 膜层与基体结合紧密, 有明显的微冶金过渡区存在, 致密的陶瓷层看不到线、面类缺陷。随着处理时间的延长, 陶瓷层外侧开始出现不规则形状孔洞(图 1(b), (c)), 当处理时间延长到 105 min 时(图 1(d)), 尽管陶瓷层的总厚度接近 100 μm, 但其层内孔洞交错, 无缺陷的致密层厚度反而与图 1(a)相当。

在微弧氧化初期, 较低的起弧电压均匀击穿样品表面自然形成的氧化膜, 由于放电微区的瞬间温度高达 2 000 °C 以上<sup>[10~12]</sup>, 击穿过程产生的熔融态镁及其它合金元素的氧化物在电解液的“液淬”冷却下以冶金结合方式粘结在一起, 同时由于初期的放电过程仅发生在样品表面, 故形成的膜层致密, 观察不到气体逸出通道之类的线、面缺陷。随着处理时间的延长和膜层的增厚, 发生击穿所需的电压

① [收稿日期] 2001-07-18; [修订日期] 2001-09-14

[作者简介] 蒋百灵(1960-), 男, 教授, 博士。

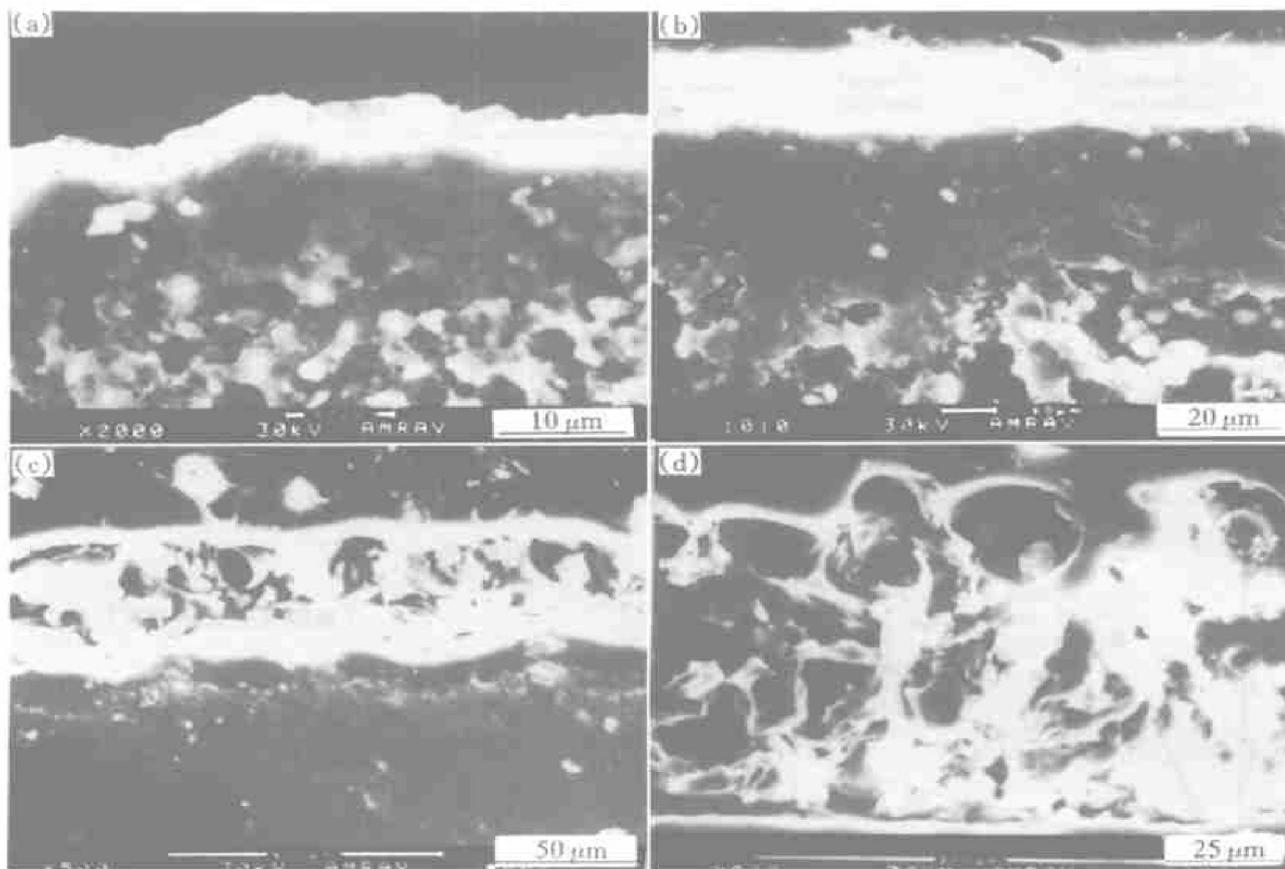


图 1 不同微弧氧化处理时间的陶瓷层截面形貌

Fig. 1 Cross-section morphologies of ceramic coatings by different MAO treated time

