

AZ91D 铸造镁合金交流脉冲 双极微弧电沉积陶瓷膜

刘元刚 张 巍 李久青 申 磊

北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

摘 要 利用交流脉冲方法在 AZ91D 铸造镁合金表面成功实现阴、阳极微弧电沉积陶瓷膜, 并使用 SEM 和 XRD 等手段对陶瓷膜的厚度、组织形貌、成分、结构和耐蚀性作了相应研究分析, 结果表明, 应用交流脉冲方法不仅能够在 AZ91D 铸造镁合金上实现阴、阳双极微弧电沉积陶瓷膜, 同时在阴、阳极陶瓷膜中电沉积有稀土元素 Ce. 通过比较动电位扫描极化曲线和交流阻抗分析发现阴、阳极微弧氧化处理后 AZ91D 镁合金的耐蚀性得到显著提高.

关键词 交流脉冲方法; 双极微弧电沉积; AZ91D 铸造镁合金; 耐蚀性

分类号 TG 146.2²; TG 174.44

镁是工程材料中最轻的金属材料, 它和铝、锌、锆及稀土元素构成的合金具有优异的力学及物理性能而被广泛应用于汽车、电子、航空等领域中^[1]. 但是镁的化学性质十分活泼(平衡电位是 -2.34 V), 它的自然氧化膜由于疏松多孔对基体不能形成很好的保护作用, 导致镁及其合金的耐蚀性很差, 严重制约了镁及其合金在各个行业中的应用^[2]. 微弧氧化作为在金属表面上生成陶瓷膜的表面改性处理技术, 可以在材料表面获得耐腐蚀性能高、耐磨性能好、绝缘、装饰美观以及与基体结合良好的保护层而被越来越受到重视, 有关研究工作不断展开^[3-9]. 本文采用交流脉冲微弧氧化技术成功地在 AZ91D 镁合金阴、阳极上同时沉积出硅酸盐陶瓷膜, 开发出微弧氧化的双极沉积技术, 并对膜层的形貌、结构、成分和耐蚀性做了初步的研究.

1 实验方法

实验采用自行研制的 BH-127 型双向全波脉冲微弧氧化电源. 用去离子水配制以硅酸钠为主的碱性电解液($\text{pH}=12\sim 13$), 实验过程中使用水浴对电解液进行冷却. 电解池阴、阳极均采用

AZ91D 铸造镁合金盘状电极, 电极尺寸为 $\phi 40\text{ mm}\times 3\text{ mm}$, 试样顶端有 $\phi 2.5\text{ mm}$ 的小孔用以连接导线及悬挂电极, AZ91D 铸造镁合金的化学成分(质量分数)为: Al, 8.5%~9.5%; Mn, 0.17%~0.4%; Zn, 0.45%~0.90%; Si, 0.05%; Cu, 0.25%; Ni, 0.001%; Fe, 0.004%; Mg 为余量. 对称交流脉冲电压频率 50 Hz, 占空比 0.5, 电压范围 180~270 V, 整个工艺流程是: 试样打磨、清洗、除油, 连接导线通电, 微弧氧化, 清洗试样, 干燥.

经微弧氧化处理的试样采用 TT230 型 Coating Thickness Gauge 测量膜层厚度, 并用 M21X 大功率 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$)进行了 X 射线衍射(XRD)分析和用扫描电子显微镜(SEM)进行观察. 动电位扫描极化曲线采用 PS-168 型电化学测量系统. 采用 EG&G PARC M398 电化学阻抗测量系统进行交流阻抗测量, 该系统由 M273 型恒电位仪、SI1255 高频响应分析仪、IBM-PC 机及相应软件组成.

2 实验结果与分析

实验过程中观察到与电源正、负极相连的电极表面均产生弧光放电现象, 开始时两极表面上的弧光细小呈蓝色, 数量众多. 随着微弧氧化过程的进行, 试样表面弧光变大、变稀, 颜色变黄.

2.1 微弧氧化膜的厚度

经微弧氧化处理的阴、阳极表面均可得到浅灰白色的陶瓷膜层,表面粗糙度相对于原始试样有很大提高,手感细滑,膜层均匀无宏观缺陷.对阴、阳极陶瓷膜进行厚度测量时,取7个不同位置膜厚的平均值作为陶瓷膜的厚度,发现阴、阳极陶瓷膜的厚度都在 30 μm 左右.

