

文章编号: 1003-7837(2006)01-0027-04

镁合金微弧氧化膜陶瓷层性能的研究

高引慧¹, 李文芳², 张启礼³, 杜 军²

(1. 得而达水龙头(中国)有限公司, 广东 广州 511442; 2. 华南理工大学机械工程学院, 广东 广州 510640;
3. 广东省特种设备检测院, 广东 广州 510655)

摘要:用微弧氧化法可在 AZ91D 镁合金基体上获得黄色的氧化膜陶瓷层。在以 Na_2SiO_3 为主盐, 以 KMnO_4 为着色盐的电解体系中对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化着色, 生成的黄色氧化膜陶瓷层表面光滑、致密且绝缘; 随着反应时间的延长, 氧化膜层内锰元素含量增加, 氧化膜层的颜色加深; 经过微弧氧化处理的样品有很高的硬度以及优越的耐腐蚀性能。

关键词:镁合金; 微弧氧化; 着色

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A

镁合金是结构材料中最轻的有色金属, 具有很高的比强度、比刚度和良好的稳定性、散热性、耐冲击性(是塑料的 20 倍)及可屏蔽电磁波的特殊功能等优点, 是通信电子产品及汽车工业等行业非常重要的金属材料, 被誉为 21 世纪最具开发潜力的循环型、超轻型的绿色环保材料^[1]。但镁是极活泼的金属, 标准电极电位较负 (-2.36V SCE), 耐蚀性极差, 即使在室温下, 也会与空气发生反应被氧化。自然状态下生成的氧化膜虽具有一定的保护作用, 但在大多数腐蚀性环境中作用不大。其表面呈碱性, pH 约为 10.5^[2], 不利于涂装, 并且镁合金的耐磨性差和颜色单一也制约了镁合金的广泛应用。对镁合金进行表面改性是镁合金使用时必须进行的工序之一。目前, 用于改善镁合金表面颜色的技术主要有化学转化、电镀, 膜层转化有阳极氧化等方法。本试验是采用微弧氧化技术对镁合金表面进行着色处理, 这种技术是直接有色金属表面原位生长陶瓷层的新技术, 可同时改善镁合金的外观和表面结构、性能^[3-4]。

微弧氧化技术是对阀金属进行表面处理常用的方法, 将 Al, Mg, Ti 等阀金属或其合金置于电解质

的水溶液中, 利用电化学方法, 在材料表面的微孔中产生电火花放电斑点, 在热化学、等离子体化学和电化学的作用下, 生成陶瓷膜层。镁合金微弧氧化着色膜的硬度高、耐磨、颜色均匀、色彩多样^[5-6]。本文从结构性能方面对镁合金经过微弧氧化后得到的氧化膜陶瓷层进行研究和探讨。

1 试 验

1.1 仪 器

本试验是在微弧氧化着色仪上进行的。该设备主要由高压电源、电解槽、搅拌系统和冷却系统等部分组成。其中高压电源为自制的 MOP-60 型 IGBT 逆变电源, 额定功率 42 kVA, 输出电压有 300V 和 600V 两档, 输出电流和频率分别为 3~60A 和 60~250 Hz。

1.2 制 样

将 AZ91D 压铸镁合金锭切割成 40 mm × 20 mm × 5 mm 的小方块试样, 经钻孔 → 粗磨 → 细磨 → 抛光 → 清洗 → 脱脂处理后, 放入干燥器中待用。

收稿日期: 2005-05-29

作者简介: 高引慧(1974-), 女, 广东江门人, 硕士。

1.3 电解液

用去离子水配制电解液,电解液的主盐是 20 g/L 的 Na_2SiO_3 ,着色盐是一定浓度的 KMnO_4 , EDTA(乙二胺四乙酸二钠)和 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (柠檬酸钠)分别为稳定剂和络合物。

1.4 工艺条件

微弧氧化是在恒电流的条件下进行的.电流密度 10 A/dm^2 ,溶液温度 $20\sim 40^\circ\text{C}$,氧化时间 $15\sim 40\text{ min}$.将 1.2 节制得的试样在 1.3 节的电解液中进行微弧氧化约 30 min 后,即可制得颜色均匀、表面光滑、致密且绝缘的淡黄色氧化膜陶瓷层。

