

微弧氧化电解液中加入 Al_2O_3 胶体对 AZ91D 复合陶瓷层性能的影响

姚晓红, 谢鹏华, 孙永花, 霍慧丹, 张翔宇, 田林海

(太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘要: 在硅酸盐体系中加入 Al_2O_3 胶体对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化, 研究了 Al_2O_3 胶体的加入时间和加入量对陶瓷层组成、结构以及耐蚀性的影响。结果表明, 在微弧氧化后期 6 min (约为总氧化时间的 3/5) 时加入 Al_2O_3 胶体生成的复合陶瓷层耐蚀性最好; 随 Al_2O_3 胶体用量的增加, 陶瓷层的腐蚀速度明显减小, 但当用量约超过电解液总容量的 20% 时, 对陶瓷层的耐蚀性能提高不明显。

关键词: 微弧氧化; Al_2O_3 胶体; 复合陶瓷层; 耐蚀性

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)08-2092-06

镁合金以其质轻和优良的综合性能被广泛用于航空航天、汽车制造、电子通讯、生物医学等各个领域^[1-5]。但是镁及其合金活泼的电化学特性致使其耐蚀性较差(镁的标准电极电位 -2.36 V), 限制了镁合金的广泛应用^[6,7]。用各种表面处理技术提高镁合金耐蚀性是镁合金研究的重点^[8]。其中微弧氧化技术是目前公认最有前途的镁合金表面处理技术^[9,10], 可生成与基体结合好、硬度高、耐磨耐蚀性能优良的陶瓷层^[11-15]。但由于微弧氧化工作区的高压放电, 使形成的陶瓷层表面存在多孔结构, 腐蚀介质与基体接触导致电偶腐蚀, 减弱陶瓷层的防蚀效果并缩短了镁合金的使用寿命。为弥补孔洞缺陷, 目前大多采用微弧氧化有机材料、溶胶凝胶封孔等^[16]后处理方法。有研究者提出在微弧氧化成膜过程中对膜层进行原位封孔^[17], 即在微弧氧化过程中将 Al_2O_3 胶体加入到电解液中, 这些颗粒在反应过程中或形成新相、或进入到空隙中, 达到封孔的目的, 最后在镁合金表面形成耐蚀性较好的复合陶瓷层。本工作则在前期实验的基础上研究了在微弧氧化过程中 Al_2O_3 胶体的加入时间和加入量对复合陶瓷层耐蚀性能的影响。

1 实验

实验选用 AZ91D 镁合金为基体材料, 其化学成分(质量分数, %) 为 Al 2.5~3.5, Zn 0.35~0.60, Mn 0.20~0.40, Si<0.05, Cu<0.01, Mg 为余量。微弧氧化之前, 对试样表面依次用 600#、800#、1000#、1500#

及 2000# 水砂纸进行打磨, 然后用乙醇、去离子水超声波清洗, 待试样干燥后用环氧树脂密封进行微弧氧化。

微弧氧化在自制的不锈钢电解槽装置^[18]中进行, 电源为 MAO-10D 型专用微弧氧化电源, 工作模式为恒流模式。采用的参数为: 占空比 30%、频率 700 Hz、电流密度 12 A/dm^2 。微弧氧化电解液组成为: 15 g/L Na_2SiO_3 , 2 g/L Na_2WO_4 , 3 g/L NaOH 及 8 mL/L 甘油, 电解液容量 2L。 Al_2O_3 胶体制备是在 500 mL 上述电解液中加入 8 g Al_2O_3 粉末, 然后充分搅拌而成。 Al_2O_3 胶体的加入时间和加入量如表 1 所示。

采用 DX-2700 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对微弧氧化膜层进行物相分析; 用 MIRO 3 LMH 扫描电子显微镜 (SEM) (附 X-Max 20 型能谱仪, EDS) 对陶瓷层的表面和截面进行分析。在 CS350 CorrTest 电化学工作站上测量不同试样的电化学极化曲线和电化学阻