2.2 微弧氧化膜的组织形貌

图 1 是 AZ91D 微弧氧化膜试样表面的 SEM 照片,阴、阳极膜表面比较粗糙,分布着 1 μm 到几微米的孔洞.孔洞周围的陶瓷膜则看起来比较致密,这些部位在高电压作用下由于微弧放电和溶液冷却作用发生熔融冷凝,这可能是由于随着氧化时间的延长和膜层的增厚,氧化初期形成的陶瓷膜不断被击穿而使内层的氧化过程得以进行.击穿导致的表面瞬间高温熔融物在溶液的冷凝作用下产生气体并逸出,由于冷却条件的差异,外层早于内部凝固而将气体逸出通道封闭,致使内部气体逸出时呈现如图 1 所示的组织特征.阴、阳极微弧氧化膜形貌上十分相似,只是阴极膜的孔洞尺寸和粗糙度略大于阳极膜.

阴、阳极微弧氧化膜试样经过沿垂直于氧化膜方向切割并用环氧树脂封闭后,用 200#, 400#, 800# 砂纸逐级打磨,然后无水抛光并用丙酮棉擦洗,喷碳后在扫描电镜下观察截面,发现阴、阳极微弧氧化膜截面形貌相似.图 2 为 AZ91D 阴、阳极微弧氧化膜试样截面的 SEM 图像.整个微弧氧化膜结构分为二层,靠近基体部分的内层氧化膜的衬度与基体不同,该层结构上与基体属微区冶金结合,有较高的致密性.内层氧化膜成分上主要是非晶态的氧化物,这可能由于微弧氧化条件下发生微区弧光放电释放出的巨大能量使镁合金基体中的 Mg 在高于自身熔点温度下熔融并在电解液的冷淬作用下和电解液原子按非晶格结构迅速结合.外层氧化膜厚度约占微弧氧化膜总厚度的 80%,该层组织上比较疏松.阴极氧化膜的外层疏松度和孔隙缺陷尺寸大于阳极氧化膜,但表面形貌中所看到的孔洞并不是贯穿整个氧化膜,它们一般起始于氧化膜表面,终止于疏松层,文献中的微弧氧化膜截面形貌和这种情况类似^[6].

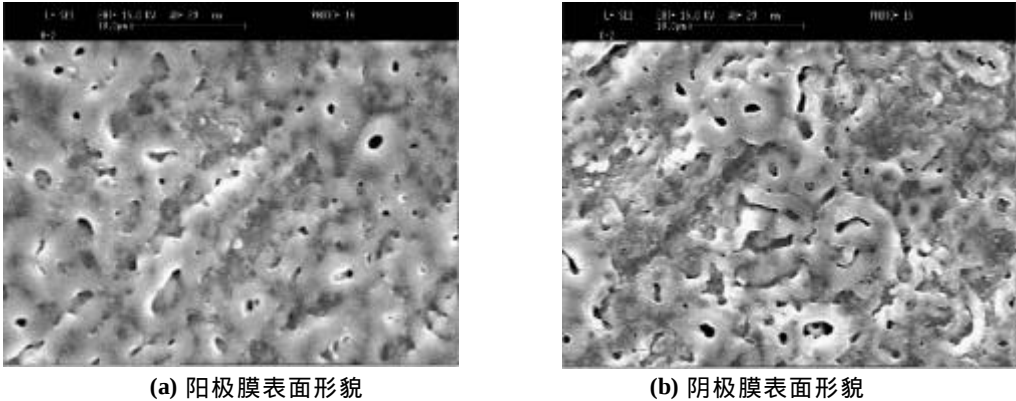


图 1 AZ91D 双极微弧氧化膜表面形貌
Fig.1 Surface morphologies of double-electrode MAO films on AZ91D

