

# AZ91D 镁合金在不同溶液中微弧氧化膜层的形成特性及微观形貌分析

王文礼<sup>1</sup>, 陈宏<sup>2</sup>, 王快社<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710075; 2. 长安大学材料学院, 陕西 西安 710064)

**摘要:** 采用原子力显微镜和扫描电子显微镜对 AZ91D 压铸镁合金在硅酸盐体系 (MS)、铝酸盐体系 (MA) 及锆盐体系 (MZ) 三种不同溶液中的微弧氧化膜层表面形貌进行对比分析, 发现锆盐体系 (MZ) 溶液膜层在生长中具有横向延展的纹理, 对反应孔道有覆盖封闭作用, 有利于对腐蚀介质产生有效地横向阻滞, 膜层耐腐蚀性最佳。反应通道孔数量随着微弧氧化处理电压的升高而增多; 铝酸盐体系 (MA) 溶液制备的试样膜层因具有颗粒状形貌特征而耐腐蚀性能最差; 硅酸盐体系 (MS) 制备膜层形貌既有横向纹理, 又存在部分颗粒状形貌, 其耐蚀性介于上述两种膜层之间。

**关键词:** 微弧氧化; 表面形貌; 腐蚀

中图分类号: TG146.2<sup>+</sup>2 文献标识码: A 文章编号: 100028365(2010)081072204

## Characteristics and Microstructure of the Microarc Oxidation Films of AZ91D Magnesium Alloy

WANG Wenli<sup>1</sup>, CHEN Hong<sup>2</sup>, WANG Kuai<sup>1</sup>

(1. School of Metall. Engineering, Xipan University of Architecture and Technology, Xipan 710075, China; 2. College of Materials, Changpan University, Xipan 710064, China)

**Abstract:** Based on the AFM and SEM morphology analysis, the microarc oxidation films of AZ91D magnesium alloy in the different solutions as silicate, aluminates and zirconate were studied and the results indicate that the corrosion resistance of the microarc oxidation films processed in the zirconate solution is the best because of its microstructure being cross2extended texture and that of the microarc oxidation films processed in the aluminates solution is weaker because of its granular microstructure. The corrosion resistance of the films processed in the silicate solution is moderate because it presents not only cross2extended texture but also partial granular microstructure.

**Key words:** Microarc oxidation; Microstructure; Corrosion

微弧氧化技术又称等离子氧化技术, 是一种新兴的材料表面陶瓷化技术。应用该技术可以在 Al、Mg、Ti 等金属表面原位生长一层陶瓷薄膜<sup>[1]</sup>。通过对工艺过程进行控制, 可以使生成的陶瓷薄膜具有优异的耐磨和耐蚀性能、较高的硬度和绝缘电阻<sup>[2]</sup>。

目前, 镁合金微弧氧化技术的研究多是针对提高其耐蚀性而进行的。镁合金经微弧氧化处理后, 陶瓷膜的结构由疏松层和致密层组成。膜层与基体的界面犬牙交错, 呈微区冶金结合; 致密层没有气孔, 缺陷较少; 致密层外侧是疏松层, 层中孔洞及其它缺陷较多。膜层相组成主要为 MgO、MgSiO<sub>3</sub>、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和

无定型相, 而且沿膜层厚度方向, 各相成分存在一定的变化和起伏, 其中 MgO 的含量随陶瓷层厚度的增加而增加, 无定型相则反之<sup>[3~5]</sup>。

镁合金表面的微弧氧化膜层是在高电压的电场作用之下, 在能够使镁合金表面产生完全钝化的溶液中, 通过镁合金与溶液中离子发生高温高压的物理、化学以及电化学反应生成的。膜层在形成之初的生长方式以及其形貌特征将对其性能产生较大的影响。

本文分别对 AZ91D 压铸镁合金在硅酸盐体系 (MS)、铝酸盐体系 (MA) 及锆盐体系 (MZ) 三种不同溶液中的微弧氧化膜层表面形貌进行分析, 并对不同膜层的耐腐蚀性能进行对比。

### 1 实验方法

镁合金微弧氧化膜层为分别在硅酸盐体系 (MS)、铝酸盐体系 (MA) 及锆盐体系溶液 (MZ) 中, 以恒定电压 300 V (频率为 600 Hz, 占空比为 15%) 条件下, 处