表 1 Al_2O_3 胶体的加入时间和加入量

Table 1 Adding time and amount of Al_2O_3 colloid

Adding time /min	Adding time / MAO time	Amount of Al_2O_3 /mL	Adding amount /electrolyte amount/%
3	3/10	500	20
6	6/10	500	20
9	9/10	500	20
6	6/10	300	13
6	6/10	700	26

收稿日期: 2015-08-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51471191); 山西省科技攻关项目 (2012032107-03)

作者简介: 姚晓红, 女, 1966 年生, 博士, 教授, 太原理工大学, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6111022, E-mail: xhyao@tyut.edu.cn

抗谱 (EIS) 来评价陶瓷层的耐腐蚀性能。试验选用标准的三电极体系, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 试样为工作电极, 极化曲线的扫描速率为 1 mV/s, 腐蚀介质是质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液。

2 结果与分析

2.1 陶瓷层结构

图 1 为未加入 Al₂O₃ 胶体与不同时间加入 Al₂O₃ 胶体生成复合陶瓷层的 XRD 图谱。未加入 Al₂O₃ 胶体的微弧氧化陶瓷层主要由 Mg₂SiO₄、MgO、MgSiO₃ 组成, 加入 Al₂O₃ 胶体生成的陶瓷层中含有 Al₂O₃ 相, 且微弧氧化 6, 9 min 时加入 Al₂O₃ 胶体生成的陶瓷层中出现了 MgAl₂O₄ 相。

2.2 Al₂O₃ 胶体加入时间对陶瓷层表面和截面形貌的影响

图 2 为未加入 Al₂O₃ 胶体和不同时间加入 Al₂O₃ 胶体微弧氧化形成陶瓷层的表面形貌。由图 2a 看出, 未加入 Al₂O₃ 胶体的微弧氧化陶瓷层表面分布着大量微孔, 孔径在 1~5 μm 之间, 且有很多微孔孔径在 2 μm 以上。如图 2b, 在微弧氧化 3 min 时加入 Al₂O₃ 胶体后, 陶瓷层表面微孔孔径明显减小, 绝大多数小于 2 μm, 此外, 微孔数量也有所减少。随着 Al₂O₃ 胶体加入时间的推迟, 如图 2c 所示微弧氧化 6 min 时加入 Al₂O₃ 胶体形成的陶瓷层的微孔数量最少和孔径最小。

图 3 为未加入 Al₂O₃ 胶体和不同时间加入 Al₂O₃ 胶体形成陶瓷层截面形貌。未加入 Al₂O₃ 胶体的陶瓷层平均厚度约为 20 μm, 而不同时间加入 Al₂O₃ 胶体陶瓷层平均厚度明显增加, 分别约为 37、33 和 41 μm。实验表明, 加入 Al₂O₃ 胶体提高了陶瓷层厚度, 最大厚度可达未加入 Al₂O₃ 胶体的 2 倍。

为了进一步分析加入胶体后陶瓷层元素含量的变化, 对陶瓷层截面进行 EDS 分析。由图 3 可知, 加入

Al₂O₃ 胶体可提高陶瓷层中 Al 含量, 微弧氧化 3 min 时加入 Al₂O₃ 胶体生成的陶瓷层 Al 含量较未加入 Al₂O₃ 胶体的陶瓷层有所提高。说明 Al 元素进入了微弧氧化陶瓷层。结合图 1 的 XRD 分析结果, Al 元素以 Al₂O₃ 和 MgAl₂O₄ 形式存在于陶瓷层中。

2.3 不同时间加入 Al₂O₃ 胶体对陶瓷层耐蚀性的影响

2.3.1 动电位极化曲线

未加入 Al₂O₃ 胶体与不同时间加入 Al₂O₃ 胶体生成的陶瓷层的极化曲线如图 4 所示。对各极化曲线采用 Tafel 最小二乘法进行拟合, 得到自腐蚀电位 E_{corr} 和自腐蚀电流密度 I_{corr} , 通过法拉第公式计算腐蚀速度^[19]:

$$V_{corr} = I_{corr} \cdot M / n = 3.73 \times 10^{-4} \cdot I_{corr} \cdot M / n$$