(a) -15 min; (b) -30 min; (c) -60 min; (d) -105 min

持续升高, 放电能量迅速增大, 此时陶瓷层的增厚主要依靠通过对原有层的重复击穿而使内层的氧化过程得以进行。熔融物冷凝过程中产生的气体必须有相应的逸出通道, 由于冷却条件的差异, 外表层优先于内部进入凝固期而将通道封闭, 致使内部气体逸出时发生如图 1(d) 所观察到的“火山喷射状”组织特征, 导致随着厚度的增厚和击穿电压的升高, 陶瓷层由致密无缺陷型逐步转变为孔洞交错的疏松型。

## 2.2 陶瓷层的相组成变化规律

表 1 为陶瓷层中各相含量与微弧氧化处理时间的变化关系。由表可见, 微弧氧化陶瓷层主要由  $MgO$ ,  $MgSiO_3$ ,  $MgAl_2O_4$  和非晶相组成。随着膜层厚度的增加,  $MgO$  含量持续增加,  $MgAl_2O_4$  相的含量略有增加趋势, 而  $MgSiO_3$  含量变化不大; 相反, 随着膜层厚度的增加, 非晶相的含量却持续减少。 $MgAl_2O_4$  和  $MgSiO_3$  的出现是因为 MB8 镁合金中含有 0.20% 的铝和电解液为硅酸盐体系所致。

镁合金微弧氧化陶瓷层中  $MgO$  相和非晶相的比例随膜层厚度的增加呈相反变化趋势, 是因为初

期放电过程中产生的能量较小(脉冲峰值较低), 加之此时的熔融物主要存在于样品表面, 电解液的直接“液淬”作用使多数镁、氧原子来不及按固有的晶格结构规则排列而以非晶态凝固于表层。随着厚度的增加, 不仅放电过程产生的能量增大(脉冲峰值增高), 电解液的冷却机理也由直接“液淬”冷却逐步转变为通过热传导过程对内层的熔融物进行冷却使其凝固, 更多的镁、氧原子将有足够的时间进行规则排列而使非晶态比例减少。

## 2.3 组织特征与耐蚀性的关系

图 2 所示为不同微弧氧化处理时间条件下镁合金样品经 96 h 盐雾腐蚀试验的耐蚀性对比。结果表明: 未经微弧氧化处理的样品短时间即表现出较大的腐蚀率; 微弧氧化处理时间越长的样品, 随着腐蚀时间的延长, 其腐蚀率增大的倾向越明显。将图 2 与图 1 的组织结构和表 1 的相组成变化进行对比分析可知, 除了陶瓷层中缺陷数量的增多导致腐蚀速率增大的原因外, 陶瓷层内各相所含的比例变化也是一个不可忽略的因素。因为无论微弧氧化处理时间是 15 min, 60 min, 还是 105 min, 其所形成的

表 1 陶瓷层中各相含量与处理时间的关系

Table 1 Relationship between content of phases and treated time in ceramic coating

Thickness of coating/ $\mu\text{m}$	Treated time/min	Content of phase/ %			
		MgO	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgSiO <sub>2</sub>	Amorphous phase
10	15	15	2	8	75
22	30	25	3	12	60
35	45	32	4	9	55
45	60	40	6	13	41
60	75	52	5	9	34
95	105	60	9	10	21

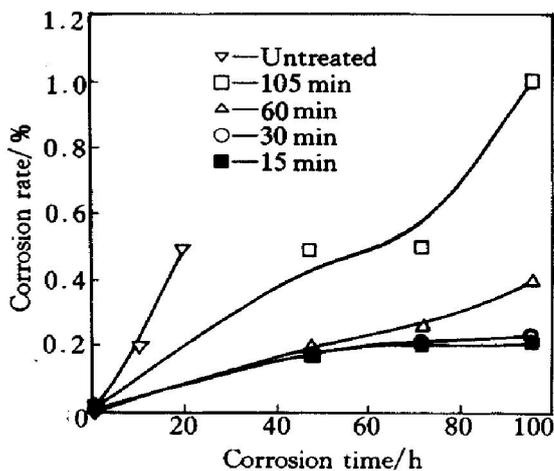


图 2 微弧氧化处理时间对样品腐蚀率的影响

Fig. 2 Effect of MAO treated time on corrosion rate

陶瓷层内均有一层与基体以微冶金结合的致密层。而依据 2.2 节的分析,微弧氧化初期放电过程中产生于样品表面的熔融物,因电解液的“液淬”作用多以非晶态凝固于表层,而后期电解液主要靠热传导过程对产生于内层的熔融物进行冷却,使其凝固成晶态的氧化镁。若忽略图 1(a), (d) 的疏松层对耐蚀性的贡献,两种组织中致密层厚度相当。由表 1 可知,微弧氧化处理 15 min 试样的致密层以非晶相为主,而处理 105 min 试样的致密层以 MgO 为主,结合图 2 的结果,其腐蚀率的差异则可归源于以非晶相为主的微弧氧化陶瓷层的耐蚀性优于晶态的 MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等混合组织。