收稿日期: 201020226; 修订日期: 20100615

作者简介: 王文礼 (1972), 湖北洪湖人, 博士, 副教授。研究方向: 有色金属表面改性。

Email: wangwl@nwpu.edu.cn

理时间为 1 min 制备的试样, 试样厚度 1~2 μm。试样编号依次为 MS301, MA301 和 MZ301, 分别表示硅酸盐体系 (MS)、铝酸盐体系 (MA) 及锆盐体系溶液 (MZ) 中获得的微弧氧化膜层。

膜层生长初期的微观形貌利用本原 CSPM5500 原子力显微镜进行分析。测试模式采用接触模式, 测试探针型号为 Budget Sensors Cont Al。

膜层生长完成后的试样置于丙酮中, 用超声波清洗 1 min 后, 对膜层表面进行喷金, 使其表面能够导电, 采用 Teascan 公司生产的 VEGA2T S5136XM 型扫描电子显微镜进行分析。

## 2 实验结果与分析

图 1 为 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层表面形貌的原

子力显微镜 (AFM) 照片。由图 1a 可以看出, MA301 试样的生长增厚延垂直表面方向, 有类似“山峰状”形貌, 膜层这样的生长方式由于不能对腐蚀介质产生有效地阻滞作用, 腐蚀介质溶液容易通过“山峰”之间的间隙到达膜层与镁合金基体的界面, 进而对镁合金基体产生腐蚀, 因此对耐蚀性不利; 由图 1b 可以看出, MZ301 试样的膜层没有明显的山峰状形貌, 相反, 具有横向延展的纹理, 在生长中对其他反应孔道有覆盖封闭作用, 这种生长方式有利于对腐蚀介质产生有效地横向阻滞, 对基体有更好的保护作用, 因此 MZ 系列膜层的耐蚀性高于其他膜层。MS301 试样处于上述两者之间, 如图 1c 所示, 既有横向的纹理, 又有部分山峰状的形貌, 所以膜层的耐蚀性处于其他两种膜层之间。