式中, V_{corr} 为腐蚀速度(g/m² h); I_{corr} 为腐蚀电流密度(μA/cm²); M 为金属的原子量; n 为金属的原子价; F 为法拉第常数。计算结果如表 2 所示。

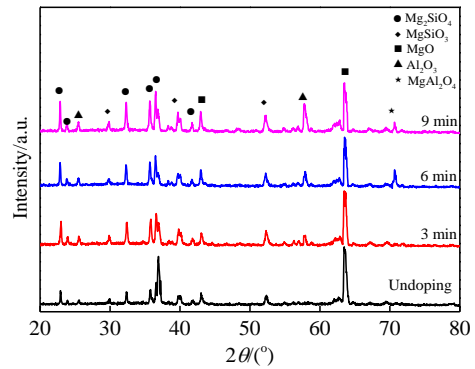


图 1 未加入 Al₂O₃ 胶体与不同时间加入 Al₂O₃ 胶体生成的陶瓷层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of ceramic coatings formed without Al₂O₃ colloid and with adding Al₂O₃ colloid at different time

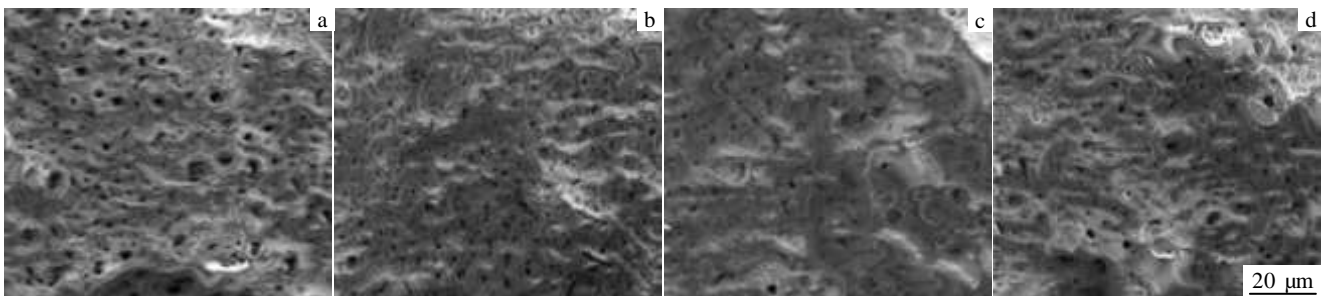


图 2 未加入 Al₂O₃ 胶体与不同时间加入 Al₂O₃ 胶体生成陶瓷层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of ceramic coatings formed without Al₂O₃ colloid (a) and with adding Al₂O₃ colloid at different time: (b) 3 min, (c) 6 min, and (d) 9 min

