

Al₂O₃ 微粉添加量对镁合金微弧氧化膜特性影响

王 平, 伍 婷, 肖佑涛, 蒲 俊, 徐 明, 向春浪, 郭小阳

(西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500)

摘 要: 为了研究添加 Al₂O₃ 微粉对 AZ31A 镁合金微弧氧化膜特性影响, 在不同浓度 Al₂O₃ 微粉氧化液中对其进行了微弧氧化处理。利用扫描电镜(SEM)观察了微弧氧化膜形貌, 能谱仪(EDS)分析了膜层表面 Ca、Mg、O、Al 元素分布, X 射线衍射(XRD)分析了相组成, 测定了膜厚、硬度和氧化液中 Al₂O₃ 表面电荷, 讨论了改性机理。结果表明, 加入 Al₂O₃ 微粉后, 氧化电压随 Al₂O₃ 添加量增加先增加后降低; 氧化膜表面孔洞数量和尺寸减小, 膜层表面 Ca 元素分布逐渐减少, 成膜效率降低, 膜层致密度和表面疏松层硬度提高, 氧化膜主要由 MgO 和 MgO₄ 等相组成。

关键词: AZ31A; 微弧氧化; Al₂O₃ 微粉; 改性机理

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)05-1260-05

镁合金具有密度小、比强度和比刚度高、降噪减振、可回收的特点, 作为结构材料在汽车、电子、航空航天等领域应用十分广泛; 但是镁与氧的化学亲和力很强, 室温下容易氧化并形成不具保护特性的疏松氧化膜, 耐腐蚀性和耐磨性较差, 使镁合金的应用范围受到了很大限制^[1,2]。镁合金通过微弧氧化处理后在表面原位生成一层具有优良防腐、耐磨性能的氧化镁陶瓷层, 使镁合金的应用范围得到大幅度的扩展^[2,3]。但是镁合金微弧氧化膜表面疏松层存在微孔、裂纹等影响了膜层的耐蚀性、耐磨性等性能。如何在微弧氧化过程中有效地控制微孔尺寸和分布、抑制裂纹的形成、提高膜层致密度仍然是镁合金微弧氧化研究的热点和难点^[4]。近年来开始探索在氧化液中添加陶瓷粉末对镁合金微弧氧化膜进行掺杂改性来解决上述问题。目前已开展的研究工作有 Al₂O₃^[5,6]、TiO₂^[7,8] 粉末对少数几种镁合金微弧氧化膜性能的影响研究, 结果发现添加纳米级陶瓷粉对镁合金微弧氧化膜性能有一定的调控作用。目前未见有关 AZ31A 镁合金微弧氧化膜掺杂微米级 Al₂O₃ 陶瓷粉 (Al₂O₃ 微粉) 的研究报道, 因此本实验在氧化液中添加不同浓度的 Al₂O₃ 微粉对 AZ31A 镁合金微弧氧化膜掺杂, 研究 Al₂O₃ 微粉对微弧氧化膜特性影响规律, 找出调控 AZ31A 镁合金微弧氧化膜特性的方法。

1 实 验

试验材料为 AZ31A 镁合金, 尺寸为 10 mm×5 mm×5 mm, 其主要化学成分为 (质量分数, %): 2.5~3.5Al,

0.3Ca, 0.20~1.0Mn, 0.3Si, 0.8~1.6Zn, Mg 为余量。

试验采用功率为 5 kW 的恒流-脉冲微弧氧化装置, 配制 Na₂SiO₃ 为 30 g/L、NaOH 为 2 g/L、C₃H₈O₃ 为 2 mL/L 的氧化液。Al₂O₃ 微粉的粒径约为 50 μm, 添加浓度分别为 0、2、4、6 和 8 g/L, 采用机械搅拌分散。氧化工艺为占空比 30%, 峰值电流密度 20 A/dm²、基值为零, 频率 100 Hz, 温度 (30±2) °C, 氧化时间 30 min。