### 3 结论

1) 由微弧氧化陶瓷层的形成机理可知,随着陶瓷层的增厚,层内缺陷增多,就制取防腐保护层而言,追求厚度对提高耐蚀性无益。

2) 随着厚度的增加,陶瓷层内晶态氧化镁比

例增加,非晶态比例下降。

3) 非晶态氧化镁陶瓷层的耐蚀性优于晶态氧化镁陶瓷层。

### [ REFERENCES ]

[ 1 ] 王渠东, 吕宜振, 曾小勒. 镁合金在电子器材壳体中的应用 [ J ]. 材料导报, 2000, 14(6): 22- 24.  
WANG Qur dong, L Ü Yr zhen, ZENG Xiaor le. Current application of magnesium alloy in manufacturing electronic equipment [ J ]. Material Review, 2000, 14( 6 ): 22- 24.

[ 2 ] Brown R E. Application of magnesium alloy [ J ]. Light Metal Age, 1991, 49(7- 8): 6- 9.

[ 3 ] 曾爱平, 薛颖, 钱宇峰, 等. 镁合金的化学表面处理 [ J ]. 腐蚀与防护, 2000(2): 55- 56.  
ZENG Air ping, XUE Ying, QIAN Yur feng, et al. Chemical surface treatment for magnesium alloy [ J ]. Corrosion & Protection, 2000(2): 55- 56.

[ 4 ] Kadary V, Klein N. Electrical breakdown during the anodic grown of tantalum pentoxide [ J ]. J Electrochem Soc, 1980, 127(1): 139- 151.

[ 5 ] 姜兆华, 辛世刚, 王福平, 等. 铝合金在水玻璃-KOH-NaAlO<sub>2</sub> 体系中的微等离子体氧化 [ J ]. 中国有色金属学报, 2000, 10(4): 519- 524.  
JIANG Zhao-hua, XIN Shi-gang, WANG Fuping, et al. Micro plasma oxidation of aluminum alloy in sodium silicate-KOH-NaAlO<sub>2</sub> [ J ]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(4): 519- 524.

[ 6 ] 薛文彬, 邓志威, 来永春, 等. 镁合金微等离子体氧化膜的特性 [ J ]. 材料科学与工艺, 1997, 5(2): 89- 92.  
XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, LAI Yong-chun, et al. The properties of coating formed by microplasma oxidation on magnesium alloy [ J ]. Materials Science & Technology, 1997, 5(2): 89- 92.

[ 7 ] Wirtz G P, Brown S D, Kriven W M. Ceramic coatings by spark deposition [ J ]. Mater Manuf Process, 1991, 6

- (1): 87– 115.
- [ 8] Dittrich K H, Leoard L G. Microarc oxidation of aluminum alloy components [ J]. Cryst Res Technol, 1984, 19( 1): 93– 96.
- [ 9] Zozulin A J, Bartak D E. Anodized coating for magnesium alloys [ J]. Met Finish, 1994, 92( 3): 39– 44.
- [ 10] Kurze P, Krysmann W, Schreckenbach J, et al. Coloured ANOF layers on aluminium [ J]. Cryst Res Technol, 1987, 22( 1): 53– 58.
- [ 11] Van T B, Brown S D, Wirtz G P. Mechanism of anodic spark deposition [ J]. Am Ceram Soc Bull, 1997, 56( 6): 563– 566.
- [ 12] Krysmann W, Kurze P, Dittrich K H, et al. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge ( ANOF) [ J]. Cryst Res Technol, 1984, 19( 7): 973– 979.

## Microflaw and phases constitution of ceramic coating formed by micro-arc oxidation on magnesium alloys and their influence on corrosion resistance

JIANG Bai-ling, ZHANG Shu-fen, WU Guo-jian, LEI Ting-quan  
( School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology,  
Xi'an 710048, China)

**[ Abstract]** The change regulation of microflaw and phases constitution in the process of growth of ceramic coating formed by micro-arc oxidation on magnesium alloys and their influence on corrosion resistance were studied by SEM, XRD and salt spray tests. The results show that in the initial stage of micro-arc oxidation the obtained ceramic coating is compact and nearly no microflaw can be observed, the microflaws like holes begin to appear in the exterior and finally irregular holes fill with 90% of the thickness range. The ceramic coating is mainly composed of MgO, MgSiO<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and non-crystal phase. The proportion of MgO in the coating increases continually with the thickness increasing, but the proportion of non-crystal phase decreases gradually. The micro-arc oxidation of short time is beneficial to preparing compact and no flaw ceramic coating mainly composed of non-crystal phase.

**[ Key words]** magnesium alloy; micro-arc oxidation; non-crystal phase; corrosion

(编辑 袁赛前)