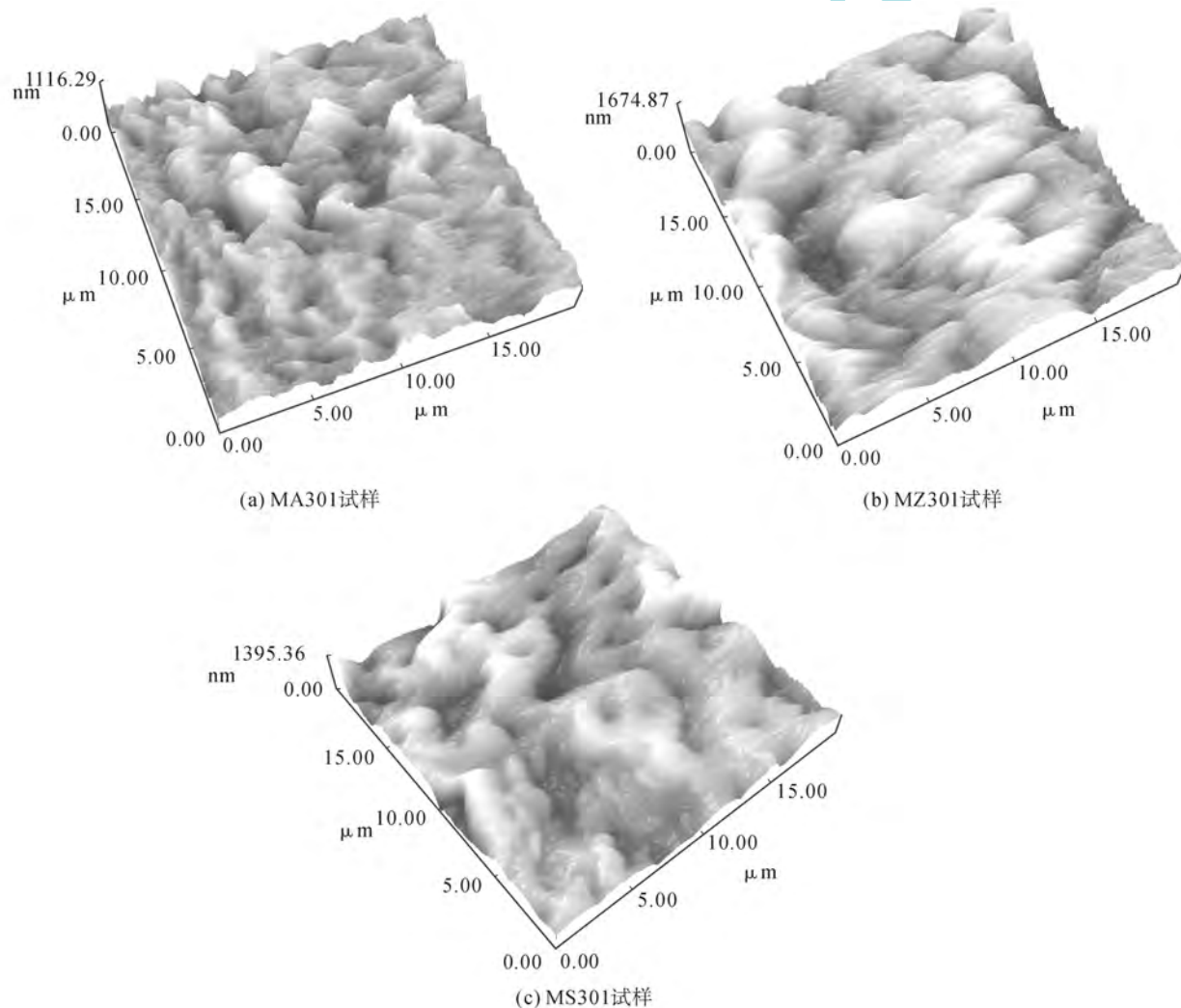


图 1 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层表面形貌的原子力显微镜照片

Fig. 1 AFM micrographic of the microarc oxidation films of AZ91D magnesium alloy

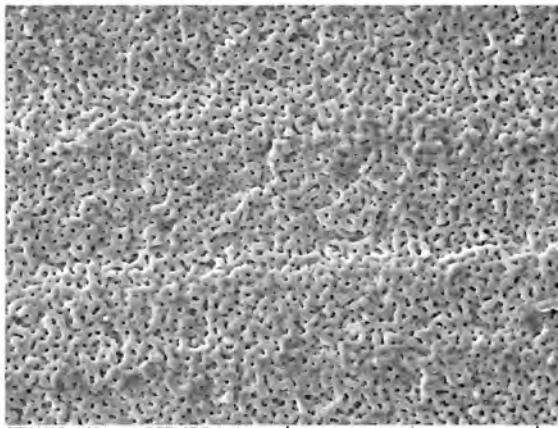
由图 1 还可以观察到, 三种试样按照相同工艺微弧氧化处理 1 min 后, MA301、MZ301 和 MS301 的膜层最大厚度依次为 1 116 nm、1 674 nm 和 1 395 nm, 三者之间的大小关系为 MZ301 > MS301 > MA301。其中 MZ301 试样的厚度均匀性较好, 这表明 MZ301

试样的生长快, 而且表面状态好。

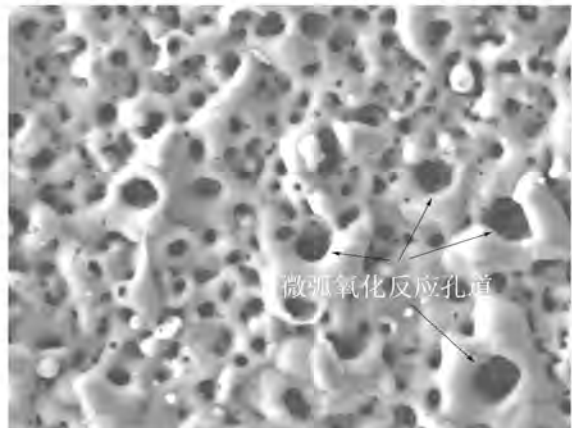
图 2 为 AZ91D 微弧氧化试样的膜层表面形貌的扫描电子显微镜 (SEM) 照片。图中 MS、MA、MZ 分别表示处理溶液为硅酸盐体系、铝酸盐体系及锆盐体系溶液; 300、400 分别表示微弧氧化处理的恒定电压为 300 V

