

文章编号: 1004 - 0609(2003) 04 - 0988 - 04

镁合金微弧氧化陶瓷层的耐蚀性^①

郝建民¹, 陈 宏¹, 张荣军¹, 蒋百灵²

(1. 长安大学 工程机械学院, 西安 710064; 2. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘 要: 通过 NaCl 中性盐雾腐蚀试验定性分析镁合金微弧氧化陶瓷层的耐蚀性, 初步研究了陶瓷层表面微观结构对其耐蚀性的影响。结果表明: 镁合金微弧氧化陶瓷层的微观组织结构的结合方式和生长方式直接影响其耐蚀性, 微弧氧化试样的耐蚀性与陶瓷的厚度有关, 陶瓷层厚度的增加并不一定能使其耐蚀性提高。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 耐蚀性

中图分类号: TG 146. 2

文献标识码: A

微弧氧化是近几年兴起的一种在有色金属表面生长陶瓷层的新技术。它通过微区瞬间高温烧结直接把基体金属变成氧化物陶瓷, 与陶瓷喷涂技术把外来陶瓷物料粘在基体上不同。镁合金微弧氧化膜比较厚并且与基体结合良好, 极大地提高镁合金的耐腐蚀性^[1-13]。本文作者通过对微弧氧化处理镁合金陶瓷层显微组织的分析, 研究其对陶瓷层耐蚀性的影响。

1 实验

实验选用 MB8 镁合金, 其化学成分(质量分数, %)为: Al 0. 2, Mn 1. 3~ 2. 2, Zn 0. 2, Ce 0. 15~ 0. 35, Cu 0. 05, Ni 0. 07, 其余为 Mg。采用自行研制的 5 kW 微弧氧化设备进行表面处理, 其装置包括专用高压电源、工作槽、搅拌系统、冷却系统, 工件与不锈钢板分别作阳极和阴极。

选用大小为 50 mm × 50 mm × 1 mm 的正方形试样, 微弧氧化表面处理工艺为: 表面除油清洗 → 微弧氧化 → 清水清洗 → 干燥。

实验采用含有 SiO₃²⁻ 和 AlO₂⁻ 的溶液作为工作液。通过以上两种溶液所制备的陶瓷层厚度分别为 5, 10, 20 μm。

2 结果与分析

从陶瓷层表面扫描电镜像中可以观察到(如图 1 和 2), 陶瓷层表面是由一个个微小的、类似于“火

山锥”状的物质相互结合所构成的。每个小“火山锥”中心都有一个小孔, 这个小孔是溶液与基体反应的通道, 同时也是微弧产生时, 熔融态的氧化物喷发出的通道。在微区弧光放电作用下, 陶瓷层以小孔为中心, 通过生成的氧化物不断熔化, 迅速凝固并相互结合而增厚。随着微弧氧化时间的延长, 表面形成许多大块颗粒, 覆盖原有的微小的“火山锥”。因此微弧氧化处理的时间越长, 陶瓷层越厚, 形成的颗粒尺寸逐渐变大, 颗粒密度逐渐降低, 陶瓷层表面也越粗糙。

微弧氧化陶瓷层生长的过程见图 2, 起初陶瓷层中的孔细小而密集(见图 2(a)), 随着陶瓷层的生长, 孔逐渐变大, 而且数量逐渐减少(见图 2(b), 图 2(c))。微弧氧化陶瓷层的表面都是由无数微小的“火山锥”呈枝状结合而构成的。对于由 NaAlO₂ 系列溶液制备的陶瓷层, 表面具有较多的锥状颗粒的形貌, 从图 1 中可以明显看出每个凸起的“火山锥”。对于 Na₂SiO₃ 系列溶液制备的陶瓷层(见图 2), 表面形貌呈现出“火山锥”相互融合成的网状结构。

将图 1 和 2 中不同厚度的陶瓷层表面进行比较后发现, 不同厚度的陶瓷层中“火山锥”及其中心的孔大小、数量以及各“火山锥”相互结合时形成的孔隙的大小不同。在腐蚀介质中, 孔和孔隙处是腐蚀诱发点, 因此这些孔和孔隙的大小对陶瓷层的耐蚀性至关重要。它们变化的基本规律是: 随着厚度的增加, “火山锥”及其中心的孔的大小逐渐变大, 孔的数量逐渐减少; 孔隙的大小与制备陶瓷层的溶液