采用 Hitachi S-3400N 扫描电镜观察微弧氧化膜形貌, EMAXGENESIS 能谱仪测定微弧氧化膜表面和截面 Ca、Mg、O、Al 等元素分布, Zetaprobe 型 ZETA 电位仪测量氧化液中 Al₂O₃ 微粉表面电荷, DX-1000 衍射仪测定微弧氧化膜相组成, TT230 型测厚仪测量膜层厚度 (测量 10 个点取均值), HVS-1000 型显微硬度仪测量膜层硬度 (测量 10 个点取均值)。

2 结果与讨论

2.1 添加 Al₂O₃ 微粉对微弧氧化电压的影响

如图 1 所示, 随 Al₂O₃ 微粉添加量的增加, 氧化电压先增高后降低, 8 g/L 时电压降到最低。阳极氧化和火花氧化阶段电压随添加量变化幅度较小, 进入微弧氧化阶段后电压随添加量变化幅度增大。添加 Al₂O₃ 微粉后, 通过 ZETA 电位仪测量氧化液中 Al₂O₃ 微粉表面电荷约为 -0.7 mV, 在搅拌力和电场的作用下 Al₂O₃ 到达氧化面形成少量的物理吸附, 由于 Al₂O₃ 微粉本身不导电, 使氧化膜表面电阻增加, 在恒流的条件下氧化膜表面的电压因此开始增加, 此时加入到氧化液中的 Al₂O₃ 微粉对氧

收稿日期: 2016-06-30

基金项目: 西南石油大学科研启航计划项目 (2015QHZ020); 四川省高等学校油气田材料重点实验室项目 (151515KCL16)

作者简介: 王 平, 男, 1981 年生, 副教授, 西南石油大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610500, 电话: 028-83037405, E-mail: 818wp@163.com

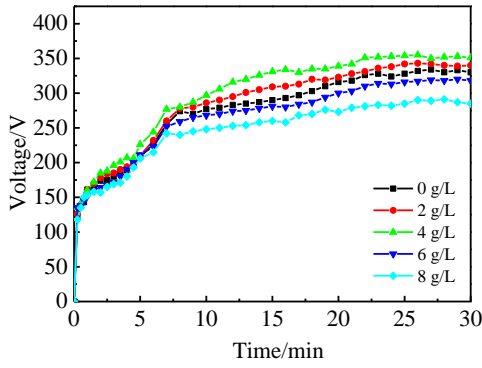


图 1 Al₂O₃ 添加量对微弧氧化电压的影响
Fig.1 Effect of Al₂O₃ additive amount on micro-arc oxidation voltage

化液导电能力和成膜效率影响较小。随添加量的增加，溶液中出现了大量的表面带负电荷的 Al₂O₃ 微粉，增强了氧化液的导电性，使氧化液电阻有所降低。同时，Al₂O₃ 微粉对氧化膜表面的碰撞几率大幅度增加，吸附在氧化面的 Al₂O₃ 微粉数量开始逐渐增加，部分阻塞了氧化微孔放电通道，使氧化成膜过程中水电解产生的氧离子向膜层内部的传输效率降低，此时 Al₂O₃ 微粉对成膜效率影响占主要作用，增强氧化液导电能力占次要作用，形成的氧化膜厚度继续降低（图 5）。在氧化液电阻和膜厚都降低的作用下，共同导致氧化电压随添加量的增加而下降。