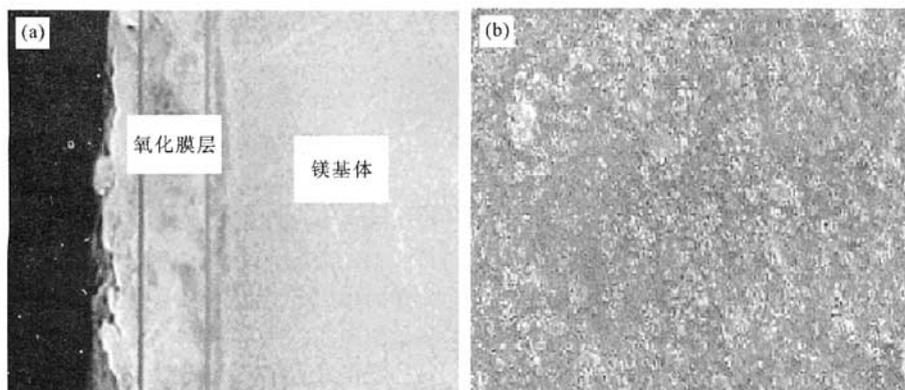


图 1 经微弧氧化后 AZ91D 镁合金的形貌

(a)横截面; (b)表面

Fig. 1 Cross-section and surface morphologies of micro-arc oxidation ceramic coatings

2.2 氧化膜层的元素以及各相结构的组成

图 2 是样品氧化膜的 X 射线图.由图 2 可见, AZ91D 镁合金微弧氧化膜主要由 MgO , MgSiO_3 和 Mg_6MnO_8 组成.由于 MgO 和 MgSiO_3 所组成的混合物呈灰白色,因此生成的黄色氧化膜的颜色与 Mg_6MnO_8 的含量有关,即 Mg_6MnO_8 在氧化膜中的含量越多,氧化膜层的颜色就越深。

用电子探针分析不同处理时间的样品的氧化膜成分(图 3).从锰元素的变化曲线来看,随着反应时间的延长,氧化膜层内的锰元素含量增加。

在只有以 Na_2SiO_3 溶液作为镁合金微弧氧化反应的电解液中进行反应,得到的氧化膜陶瓷层呈灰白色^[7],也就是 MgO 和 MgSiO_3 混合物的颜色,加入着色盐 KMnO_4 后,氧化膜呈黄色。

2 试验结果与讨论

用扫描电镜、电子探针、显微硬度计和分光光度计等仪器,对经微弧氧化制得的氧化膜陶瓷层进行表面及截面形貌特征、膜层成分、硬度、耐腐蚀性以及氧化膜层的颜色等进行分析及研究。

2.1 结构与形貌

图 1 为所制得的氧化膜陶瓷层的扫描电镜图像.从图 1 可见,该氧化膜陶瓷层的厚度约 $5\ \mu\text{m}$,是由一定厚度的致密层和较薄的疏松层组成的,膜与基体结合良好。

2.3 硬度

镁合金微弧氧化后得到的氧化膜层是由一定厚度的致密层和较薄的疏松层组成的,在测量硬度前必须去掉多孔的疏松层.处理方法是把有氧化膜层的试样用 1000 号金相砂纸轻轻打磨,除去表面的疏松层,然后再经自来水清洗和压缩空气吹干.用 HV-1000 显微硬度计测量氧化膜陶瓷层的硬度.结果表明,其显微硬度达到 450 Hv ,而未经微弧氧化处理的镁合金的显微硬度只有 70 Hv 左右.经微弧氧化处理后,镁合金的显微硬度提高了 6 倍以上。