① 收稿日期: 2002 - 06 - 29; 修订日期: 2002 - 09 - 28

作者简介: 郝建民(1961 -), 男, 副教授。

通讯联系人: 郝建民, 副教授; 电话: 029 - 2334590; E-mail: HJM@Hengjiu. com. cn

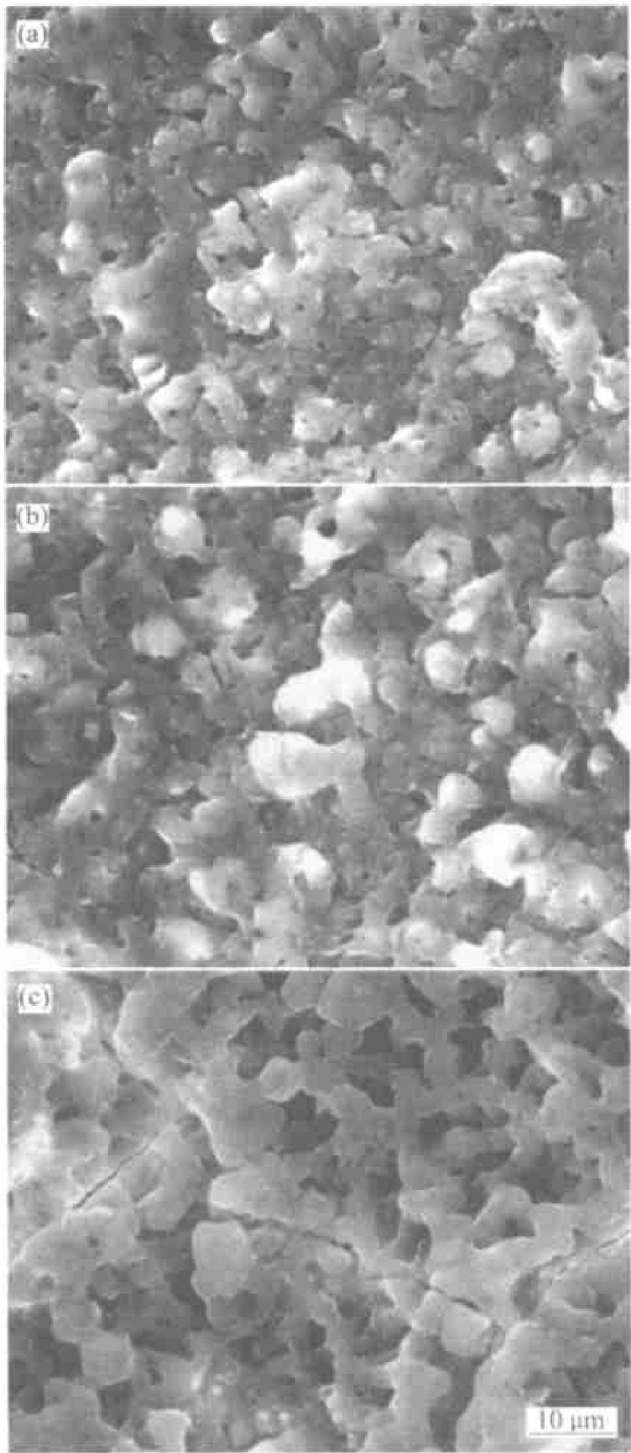


图 1 NaAlO₂ 溶液制备的陶瓷层表面 SEM 像

Fig. 1 SEM images of ceramic coatings prepared by NaAlO₂ solution

- (a) —Processing time: 2 min; thickness: 7 μm;
- (b) —Processing time: 15 min; thickness: 11 μm;
- (c) —Processing time: 60 min; thickness: 14 μm