2.2 添加 Al₂O₃ 微粉对微弧氧化膜表面形貌影响

如图 2a 所示，未添加 Al₂O₃ 微粉时，AZ31A 镁合金微弧氧化膜表面较为粗糙，存在尺寸较大的微孔，表

面形成尺寸在 60 μm 左右的条状纤维物质，经局部放大 EDS 面扫分析确认为 CaO（图 2b），表明镁合金基体中的 Ca 在氧化时发生了氧化反应，形成条状的 CaO。文献[9]研究表明 Ca 在镁合金中的主要作用是提高镁合金的高温抗氧化性能，添加少量(0.3%)的 Ca 在镁合金中未形成新相^[10]，通过 XRD、SEM 和 EPMA 研究发现 Ca 全部固溶于基体 α-Mg 中，没有 Al₂Ca 和 Mg₂Ca 相形成^[11]。含钙镁合金在低温时氧化缓慢，而在近熔点温度范围内氧化开始加剧。文献[12,13]通过热力学计算和分析氧化层结构表明，当 Mg、Ca 同时与 O₂ 接触时，Ca 优先发生氧化形成单独的 CaO 层，在 CaO 之下 Mg 内氧化生成 MgO。微弧氧化时电弧放电区域的温度达到 2000 °C 左右，因此氧化时基体中的 Ca 优先于基体 Mg 氧化而形成 CaO，部分 CaO 与水进一步反应生成 Ca(OH)₂ 而溶解，在其周围形成大的放电微孔（图 2a）。

氧化液中添加 Al₂O₃ 后，形成的微弧氧化膜表面粗糙度降低，条状 CaO 的数量开始减少、尺寸变小，附着在膜层表面的条状 CaO 脱落后仍然残留了部分尺寸较大的微孔（图 2c）。随添加量的进一步增加，形成的膜层表面平整度增加，大尺寸微孔基本消失，微孔尺寸变小、趋向于均匀化。分析认为，未添加 Al₂O₃ 微粉时形成的 CaO 在氧化膜表面的脱落速度较慢，未转换成 Ca(OH)₂ 的 CaO 大量附着在氧化膜表面，导致氧化膜表面粗糙。随 Al₂O₃ 微粉添加量不断增加，一方面吸附在氧化面的 Al₂O₃ 微粉数量增加，阻塞了尺寸较大的放电通道，改变了氧化膜表面电场分布，避免了尺寸较大的放电通道集中放电，使氧化表面放电更加均匀，形成更

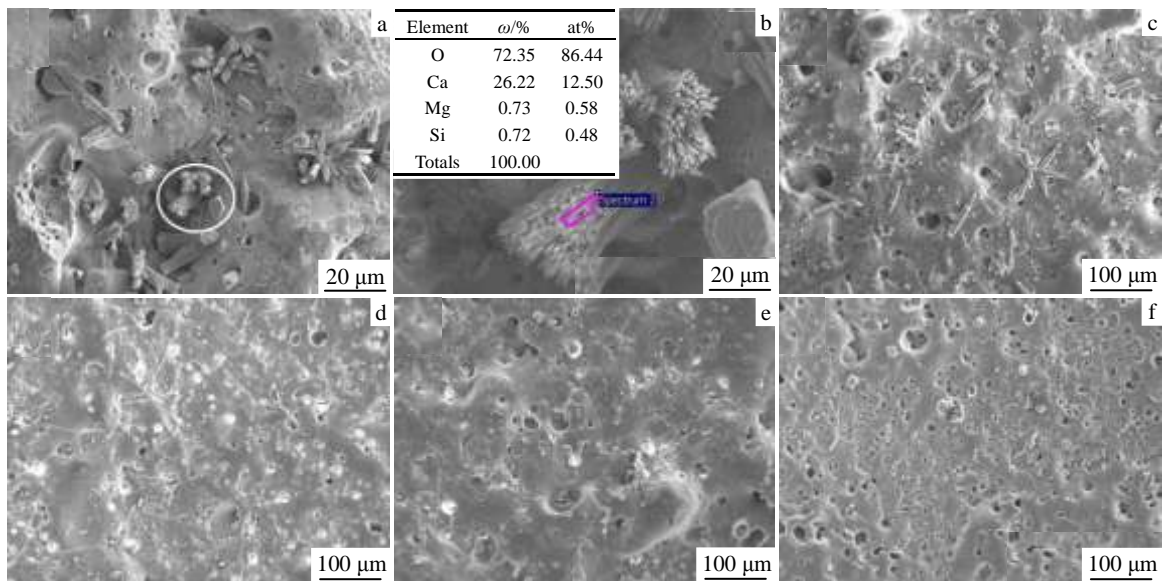


图 2 不同 Al₂O₃ 添加量的微弧氧化膜表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of micro-arc oxidation coating with different Al₂O₃ additive amounts: (a, b) 0 g/L, (c) 2 g/L, (d) 4 g/L, (e) 6 g/L, and (f) 8 g/L