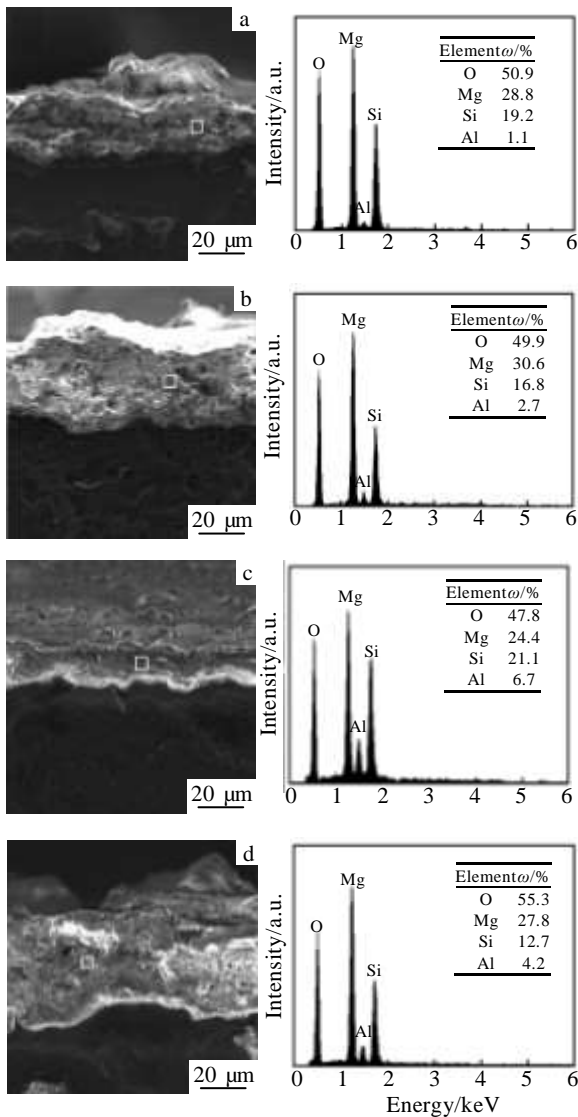


图 3 未加入 Al₂O₃ 胶体与不同时间加入 Al₂O₃ 胶体生成的陶瓷层截面形貌和相应点的 EDS 能谱

Fig.3 Cross-sectional morphologies of ceramic coatings formed without Al₂O₃ colloid (a) and with adding Al₂O₃ colloid at different time and the corresponding EDS spectra of ceramic coatings: (b) 3 min, (c) 6 min, and (d) 9 min

由图 4 和表 2 得知, 加入 Al₂O₃ 胶体生成的微弧氧化陶瓷层比未加入时自腐蚀电位提高, 腐蚀速度降低。在实验范围内, 随着加入 Al₂O₃ 胶体时间的推后, 自腐蚀电位增高, 最高可达 -1.333 V, 比未加入时提高 122 mV; 加入 Al₂O₃ 胶体后自腐蚀电流密度降低, 最大可降低 2 个数量级; 腐蚀速率明显减小, 最小的腐蚀速率比未加入 Al₂O₃ 胶体的腐蚀速率降低 245 倍。其中 6 min 时加入 Al₂O₃ 胶体形成的陶瓷层具有最好的耐蚀性能。

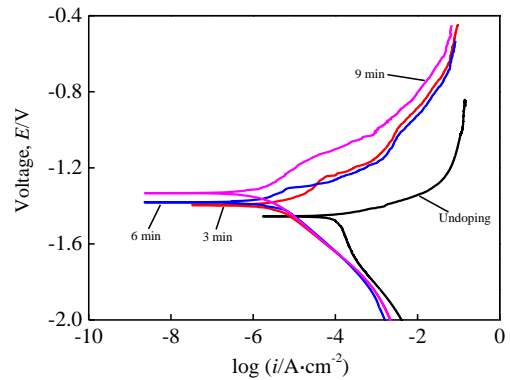


图 4 未加入 Al₂O₃ 胶体与不同时间加入 Al₂O₃ 胶体生成的陶瓷层动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of ceramic coatings formed without Al₂O₃ colloid and with adding Al₂O₃ colloid at different time

表 2 未加 Al₂O₃ 胶体与不同时间加入 Al₂O₃ 胶体生成的陶瓷层动电位极化曲线参数值

Table 2 Parameter values of potentiodynamic curves of ceramic coatings formed without Al₂O₃ colloid and with adding Al₂O₃ colloid at different time

Adding time	E_{corr}/V	$I_{corr}/A\ cm^{-2}$	$V_{corr}/g\ m^{-2}\ h^{-1}$
Undoping	-1.455	4.525×10^{-4}	2.025
3 min	-1.396	1.088×10^{-5}	0.045
6 min	-1.382	2.188×10^{-6}	0.009
9 min	-1.333	3.356×10^{-6}	0.014

2.3.2 电化学阻抗

为进一步比较分析陶瓷层的耐蚀性能, 在自然腐蚀电位下, 测定了试样的电化学阻抗谱, 图谱用复数平面图 (Nyquist 图) 表示。如图 5 所示, 阻抗谱形状基本一致, 都呈现一个容抗弧, 其中 6 min 和 9 min 时加入 Al₂O₃ 胶体的陶瓷层的容抗弧直径较大, 远大于未加入 Al₂O₃ 胶体的陶瓷层的容抗弧直径。