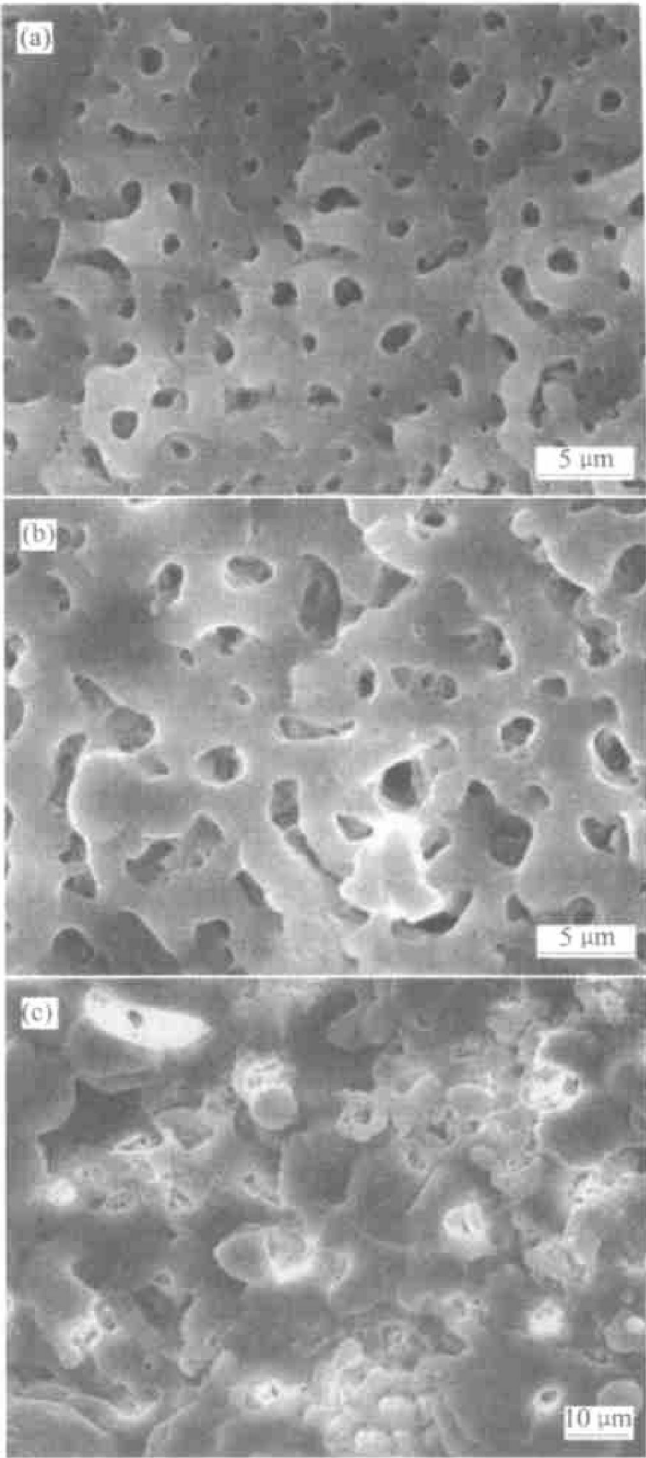


图 2 Na₂SiO₃溶液制备的陶瓷层表面 SEM 像

Fig. 2 SEM images of ceramic coatings prepared by Na₂SiO₃ solution

- (a) —Processing time: 10 min; thickness: 5 μm;
- (b) —Processing time: 30 min; thickness: 15 μm;
- (c) —Processing time: 90 min; thickness: 44 μm

有关。如图 1 所示, 对于具有锥状颗粒形貌的陶瓷层, 陶瓷层厚度增加时, “火山锥”中心的孔和孔隙有所增加, 在厚度为 10 μm 时, 出现了各种因素的最佳配合, 即孔和孔隙量较小, 陶瓷层较为致密, 其耐蚀性比厚度为 5 μm 和 20 μm 陶瓷层的耐蚀性都好。对于如图 2 所示的具有网状形貌的陶瓷层,

当陶瓷层厚度增加时, “火山锥”中心的孔的大小及孔隙量增加显著, 故此, 陶瓷层厚度的增加并不利于其耐蚀性的提高。

腐蚀实验依照中华人民共和国国家标准 GB/T 10125—1997《人造气氛腐蚀试验盐雾试验》进行。实验所用试剂为化学纯。将氯化钠溶于电导率为 2.0

mS/m 的去离子水中, 其质量浓度为 (50 ± 5) g/L。在 25 °C 时, 溶液密度为 1.035 g/cm³。将收集喷雾溶液调整至 pH= 6.85。