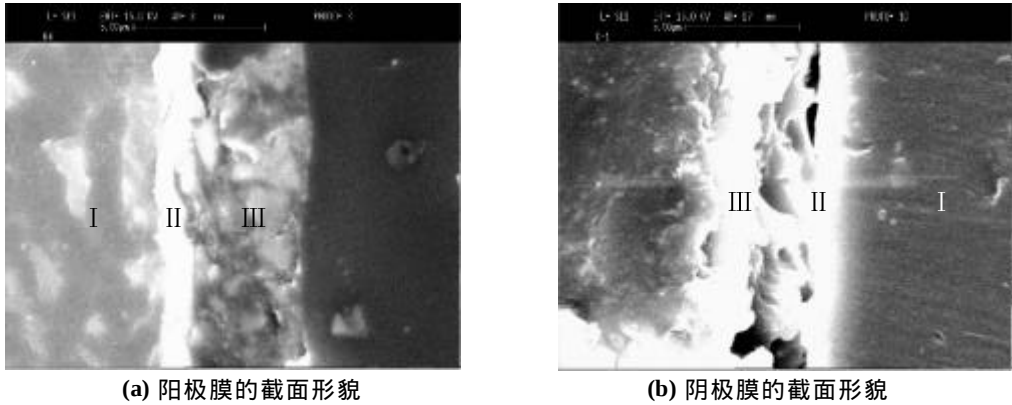


图 2 AZ91D 双极微弧氧化膜截面形貌 (I—基体, II—内层氧化膜, III—外层氧化膜)
Fig.2 Cross-section micrographs of double-electrode MAO films on AZ91D

2.3 微弧氧化膜的成分分析

图3和图4分别为阳极微弧氧化膜在15 KeV加速电压时主要元素能谱面分布扫描图和线分布扫描图. 图3说明阳极陶瓷膜主要含有Mg, Si, Al等元素, 含有少量的Ce和Zn. 分析认为Mg和Al,Zn元素主要来源于合金成分, 而Si和Ce则是在微弧放电作用下电解液成分在AZ91D铸造镁合金表面沉积产生. 由于施加对称脉冲电压, 电源输出方向交替改变, 导致与电源正、负极相连试样的阳、阴极属性也按给定频率而改变, 溶液

中的阴离子(如 SiO_4^{2-})和阳离子(如 Ce^{4+})均可能参与成膜过程, 而对于传统的直流和半波脉冲微弧氧化, 电解液中的阳离子则很难参与成膜过程. 通过图4发现Al,Mg,Si各元素含量很大且在阳极微弧氧化膜深度方向均匀分布, Ce含量较低且分布不均匀, 它主要分布内层氧化膜及氧化膜表面上, 中间疏松层没有发现存在Ce, 这可能是由于电解液中Ce的溶解度比较低, 含量相对比较少造成的, 并不能认为Ce是由微弧电沉积的副反应产生的.