加细小的放电微孔，生成的氧化膜表面变得平整，表面的 CaO 容易脱落；另外一方面导致 Al₂O₃ 微粉碰撞附着在氧化表面 CaO 的几率增加，由于 Al₂O₃ 微粉粒径与 CaO 的尺寸相当，Al₂O₃ 微粉对 CaO 的碰撞可以起到一定的辅助剥离作用，促进氧化表面附着 CaO 的脱落，因此在两方面综合作用下表面的条状 CaO 尺寸逐步减小，形成的膜层粗糙度逐渐降低，平整度增加。结果表明氧化液中添加 Al₂O₃ 微粉有利于提高 AZ31A 镁合金的表面质量，降低微弧氧化膜表面的微孔尺寸，提高膜层致密度。

2.3 添加 Al₂O₃ 微粉对微弧氧化膜 Ca、Mg、O、Al 元素分布影响

如图 3 不同 Al₂O₃ 添加量的微弧氧化膜表面形貌及 Mg、Ca、O、Al 元素分布所示，未添加 Al₂O₃ 微粉时氧化膜表面 Ca 元素分布较多，随着 Al₂O₃ 微粉添加量增加，在氧化膜表面均匀放电和 Al₂O₃ 微粉冲击共同作用下导致表面 Ca 元素逐渐减少。Mg、O 元素在膜层表面和截面分布均匀，Al₂O₃ 微粉添加量对其影响较小。膜层表面 Al 元素只在局部区域有零星分布，随添加量变化不明显。主要是 Al₂O₃ 微粉粒径达 50 μm 左右，文献[14]研究表明微弧氧化熔池半径和分布与工艺因素和所处微弧

氧化阶段有关，范围在 1~50 μm，主要分布在 20 μm 左右，因此只会有极少数 Al₂O₃ 微粉在熔池的作用下进入氧化膜。同时从图 4 的微弧氧化膜截面元素分布也可以看出，膜层截面 Ca、Al 元素分布也极少，膜层内部分布着大小不一的孔洞。

2.4 添加 Al₂O₃ 微粉对微弧氧化膜厚度和硬度的影响

由图 5 可见，添加 Al₂O₃ 微粉对氧化膜表面的硬度和厚度有明显的影响。随添加量的增加，膜层厚度逐渐降低，表面硬度略有增加。分析认为添加 Al₂O₃ 微粉后膜层表面微孔尺寸逐渐变小，吸附在氧化表面的 Al₂O₃ 微粉影响了氧离子向膜层内部的传输，使成膜效率降低，因此膜层厚度呈现出逐渐下降的趋势。微孔尺寸的逐渐变小，使膜层表面致密度有所增加，导致了膜层表面硬度逐渐升高。

2.5 添加 Al₂O₃ 微粉对微弧氧化膜相组成影响

由图 6 不同 Al₂O₃ 添加量微弧氧化膜 XRD 图谱。可知，AZ31A 镁合金微弧氧化膜主要由 MgO、MgO₄ 和少量 Mg₂SiO₄、CaO、Ca(OH)₂、γ-Al₂O₃ 和 ZnO 组成，其中 Mg 的信号来自基体材料，检测到少量 Al₂O₃ 相存在，主要是基体中的 Al 氧化形成的，Al₂O₃ 微粉直接进入膜