从腐蚀速度与腐蚀时间的关系(图 3) 可以看出, 随腐蚀时间的延长, 腐蚀速度呈增加趋势, 其中腐蚀量增加是腐蚀产物粘附在试样表面造成的。腐蚀时间在 24~ 48 h 内, 曲线变化平缓, 说明该周期腐蚀较为缓慢, 腐蚀量较少。在 48~ 72 h 内, 腐蚀速度明显增加, 对于图 3(a) 中厚度为 20 μ m 的陶瓷层尤为显著。在 72~ 96 h 内, 20 μ m 的陶瓷层腐蚀速度增加有所减缓, 同时用肉眼观察到大块的松散腐蚀产物从陶瓷层表面脱落。图 3(b) 中厚度为 20 μ m 陶瓷层的腐蚀速度经历了腐蚀速度从逐渐增加、达到峰值、逐渐降低到再次增加。

对于由 AlO_2^- 溶液制备的陶瓷层, 厚度为 10 μ m 时, 腐蚀速度较小, 陶瓷层耐蚀性比厚度为 20 μ m 和 5 μ m 的好; 由 SiO_3^{2-} 溶液制备的陶瓷层, 厚度为 5 μ m 的比其他两种厚度的陶瓷层更耐蚀。

将图 3(a) 和(b) 进行比较, 发现图 3(b) 中经过 96 h 盐雾腐蚀后, 腐蚀速度最大的厚度为 10 μ m 的陶瓷层的腐蚀速度仅为 0.0313 g·m⁻²·h⁻¹, 而

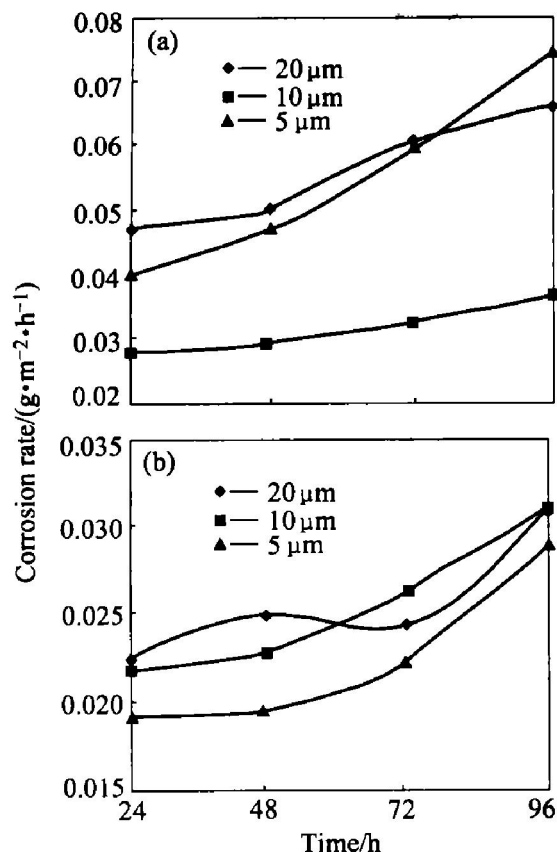


图 3 陶瓷层在 5% NaCl 中性盐雾中的腐蚀速度

Fig. 3 Corrosion rates of ceramic coatings in 5% NaCl neutral salt haze

(a) —Ceramic coating prepared by AlO_2^- solution;
(b) —Ceramic coating prepared by SiO_3^{2-} solution

图 3(a) 中腐蚀速度最小的 10 μ m 厚的试样的腐蚀速度为 0.038 g·m⁻²·h⁻¹。可见用 SiO_3^{2-} 溶液制备的陶瓷层的耐蚀性优于 AlO_2^- 溶液制备的陶瓷层的耐蚀性。

从图 3 可知, 耐蚀性的提高并不与陶瓷层的厚度增加成正比。随着厚度的增加, 试样的耐蚀性反而降低。在图 3(a) 中, 经过 96 h 的盐雾腐蚀, 厚度为 20 μ m 和 5 μ m 试样的腐蚀速度为厚度为 10 μ m 试样腐蚀速度的两倍多。相反, 图 3(b) 中的厚度为 10 μ m 试样的腐蚀量最大, 而厚度为 5 μ m 试样的腐蚀量相对比较小。可见微弧氧化陶瓷层的耐蚀性不仅与陶瓷层的厚度有关, 而且与制备陶瓷层所采用的溶液成分也有关。