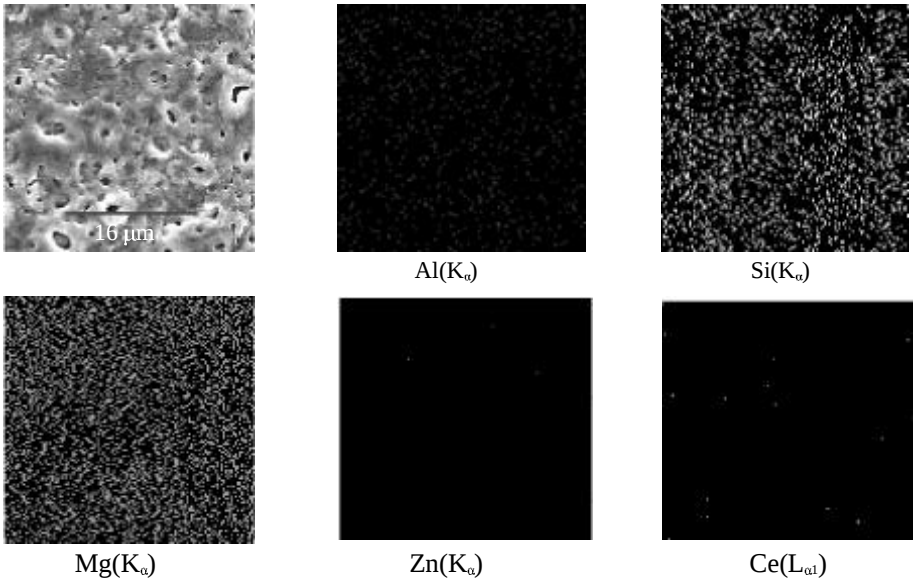


图3 阳极微弧氧化膜元素面分布扫描分析

Fig.3 Scanning analysis of elements on the surface of anode MAO film

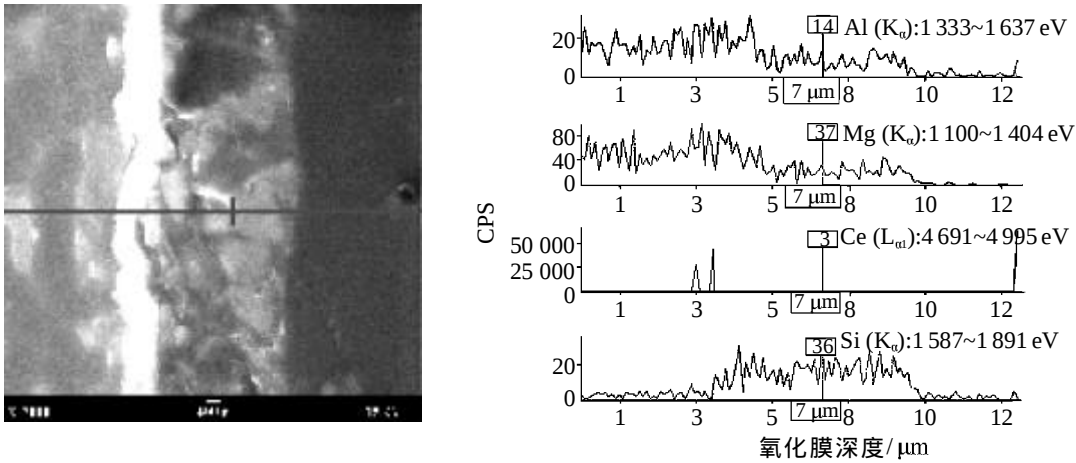


图4 阳极微弧氧化膜元素线分布扫描分析

Fig.4 The line scanning analysis of elements on cross-section of anode MAO film

2.4 微弧氧化膜的结构分析

图5是阴、阳极微弧氧化膜的X射线衍射谱, 可以看出阴、阳极微弧氧化膜的衍射谱十分接近. 内层氧化膜的非晶态物质可能由于含量低而在图5中没有馒头状衍射峰. 膜的相组成主要是晶态 Mg_2SiO_4 , 还含有少量 CeO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-MgF}_2$.

其中 $\alpha\text{-MgF}_2$ 是优良的耐磨性薄膜材料^[10], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 则具有高的耐蚀性及高的硬度^[11]. CeO_2 则是良好的稀土元素氧化物, 可以提高膜层的耐腐蚀性能^[12]. 分析认为, 有相当的一部分 Mg_2SiO_4 是以 $2\text{MgO}+\text{SiO}_2$ 形式存在, 因为从衍射图谱上来说, 除了存在最强的 Mg_2SiO_4 衍射峰外, 还有低强度

的MgO和SiO₂衍射峰,而SiO₂具有强的耐酸碱腐蚀性.由于元素面分布及线分布扫描谱不能识别Na及其以下轻元素,故没有发现O和F元素,但在XRD分析中却检测出它们的存在.