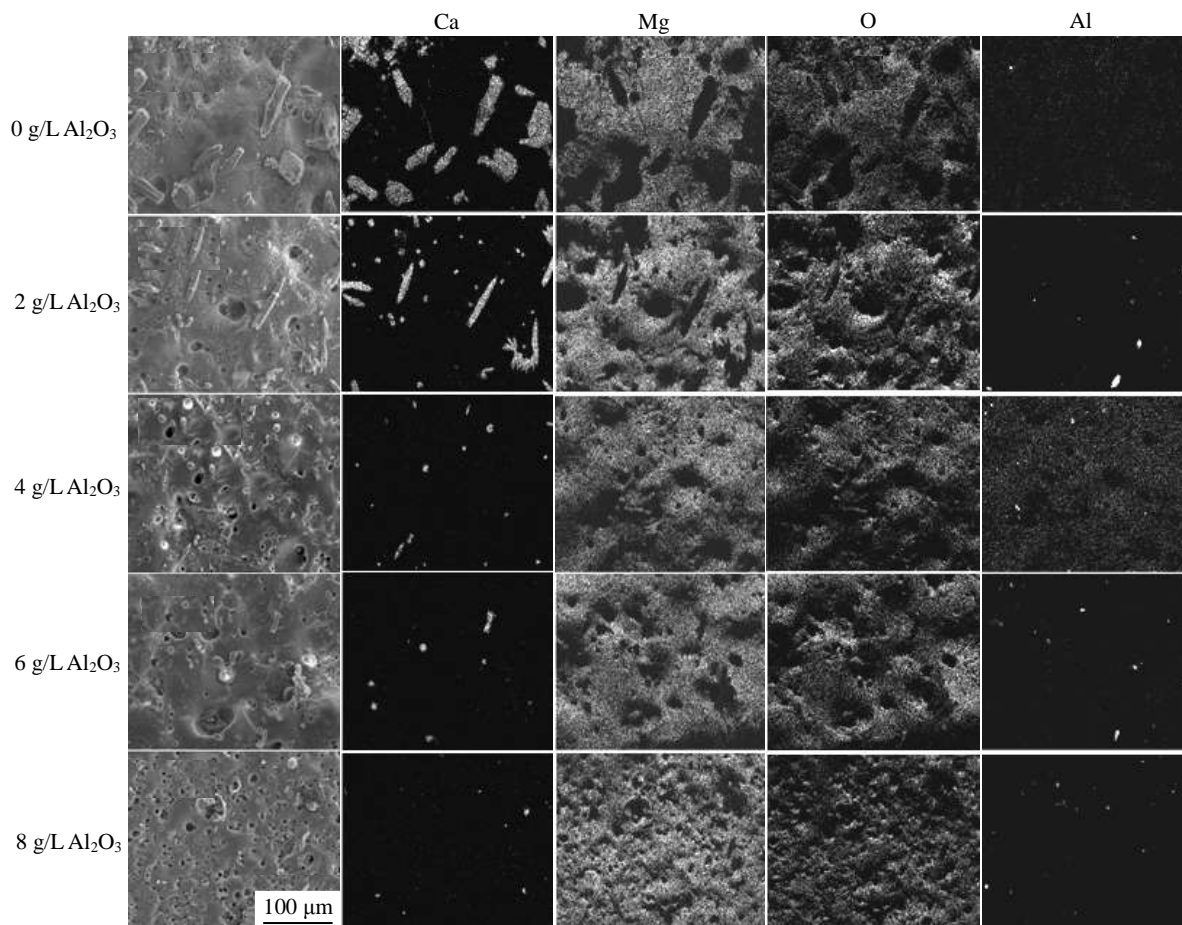


图 3 不同 Al₂O₃ 添加量的微弧氧化膜表面形貌及 Mg、Ca、O、Al 元素分布

Fig.3 Morphologies and distribution of Mg, Ca, O and Al element for micro-arc oxidation coating surface with different Al₂O₃ additive amount