和 400 V。如 MS300 是指在硅酸盐体系溶液中按照

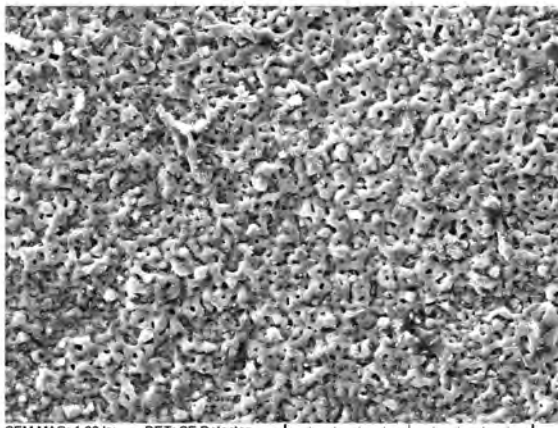
300# 工艺(电压为 300 V)微弧氧化处理的试样。



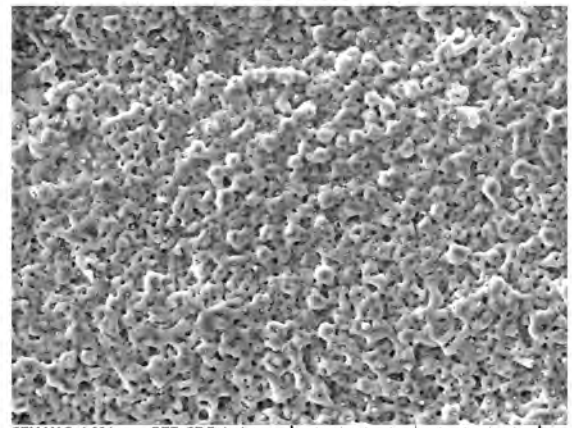
(a) MS300试样



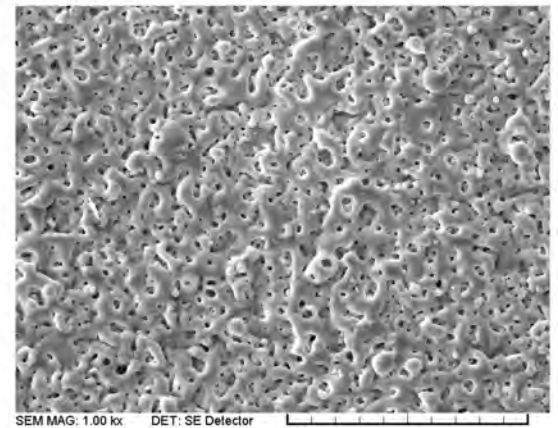
(b) MS400试样



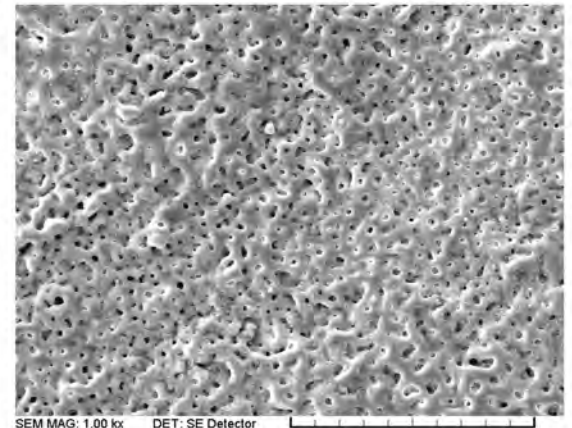
(c) MA300试样



(d) MA400试样



(e) MZ300试样



(f) MZ400试样

图 2 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层表面形貌的扫描电子显微镜(SEM) 照片

Fig.2 SEM morphology of the microarc oxidation films of AZ91D magnesium alloy

可以看出, AZ91D 镁合金微弧氧化膜层的表面形貌具有以下结构特征。

(1) 网孔状结构。MS 体系和 MZ 体系溶液制备的试样膜层具有网孔状形貌特征。这种网状形貌是由相互间连接形成的网和微弧氧化反应形成的反应通道孔构成的。400# 工艺处理的试样其表面形貌中的

微弧氧化反应通道孔均较 300# 工艺处理的有不同程度的增大。尤其是 MS 体系溶液制备的试样, 其 MS400 试样的微弧氧化反应通道孔较 MS300 试样的约增大了一倍以上, 孔径达 10 Lm 左右, 而且孔径大小分别不均匀。这与微弧氧化进行时能量分布不均有关, 当微弧氧化处理电压升高时, 微弧氧化反应的能量

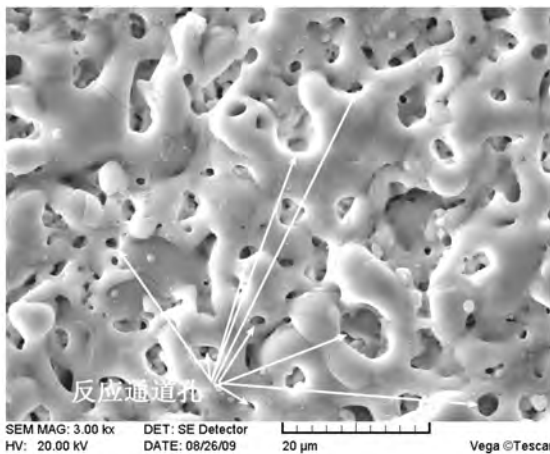
增大,膜层不断生长增厚,继续生长增厚时微弧氧化反应所需的能量将进一步增大,就形成如图2b所示的反应通道。