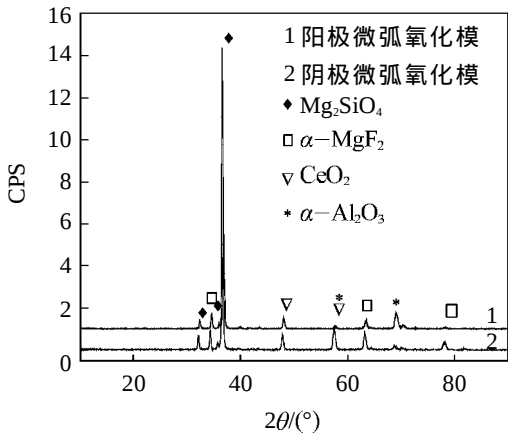


图5 微弧氧化膜X射线衍射谱

Fig.5 X-ray diffraction spectra of anode and cathode MAO films

2.5 微弧氧化膜的动电位极化曲线测量

图6是经双极微弧氧化的AZ91D和裸露的AZ91D镁合金在3.5%NaCl中的动电位扫描极化曲线.经双极微弧氧化后阴、阳极AZ91D的极化曲线极为相似,其相对裸露的AZ91D镁合金自腐蚀电位均提高150~200mV,极化电流比裸露的AZ91D镁合金试样低2~3个数量级.经双极微弧氧化的AZ91D在氯化物溶液中的阴极过程始终受到很强的扩散阻滞作用,电流强度低于0.01mA.以上说明经双极微弧氧化以后AZ91D在氯化物环境中的耐蚀性有了明显提高.

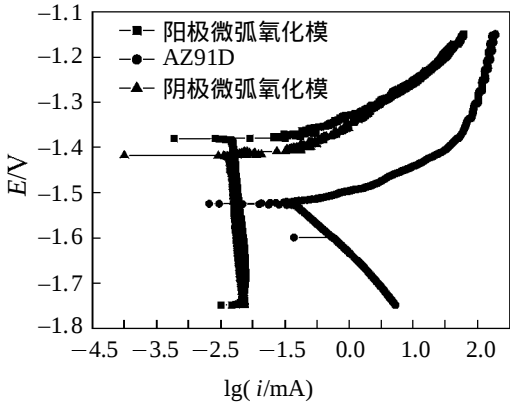


图6 3.5%NaCl溶液中双极微弧氧化的AZ91D和裸露的AZ91D的极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves for specimens with and without MAO in 3.5% NaCl solution

2.6 微弧氧化膜的交流阻抗分析

在交流阻抗测量中以3.5%的NaCl溶液作为

电介质,在自腐蚀电位下测量.测量参数为:交流信号振幅10mV,频率范围10kHz~5mHz.由于阴、阳极微弧氧化膜的阻抗行为相似,选择阴极微弧氧化膜和AZ91D镁合金作比较,图7是裸露的AZ91D镁合金与微弧氧化阴极膜的交流阻抗Bode图.

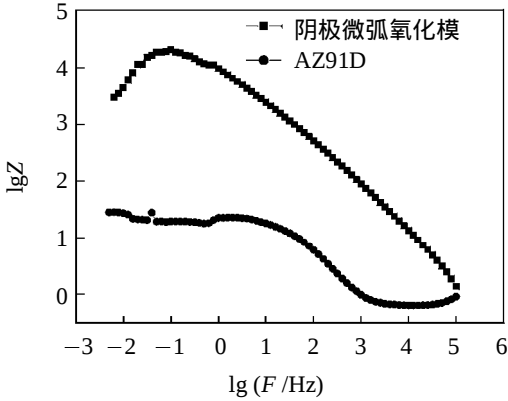


图7 阴极微弧氧化后的AZ91D和裸露的AZ91D的交流阻抗Bode图

Fig.7 EIS Bode spectra of AZ91D and cathode MAO sample

随着频率由高向低变化,经过微弧氧化处理的阴极试样,阻抗值由几欧姆升高到几万欧姆,然后再逐渐下降至几千欧姆,其特征频率接近0.1Hz;而AZ91D铸造镁合金的特征频率则在100Hz左右,低于这一频率则阻抗值在几十欧姆内并基本保持不变.在整个考察的频率区间内,微弧氧化阴极试样比未经处理的AZ91D试样的阻抗值高约2~3个数量级.特别是在阴极试样特征频率附近的一段区域内,微弧氧化阴极试样的阻抗值是非常高的,甚至高于目前文献已经报道的阻抗数据^[13].结果表明,AZ91D镁合金表面经微弧氧化处理后阻抗值大幅升高,耐蚀性也大幅提高.