2.4 耐腐蚀性

本试验从两方面对氧化膜陶瓷层的耐腐蚀性能进行检验,一是宏观方面,用强酸对氧化膜表面进行腐蚀;二是微观方面,采用电化学测试。

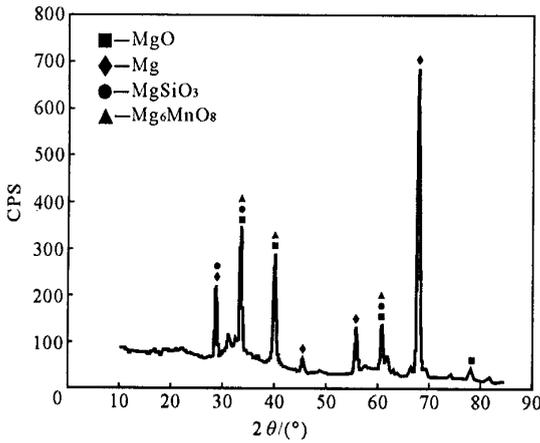


图 2 AZ91D 镁合金微弧氧化膜的 X 射线衍射图谱

Fig.2 The X-ray diffraction diagram of oxide coating formed by micro-arc oxidation on AZ91D magnesium alloys

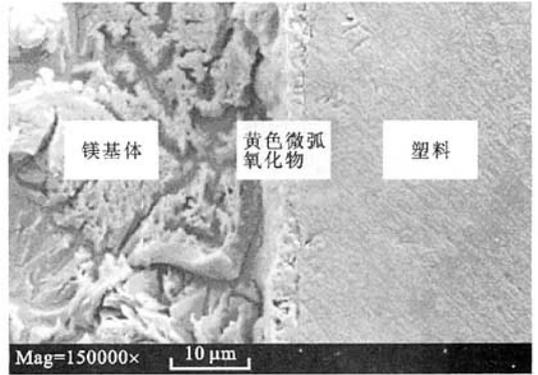


图 4 经过腐蚀处理后氧化膜层的截面形貌图

Fig.4 Cross-section morphology of MAO yellow ceramic coatings by eroding treatment

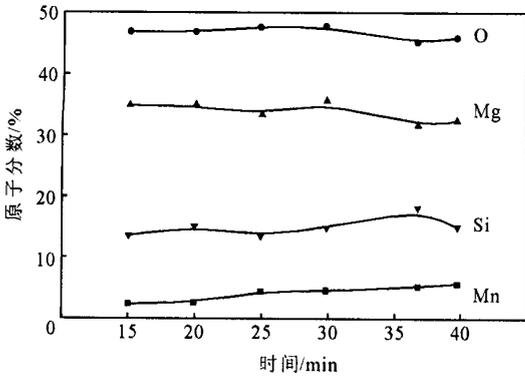


图 3 氧化膜层成分与氧化时间的关系

Fig.3 Dependences of the weight rate of Mn, Si, Mg and O of MAO coating on the treated time

2.4.1 强酸对氧化膜的腐蚀

对样品进行强酸腐蚀试验前,先对它进行切割、镶嵌、打磨、抛光及清洗.本试验采用的强酸腐蚀液为王水,在已处理好的样品表面小心地滴加两滴王水,过 5 min 后,清洗样品表面的残余酸及腐蚀物后用风筒吹干.用扫描电镜观察其截面(图 4).从图 4 中可以看到,镁合金基体已被王水腐蚀,氧化膜陶瓷层和镶嵌料仍保持不变,即没有被王水腐蚀.这说明镁合金微弧氧化着色后得到的氧化膜陶瓷层具有很强的耐腐蚀性.

2.4.2 电化学测试

采用 AUTOLAB PGATAT30 电化学测量系统对 AZ91D 镁合金空白试样及经过微弧氧化处理的样品进行极化曲线测试.

在进行电化学测试时,样品暴露在电解液中的表面积为 1 cm^2 ,电解液为质量分数 3.5% NaCl 溶液.所用的电解池为三电极体系:饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂片作为辅助电极,试样用导线连接作为工作电极.试验在室温下进行,初始延迟 300 s,电极两端的扫描区间 $-2.5 \sim 2.5 \text{ V}$,扫描速率 2.5 mV/s .空白试样及经过微弧氧化处理的样品的电化学极化曲线如图 5 所示.从图 5 中可以看到,经微弧氧化处理后得到的黄色氧化膜陶瓷层的腐蚀电流密度为 $3.4 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$,AZ91D 镁合金空白试样的腐蚀电流密度为 $6.3 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$.腐蚀电流密度越小,表明材料的耐腐蚀性越好,反之则越差.由此可见,经过微弧氧化处理后,镁合金的耐腐蚀性有很大程度的改善.