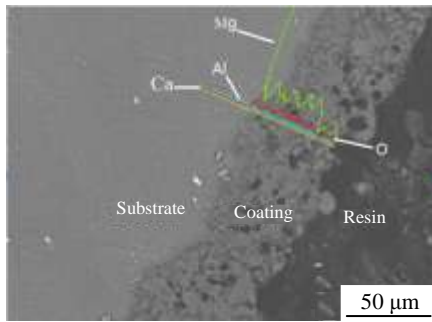


图 4 微弧氧化膜截面元素分布

Fig.4 Element distribution on cross section of micro-arc oxidation coating (6 g/L Al₂O₃)

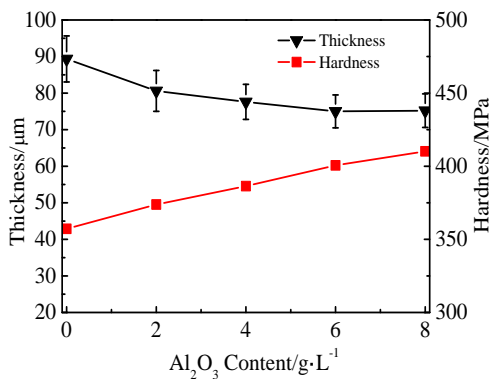


图 5 Al₂O₃ 添加量对微弧氧化膜厚度和硬度的影响

Fig.5 Effect of Al₂O₃ additive amount on thickness and hardness of micro-arc oxidation coating

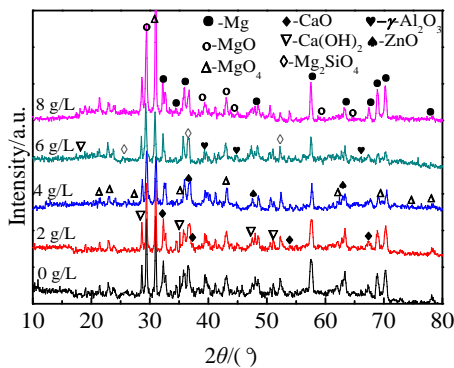


图 6 不同 Al₂O₃ 添加量微弧氧化膜 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of micro-arc oxidation coatings with different amounts of Al₂O₃

层的极少。氧化液中 Al₂O₃ 微粉添加量改变对微弧氧化膜相组成影响较小。

2.6 AZ31A 镁合金微弧氧化膜 Al₂O₃ 微粉改性机理

氧化液中 Al₂O₃ 微粉表面带负电荷 (-0.7 mV), 在

机械搅拌作用下形成悬浊液, 受氧化膜表面阳极电场的吸引作用和旋转形成的动能作用不断的到达氧化面, 吸附在氧化表面的 Al₂O₃ 微粉影响了氧离子向膜层内部的传输并导致成膜效率降低, 阳极电场吸引作用与可溶金属酸根负离子在阳极电场吸引作用下到达氧化面的改性机理类似^[15,16]。特殊之处在于 Al₂O₃ 微粉在溶液中呈固体颗粒状, 而且粒径达到 50 μm 左右, 吸附在氧化面上阻塞了部分尺寸较大的放电通道, 改变了氧化膜表面电场分布, 使微弧放电更加均匀, 形成细小的放电微孔; 同时 Al₂O₃ 微粉对 CaO 的碰撞可以起到一定的辅助剥离作用, 促进氧化表面附着 CaO 的脱落。因此氧化液中添加 Al₂O₃ 微粉的主要作用是使氧化表面放电更加均匀, 形成细小的放电微孔, 使膜层表面微孔尺寸减小、致密度增加, 实现了调制 AZ31A 镁合金微弧氧化膜表面形貌和结构的作用。

3 结 论

- 1) 加入 Al₂O₃ 微粉后, 氧化电压随 Al₂O₃ 添加量增加先增加后降低。
- 2) Al₂O₃ 微粉在电场和搅拌的共同作用下吸附在氧化面上阻塞了部分尺寸较大的放电通道, 使氧化表面微弧放电更加均匀, 形成细小的放电微孔, 形成的膜层表面孔洞逐渐减小、致密度增加, 加速了 CaO 逐渐反应、脱落, 同时影响了氧离子向膜层内部的传输, 导致成膜效率降低, 生成的膜层厚度逐渐下降。
- 3) AZ31A 镁合金微弧氧化膜主要由 MgO 和 MgO₄ 等相组成, 添加 Al₂O₃ 微粉对膜层相组成影响较小。