综上所述,由于对称交流脉冲电压的幅值关于零值对称,在每个脉冲的前半周期,与电源正极相连的电极是阳极,与负极相连的是阴极;在脉冲的后半周期情况则相反.这种电极极性的改变按照给定的频率交替进行,阴、阳离子在变化的电场力作用下向两个电极交替地定向移动.如果两个电极都采用镁合金工件,在热化学、电化学、等离子化学的共同作用下,阴、阳离子在两个电极上微弧电沉积也按既定频率交替产生,这就相对减少了每个电极微弧放电的时间,整个过程释放出的热量要比直流或单向脉冲式电压作用时少得多.当对称交流脉冲电压的占空比取0.5

时,不仅在阴、阳极都得到具有一定厚度的表面美观、耐蚀性好的微弧陶瓷膜层,而且阴、阳极陶瓷膜的结构与性能都十分接近.交流脉冲双极微弧电沉积技术操作简便、设备工艺简单、减少能耗、生产效率高并且环境友好.另外,应用该方法可以使电解液中的阳离子在阴、阳双极沉积,克服了普通阳极氧化和一些单极微弧氧化中存在的阳离子沉积受到限制的问题.

3 结论

(1)在AZ91D铸造镁合金上用交流脉冲方法可实现阴、阳极微弧氧化陶瓷膜的双极电沉积.

(2)在占空0.5比下制备的镁合金阴、阳极微弧氧化膜在厚度、形貌、成分、结构、动电位扫描极化曲线以及交流阻抗分析等各个方面都十分接近,说明利用交流脉冲方法可以在AZ91D铸造镁合金表面制得具有等同性能的阴、阳极微弧氧化膜.

(3)利用交流脉冲方法可以使电解液中的阳离子 Ce^{4+} 进行双极微弧电沉积.

(4)经交流脉冲双极微弧氧化的AZ91D镁合金在氯化物环境中的耐蚀性有显著提高.

参 考 文 献

- 1 翟春泉,曾小勤,丁文江,等.镁合金的开发与应用[J].机械工程材料,2001,25(1):6
- 2 吴振宁,李培杰,刘树勋,等.镁合金腐蚀问题研究现状[J].铸造,2001,50(10):583

- 3 Xue W B, Deng 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, 372:114
- 4 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: 435
- 5 薛文斌,邓志威,来永春,等.有色金属表面微弧氧化技术评述[J].金属热处理学报,2000(1):1
- 6 蒋百灵,张淑芬,吴建国,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
- 7 蒋百灵,吴建国,张淑芬,等.镁合金微弧氧化陶瓷层生长过程及微观结构的研究[J].材料热处理学报,2002,23(1):5
- 8 薛文斌,邓志威,来永春,等.ZM5镁合金微弧氧化膜的生长规律[J].金属热处理学报,2000,3:41
- 9 薛文斌,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
- 10 王武育,孙平,代桂军,等.氟化镁单晶体与多晶体成膜后薄膜耐磨性分析[J].稀有金属,2001,25(1):78
- 11 杨元政,刘正义,庄育智,等.等离子喷涂 Al_2O_3 陶瓷涂层的结构与组织特征[J].兵器材料科学与工程,2000,3(3):7
- 12 许伯藩,李安敏,潘英君,等. CeO_2 对激光熔覆TiCp/Ni基复合涂层的影响[J].热工艺技术,2002,6:10
- 13 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

Microarc Electrodeposition of Ceramic Coatings on Double Electrodes of AZ91D Magnesium Alloy by AC Pulse Method

LIU Yuangang, ZHANG Wei, LI JiuQing, SHEN Lei

Materials Science and Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT It was carried out successfully to microarc electrodeposit ceramic coatings on the anode and cathode of AZ91D magnesium cast alloy with AC pulse method. The thicknesses, morphologies, composition and microstructures of the coatings were studied by scanning electron microscopy (SEM) and X ray diffraction (XRD). Rare earth element as Ce can deposit in the anode and cathode ceramic coatings on AZ91D cast alloy besides that both electrodes have formed the same characteristic ceramic coatings. By comparing the electrochemical impedance spectroscopies (EIS) and potentiodynamic scanning polarization curves of the anode and cathode coatings, it was found that microarc oxidation (MAO) coatings on the anode and cathode of AZ91D have better corrosion resistance than that of bare AZ91D magnesium cast alloy.

KEY WORDS AC pulse method; double electrodes microarc electrodeposition; AZ91D magnesium cast alloy; corrosion resistance