图 6 为用 Zview 对阻抗谱拟合得到的结果, 从图中可以看出, 微弧氧化前期(3 min)加入 Al₂O₃ 胶体生成的陶瓷层的 R_p 值较后期(6、9 min)的 R_p 值小; 6 和 9 min 时的 R_p 值相差不大, 其中 6 min 时达到 13000 Ω 以上, 比未加入 Al₂O₃ 胶体的 R_p 值提高了 5 倍。 R_p 越大, 表示电荷转移越困难, 发生腐蚀的趋势越缓, 耐蚀性越好。图 6 中 6 min 时加入 Al₂O₃ 胶体 R_p 值最大, 说明发生腐蚀的趋势最缓, 在表 2 中 6 min 时加入 Al₂O₃ 胶体的腐蚀速率最低, 2 种测试结果趋于一致, 进一步说明 6 min 时加入 Al₂O₃ 胶体形成的陶瓷层有

最好的耐蚀性能。

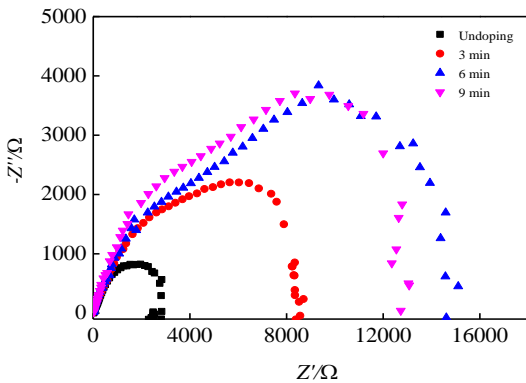


图 5 未加入 Al₂O₃ 胶体与不同时间加入 Al₂O₃ 胶体生成的陶瓷层的电化学阻抗谱

Fig.5 Impedance diagrams of ceramic coatings formed without Al₂O₃ colloid and with adding Al₂O₃ colloid at different time

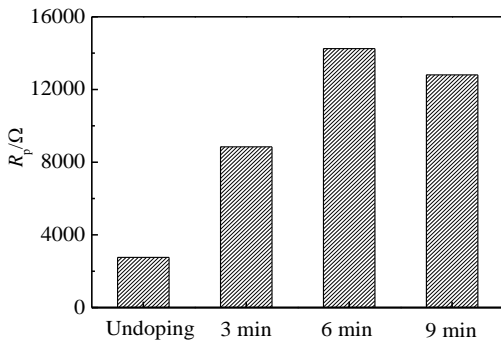


图 6 电化学阻抗谱拟合结果

Fig.6 Fitting results of impedance diagrams

2.4 Al₂O₃ 胶体的加入量对陶瓷层耐蚀性的影响

在上述实验基础上，在 6 min 时加入不同量的 Al₂O₃ 胶体 (300、500、700 mL)，研究加入量对陶瓷层耐蚀性的影响。图 7 为加入不同量 Al₂O₃ 胶体生成的陶瓷层的动电位极化曲线。同样用 Tafel 最小二乘法进行拟合，所得结果如表 3 所示。

由图 7 和表 3 可以得出，在微弧氧化 6min 时，加入 500 和 700 mL 的 Al₂O₃ 胶体生成陶瓷层的自腐蚀电位和电流密度相差很小，而与加入 300 mL Al₂O₃ 胶体所生成的陶瓷层耐蚀性相差较大。由此可以得知，在实验范围内，微弧氧化所生成的陶瓷层的耐蚀性随着加入 Al₂O₃ 胶体量的增加而增大，但是当用量大于 500 mL 时，胶体用量对陶瓷层耐蚀性的提高不明显。

2.5 耐蚀性机理分析

膜层厚度、致密度和相组成是影响陶瓷层耐蚀性

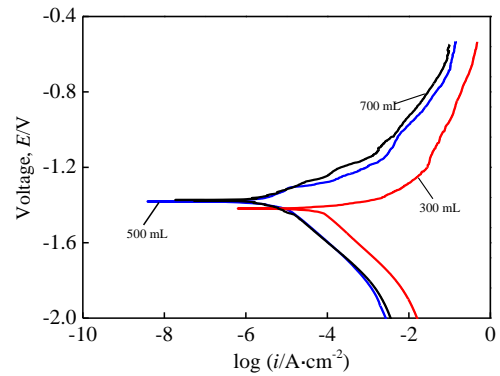


图 7 加入不同量 Al₂O₃ 胶体生成陶瓷层的动电位极化曲线

Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of ceramic coatings formed adding different amount Al₂O₃ colloid