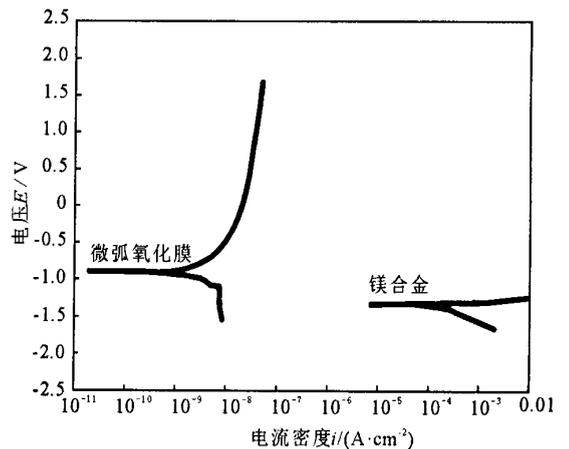


图 5 镁合金及其经过微弧氧化后的极化曲线

Fig.5 Polarization curve for samples with and without MAO treatment

2.5 表面颜色

用日本产 Spectrophotometer CM2600d 型分光光度计测量氧化膜陶瓷层 CIE 的 Lab (L —黑白, a —黄蓝, b —红绿) 值分别为: $*L=59.12$, $*a=4.64$, $*b=22.88$. 由此可见, 试样表面的 $*b$ 为正值, 表示呈现黄色, $*a$ 为远小于 $*b$ 的正值, 所以略带有红色, 同时 $*L$ 值相对而言也较大, 因此表面较光亮.

3 结 论

(1) AZ91D 镁合金在以 Na_2SiO_3 为主盐, 以 $KMnO_4$ 为着色盐的电解体系中进行微弧氧化着色反应, 生成的黄色氧化膜陶瓷层表面光滑、致密性较好且绝缘.

(2) 随着反应时间的延长, 氧化膜层内锰元素含量增加, 氧化膜层的颜色加深.

(3) 经过微弧氧化反应的样品有很高的硬度以及优越的耐腐蚀性能.

参考文献:

- [1] 王渠东, 吕宜振, 曾小勤, 等. 镁合金在电子器材壳体中的应用[J]. 材料导报, 2000, 14(6): 22-24.
- [2] 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, 21(2): 55-56, 63.
- [3] Gray J E, Luan B. Protective coating on magnesium and its alloys—a critical review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336: 88-113.
- [4] 景维本. 金属着色[J]. 雁北师范学院学报, 1995, 11(12): 28-32.
- [5] 张永德. 钛的着色工艺原理及其应用[J]. 电镀与表面处理, 2001, 30(4): 33-35.
- [6] Kurze P, Krysmann W, Schreckenbach J, et al. Colored ANOF layers on aluminum[J]. Crest Res Technol, 1987, 22(1): 53-58.
- [7] 揭军, 李文芳. 镁合金微弧氧化陶瓷膜制备及其性能的研究[J]. 华南理工大学研究生学报, 2003, 15(1): 23-25.

Properties of micro-structures of yellow ceramic coating by micro-arc oxidation

GAO Yin-hui¹, LI Wen-fang², ZHANG Qi-li³, DU Jun²

(1. Delta Faucet (China) Company, Guangzhou 511442, China; 2. College of Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 3. Guangdong Special Equipment Inspection Institute, Guangzhou 510655, China)

Abstract: Based on the electrolyte with the basic component Na_2SiO_3 , even and compact yellow ceramic coating was obtained by micro-arc oxidation on the substrate of AZ91D magnesium alloys. The results show that the longer the time of response is, the higher the concentration of manganese and the more yellow the color shows on the surface of coating; the coating has a good hardness and corrosion resistance.

Key words: magnesium alloys; micro-arc oxidation; coloring