参考文献 References

[1] Xue Wenbin(薛文斌), Chen Tingfang(陈廷芳), Li Yongliang(李永良) et al. *Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 2012, 40(12): 1

[2] Pan Na(潘娜), Wei Yinghui(卫英慧), Hou Lifeng(侯利锋) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)* [J], 2013, 34(3): 67

[3] Lai Xiaoming(赖晓明), Kang Zhixin(康志新), Li Yuanyuan(李元元). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2011, 21(6): 1299

[4] Song Y L, Sun X Y, Liu Y H. *Materials and Corrosion*[J], 2012, 63(9): 813

[5] Li Xijin, Luan Ben Li. *Materials Letters*[J], 2012, 86(1): 88

[6] Liu Yaping(刘亚萍), Duan Lianghui(段良辉), Ma Shuxian(马淑仙) et al. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection (中国腐蚀与防护学报)*[J], 2007, 27(4): 202

[7] Liang Jun, Hu Litian, Hao Jingcheng. *Electrochimica Acta*[J],

- 2007, 52(14): 4836
- [8] Zhang Xuan(张璇), Shao Zhongcai(邵忠财), Qi Dan(齐丹). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S2): 495
- [9] Cao Linfeng(曹林锋), Du Wenbo(杜文博), Su Xuekuan(苏学宽) *et al. Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2006, 27(2): 182
- [10] Du Wenwen, Sun Yangshan, Min Xuegang *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 365: 1
- [11] Xu Peihao(徐培好), Min Guanghui(闵光辉), Yu Huashun(于化顺) *et al. Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2007, 31(1): 50
- [12] Lu Qingliang(卢庆亮), Min Guanghui(闵光辉), Wang Changchun(王常春) *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2004, 141(6): 14
- [13] Zhao Yunhu(赵云虎), Zeng Xiaoqin(曾小勤), Ding Wenjiang(丁文江) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2000, 10(6): 847
- [14] Li Huaping(李华平), Chai Guangyue(柴广跃), Peng Wenda(彭文达) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2008, 23(1): 114
- [15] Wang Ping(王平), Guo Xiaoyang(郭小阳), Mao Xianli(毛显利). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(7): 1759
- [16] Wang Ping(王平), Guo Xiaoyang(郭小阳), Liang Qi(梁奇). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(5): 1191

Effects of Al_2O_3 Micro Powder Addition Amount on Characteristics of Micro-arc Oxidation Coating Formed on Magnesium Alloy

Wang Ping, Wu Ting, Xiao Youtao, Pu Jun, Xu Ming, Xiang Chunlang, Guo Xiaoyang

(State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: AZ31A magnesium alloy was treated by micro-arc oxidation in Al_2O_3 micro powder electrolyte of different concentrations to research the effects of Al_2O_3 micro powder addition amount on characteristics of the micro-arc oxidation coating on AZ31A. Surface morphologies of the coating was observed by SEM. Ca, Mg, O and Al element distribution was analyzed by EDS and phase composition of the coating were analyzed by XRD. Thickness and hardness of the micro-arc oxidation coating and surface charge of Al_2O_3 micro powder in electrolyte were measured. The modification mechanism was discussed. The results show that the oxidation voltage rises firstly and then declines gradually with Al_2O_3 micro powder amount increasing. The number and size of holes decrease, as well as distribution of Ca element on oxidation coating surface. Film formation efficiency declines, while the compactness of the coating and the hardness of surface porosity layer increase. The oxidation coating is mainly composed of MgO and MgO_4 phase.

Key words: AZ31A; micro-arc oxidation; Al_2O_3 micro powder; modification mechanism

Corresponding author: Wang Ping, Associate Professor, College of Material Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, P. R. China, Tel: 0086-28-83037405, E-mail: 818wp@163.com