表 3 加入不同量 Al₂O₃ 胶体生成的陶瓷层的动电位极化曲线参数值

Table 3 Parameter values of potentiodynamic curves of ceramic coatings formed with adding different amounts of Al₂O₃ colloid

Adding amount/mL	E _{corr} /V	I _{corr} /A cm ⁻²	V _{corr} /g m ⁻² h ⁻¹
300	-1.416	8.086 × 10 ⁻⁵	0.334
500	-1.382	2.188 × 10 ⁻⁶	0.009
700	-1.375	1.644 × 10 ⁻⁶	0.007

主要的 3 个因素^[19]。本实验在微弧氧化后期(6 min 和 9 min 时)于电解液中加入 Al₂O₃ 胶体后形成的陶瓷层含有 MgAl₂O₄，MgAl₂O₄ 的熔点和导电率低于 MgO，在氧化过程中起弧电压和维弧电压比 MgO 低，较低的电压导致微弧氧化过程中的放电均匀和薄膜生长速度变慢，使得膜层变厚、结构致密、表面缺陷减少，可有效阻挡腐蚀介质对基材的破坏，降低阴离子的吸附^[20]，使陶瓷层的耐蚀性提高。同时从图 1、图 3 及表 2 相比较得出，在微弧氧化 6 min 时加入 Al₂O₃ 胶体生成的陶瓷层中 MgAl₂O₄ 含量较多，致密性高，腐蚀速率最低。因此可以认为 MgAl₂O₄ 对提高陶瓷层耐蚀性能起了决定作用；同时在微弧氧化过程中产生的局部高温会将部分 Al₂O₃ 胶体瞬间熔融，熔融的 Al₂O₃ 胶体与冷却电解液接触后又迅速凝固，附着在陶瓷层表面和内层。由于微弧氧化膜是由放电通道和氧化堆积物构成，当堆积物增多体积增大时，放电通道就会变窄，使陶瓷层中孔径变小，起到封孔的作用。

本实验中 Al₂O₃ 胶体用量在一定范围内影响陶瓷层的耐蚀性能。6 min 时加入 500 和 700 mL 的 Al₂O₃ 胶体，比加入 300 mL 时附着在放电通道中的熔融物多，使陶瓷层生成的孔洞较少、孔径较小，孔洞表面

光滑,陶瓷层致密度高,陶瓷层耐蚀性能提高。但 500 和 700 mL 的耐蚀性相差不大,说明过多的 Al_2O_3 胶体悬浮在电解液中,对试样附近的环境影响较小,耐蚀性改变不大,因此, Al_2O_3 胶体用量约为电解液总容量的 20% 时,陶瓷层耐蚀性最好。

3 结 论

1) AZ91D 镁合金进行微弧氧化生成的陶瓷层主要由 MgO 、 Mg_2SiO_4 和 MgSiO_3 相组成,在微弧氧化电解液中加入 Al_2O_3 胶体时,生成的复合陶瓷层中还含有 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 相。

2) 在微弧氧化电解液中加入 Al_2O_3 胶体生成的复合陶瓷层比未加入 Al_2O_3 胶体生成的陶瓷层表面微孔减少,孔径减小,膜层厚度增加。

3) 在微弧氧化电解液中加入 Al_2O_3 胶体可提高 AZ91D 镁合金的耐蚀性,特别是在微弧氧化后期加入 Al_2O_3 胶体比前期加入生成的复合陶瓷层的耐蚀性好,约在总氧化时间 3/5 时加入 Al_2O_3 胶体,复合陶瓷层表现出最佳的耐腐蚀性。

4) 随着 Al_2O_3 胶体用量的增多,陶瓷层的耐蚀性提高,但过多的 Al_2O_3 胶体用量对陶瓷层的腐蚀性能影响不大,当用量约为电解液总容量的 20% 时,复合陶瓷层表现出最佳的耐腐蚀性。