MZ 体系溶液制备的试样,如图2e和f所示。MZ400试样的微弧氧化反应通道孔较MZ300试样的有所增大,孔径约为6 $\mu\text{m}$ 左右。反应孔的分布与尺寸较为均匀。在相同的扫描范围内MZ400试样中反应通道孔的数量显著减少,孔所占的总面积较MZ300试样的有所减少,说明这时的孔之间壁厚增大了,由此可以推断MZ试样随着处理电压的升高,膜层厚度的增加,微弧氧化反应过程中对原有的反应通道孔有封闭作用。

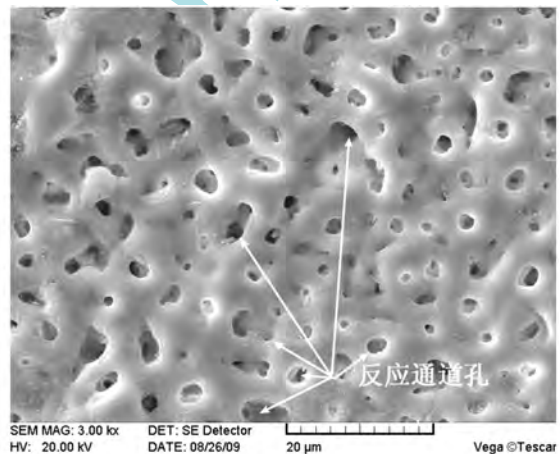
(2) 颗粒状结构。MA 体系溶液制备的试样膜层具有颗粒状形貌特征,如图2c和d所示。这种膜层的生长是通过颗粒相互堆积而形成的,MA400试样的颗

粒尺寸较MA300的有所增大。与膜层表面形貌的原子力显微镜(AFM)分析的结果一致,这种膜层结构不能对腐蚀介质形成完整、有效地横向阻滞作用,腐蚀介质很容易通过颗粒的间隙达到镁合金基体,因此对耐腐蚀性不利。

图3为MZ试样局部放大的SEM照片。可以观察到MZ400试样膜层较MZ300试样膜层的表面更加平整,微弧氧化反应通道孔径大小更均匀,孔径有缩小的趋势,这说明膜层在生长时能够对原有的反应通道孔起到很好地封闭作用。在MZ400试样膜层表面,如图3b,最小的反应通道孔径不足1 $\mu\text{m}$ 。在较大的反应通道孔中还可以观察到内层的膜层呈现网孔结构,说明该反应通道孔非垂直于表面的通孔,而是蜿蜒曲折或被封闭阻隔。另外,在膜层中还存在着一些细微的裂纹,这是膜层在生长过程中由于微应力而产生的。



(a) MZ300



(b) MZ400

图3 锆盐体系溶液(MZ)处理试样局部放大的SEM照片

Fig. 3 Enlarged local SEM morphology of microarc oxidation films of AZ91D magnesium alloy in MZ solution

### 3 结论

(1) 锆盐体系溶液(MZ)系列膜层在生长中没有明显的山峰状形貌,而具有横向延展的纹理,在生长中对其他反应孔道有覆盖封闭作用,这种生长方式有利于对腐蚀介质产生有效地横向阻滞,对基体有更好的保护作用。随着微弧氧化处理电压的升高,膜层厚度随之增加,微弧氧化过程对反应通道孔具有明显封闭作用,反应通道孔数量随之减少。

(2) 硅酸盐(MS)体系和锆盐(MZ)体系溶液制备的试样膜层具有网孔状形貌特征;铝酸盐(MA)体系溶液制备的试样膜层具有颗粒状形貌特征,这种膜层的生长是通过颗粒相互堆积成,对耐腐蚀性不利。

### 参考文献

- [1] YANG G, LU X, BAI Y, et al. The effects of current density on the phase composition and microstructure properties of microarc oxidation coating [J]. Alloy Comps, 2000, 345: 196-200.
- [2] XUE W, WANG C, LI Y, et al. Effect of microarc discharge surface treatment on the tensile properties of Al-Cu-Mg alloy [J]. Mater Lett, 2002, 56: 73-74.
- [3] 邓志威,薛文彬.微弧氧化铝、镁等合金材料表面陶瓷化处理[J].表面工程,1996,(4):432-46.
- [4] 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):58.
- [5] 陈宏,郝建民. AZ91D 压铸镁合金微弧氧化的工艺研究[J].铸造技术,2009,30(5):65-66.