通过 SiO_3^{2-} 和 AlO_2^- 两种溶液制备试样的微观结构分析及 NaCl 中性盐雾试验的结果, 充分说明镁合金微弧氧化陶瓷层所具有的显微结构是衡量耐蚀性的重要因素。 SiO_3^{2-} 溶液制备试样的耐蚀性之所以明显好于 AlO_2^- 溶液制备试样的耐蚀性, 是因为前者的表面显微结构中的“火山锥”颗粒呈网状结合, 该结构致密性高、空隙小; 后者的“火山锥”颗粒呈锥状并通过相互覆盖而生长, 该结构既存在孔隙又存在空隙, 致密性相对较差。

3 结论

- 1) 镁合金微弧氧化陶瓷层的微观组织结构的结合方式和生长方式直接影响其耐蚀性。
- 2) 由 SiO_3^{2-} 溶液和 AlO_2^- 溶液制备的微弧氧化试样通过 NaCl 中性盐雾进行腐蚀, 发现前者的腐蚀速度小于后者, 说明前者的耐蚀性好于后者。
- 3) 微弧氧化试样的耐蚀性与陶瓷层的厚度有关, 陶瓷层厚度的增加并不一定能使其耐蚀性提高。

REFERENCES

- [1] Lehnert W, Chabbi L. Besonderheiten beim Umformen von Magnesiumwerkstoffen [A]. Lecture, MEFORM 99 [C]. Freiberg, 24. und 25. März, 1999.
 - [2] Maker G L, Kruger J. Corrosion of magnesium [J]. Inter Materials Rev, 1993, 38(3): 1386 - 142.
 - [3] 邓志威, 薛文彬, 陈如意, 等. 微弧氧化铝、镁等合金材料表面陶瓷化处理(I) [J]. 表面工程, 1996(4): 43 - 46.
- DENG Zhiwei, XUE Wenbing, CHEN Ruyi, et al. Sur-

- face ceramics on Al and Mg alloy with micro-arc oxidation [J]. Surface Technology, 1996(4): 43 - 46.
- [4] 朱祖芳. 有色金属的耐蚀性及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 65 - 74.
ZHU Zurfang. The Corrosion Resistance and Application of Nonferrous Metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1994. 65 - 74.
- [5] Edgar R L. Magnesium supply and demand[A]. 53th Annual World Magnesium Conference[C]. 1998, IMA, Rom, 1999. 1 - 6.
- [6] Ficara P, Chin E, Walker T, et al. A novel commercial process for the primary production of magnesium[J]. CIM Bulletin, 1984, 4: 75 - 80.
- [7] 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 Aiping, XUE Ying, QIAN Yufeng, et al. Chemical surface treatment for magnesium alloy[J]. Corrosion & Protection, 2000(2): 55 - 56.
- [8] Dittrich K H, Krysmann W, Kurze P, et al. Structure and properties of ANOF layers[J]. Cryst Res & Technol, 1984, 19(1): 93 - 99.
- [9] Van T B, Brown S D, Wirtz G P. Mechanism of anodic spark deposition[J]. Am Ceram Soc Bull, 1977, 56(6): 563 - 566.
- [10] Wirtz G P, Brown S D, Kriven W M. Ceramic coatings by anodic spark deposition[J]. Mater Manu Process, 1991, 6(10): 87 - 115.
- [11] Krysmann W, Kurze P, Dittrich K H. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOF)[J]. Cryst Res Technol, 1984, 19(7): 973 - 978.
- [12] Kurze P, Krysmann W, Scheider H G. Application fields of ANOF layer and composites[J]. Cryst Res Technol, 1986, 21(12): 1603 - 1609.
- [13] Timoshenko A V, Opera B K. Formation of protective wear resistant oxide coatings on aluminum alloys by the microplasma methods from aqueous electrolyte solution[J]. Proc International Corrosion Congress, 1993, 1(12), 280 - 293.

Corrosion resistance of magnesium alloy micro-arc oxidization ceramic coating

HAO Jianmin¹, CHEN Hong¹, ZHANG Rongjun¹, JIANG Bailong²

(1. Mechanics Engineering Institute, Chang'an University, Xi'an 710064, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The corrosion resistance of magnesium alloy micro-arc oxidization ceramic coating was analyzed qualitatively by 5% NaCl neutral salt haze test. The effect of microstructure of the ceramic coating surface on its corrosion resistance was studied. The results show that bonding and growth mode of the ceramic coating have direct influence on its corrosion resistance.

Key words: magnesium alloy; micro-arc oxidization; corrosion resistance

(编辑 黄劲松)