参考文献 References

- [1] Liu H Q, Tang D, Cai Q W *et al.* *Rare Metals*[J], 2012, 31(5): 415
- [2] Zhang Fan(张帆), Hao Min(郝敏), Tan Chengwen(谭成文). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2012, 32(2): 201
- [3] Li Tie(李轶), Cheng Peiyuan(程培元), Hua Lin(华林). *Jiangxi Nonferrous Metals*(江西有色金属)[J], 2007, 21(2): 30
- [4] Chen X B, Zhou X, Trever B Abott *et al.* *Surface and Coating Technology*[J], 2013, 217: 147
- [5] Zeng Rongchang(曾荣昌), Kong Linghong(孔令鸿), Chen Jun(陈君) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(1): 35
- [6] Zhang Jin(张津), *Magnesium Alloy and Its Application*(镁合金及其应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 1
- [7] Cai Qizhou(蔡启舟), Wang Lishi(王立世), Wei Bokang(魏伯康). *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2003, 23(3): 33
- [8] Song Guangling(宋光铃). *Corrosion and Protection to Magnesium Alloys*(镁合金腐蚀与防护)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 1
- [9] Peng Wencai(彭文才). *Corrosion Performance of Aluminum Alloy in Seawater*(铝合金在海水中的腐蚀性能研究)[D]. Changsha: Hunan University, 2010: 1
- [10] Wu C Y, Zhang J. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(4): 892
- [11] Luo Haihe(骆海贺), Cai Qizhou(蔡启舟), Wei Bokang(魏伯康). *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2007, 27(7): 554
- [12] Li Zhaofeng(李兆峰), Liao Zhiqian(廖志谦), Kuang Mengsheng(匡梦生) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(1): 40
- [13] Wasekar N P, Jyothirmay A, Krishna L R *et al.* *Journal of Material Engineering and Performance*[J], 2008, 17(5): 708
- [14] Chen Fei(陈飞), Zhou Hai(周海), Yao Bin(姚斌) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(5): 806
- [15] Lu Ping(逯平), Fang Mingzhong(方铭中), Cao Lu(曹路) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(12): 2232
- [16] Hu J Y, Li Q, Zhong X K *et al.* *Progress in Organic Coatings*[J], 2009, 66(3): 199
- [17] Zhang Yang(张杨). *New Process of Micro-arc Oxidation on AZ91D Magnesium Alloy*(AZ91D 镁合金微弧氧化新工艺的研究)[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2012: 47
- [18] Tian L H, Qian L H, Yao X H *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2014, 23(5): 1790
- [19] Wu Zhendong(吴振东), Jiang Zhaohua(姜兆华), Yao Zhongping(姚忠平) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2007, 22(3): 555
- [20] Lin Yuhua(林玉华), Du Ronggui(杜荣归), Hu Ronggang(胡融刚) *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2005, 21(7): 740

Properties of AZ91D Composite Ceramic Coatings Formed with Adding Al_2O_3 Colloid in MAO Electrolyte

Yao Xiaohong, Xie Penghua, Sun Yonghua, Huo Huidan, Zhang Xiangyu, Tian Linhai
(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Ceramic coatings were fabricated on AZ91D magnesium alloys by micro-arc oxidation in silicate system with Al_2O_3 colloid addition. The influences of adding time and amount on chemical composition, microstructure and corrosion resistance of the MAO ceramic coatings were studied. The results show that the ceramic coating formed with adding Al_2O_3 colloid at the late period of total oxidation time, 6 min (about 3/5 of the total oxidation time) presents the best corrosion resistance. And the corrosion rate decreases evidently with the increase of Al_2O_3 colloid dosage. However, the corrosion resistance is hardly influenced when the Al_2O_3 colloid exceeds 20% of the volume of total electrolyte.

Key words: micro-arc oxidation; Al_2O_3 colloid; composite ceramic coating; corrosion resistance

Corresponding author: Tian Linhai, Professor, Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6010540, E-mail: tianlinhai@tyut.edu.cn