

[研究·设计]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2014.04.003

AZ31B 镁合金复合陶瓷涂层 在 SBF 溶液中的应力腐蚀研究

卢超

(浙江工业大学 机械工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要:为了研究微弧氧化-电泳沉积复合陶瓷涂层对镁合金在模拟体液(SBF)中的应力腐蚀行为的影响程度,采用微弧氧化-电泳沉积的复合处理方法在 AZ31B 镁合金表面制备复合陶瓷涂层,使用电化学实验和慢应变速率拉伸试验研究有无复合陶瓷涂层在 SBF 溶液中的腐蚀和应力腐蚀行为。研究表明:复合陶瓷涂层能提高 AZ31B 镁合金在 SBF 溶液的耐蚀性能,但是对 AZ31B 镁合金在 SBF 溶液中的应力腐蚀敏感性影响甚微。

关键词:镁合金;微弧氧化;电泳沉积;腐蚀;应力腐蚀

中图分类号: TG174 文献标志码: A 文章编号: 1005-2895(2014)04-0009-04

Stress Corrosion Study of AZ31B Magnesium Alloy Composite Ceramic Coating in Simulated Body Fluid

LU Chao

(College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: In order to study the effect of micro arc oxidation-electrophoretic deposition composite ceramic coating on the stress corrosion behavior of magnesium alloy in simulated body fluid, a composite ceramic coating was produced on the AZ31B magnesium alloy by using micro arc oxidation-electrophoretic deposition hybrid treatment. Electrochemical test and slow strain rate tensile test was used to study the corrosion and stress corrosion behavior with or without coated specimens in simulated body fluid. The results show that composite ceramic coating can improve the corrosion resistance of AZ31B magnesium alloy, but it has little effect on the stress corrosion sensitivity of AZ31B magnesium alloy in simulated body fluid.

Key words: magnesium alloy; micro arc oxidation; electrophoretic deposition; corrosion; stress corrosion

由于优良的物理和机械性能,镁合金被广泛应用于航空航天、军工、汽车工业等诸多领域。然而,镁合金的耐蚀性能很差,特别是在有氯离子存在的环境中。此外,即便是在较温和的环境中,其应力腐蚀敏感性也很高^[1-4]。

近些年,很多研究者研究并提出了多种提高镁合金耐蚀性能的方法,微弧氧化技术是其中的备受关注的热点。微弧氧化技术能在铝、镁、钛等有色金属表面原位生成一层陶瓷涂层,此涂层具有很好的耐蚀性和耐磨性能^[5]。虽然经微弧氧化处理的镁合金的耐蚀性能有了很大的提高,但是制备的陶瓷涂层表面疏松

多孔,对耐蚀性能的提高是一个限制^[6]。电泳沉积处理能够很好地改善微弧氧化涂层表面的缺陷,提升微弧氧化涂层的耐蚀性能^[7]。

目前对于镁合金微弧氧化陶瓷涂层以及复合涂层的耐蚀性研究很多,但是对于其应力腐蚀行为的研究较少。那么,本文将重点研究镁合金微弧氧化电泳沉积复合陶瓷涂层在 SBF 溶液中的耐蚀性能以及应力腐蚀行为。

1 实验方法

1.1 实验准备

本文实验所使用的材料是 AZ31B 镁合金,其化学

收稿日期:2013-12-15;修回日期:2014-02-11

基金项目:浙江省公益技术研究工业项目(2012C21101)

作者简介:卢超(1988),男,湖南湘潭人,硕士研究生,主要从事镁合金防腐涂层的制备研究。E-Mail:luzhang0603@163.com

成分是: Al 2.5% ~ 3.5%, Zn 0.7% ~ 1.3%, Mn 0.2%, Si 0.3%, Cu 0.05%, Ni 0.005%, Fe 0.005%, 其余的为镁。进行电化学实验的试样用线切割加工成 60 mm × 20 mm × 2 mm 的长方形板状,其设计尺寸如图 1 所示;进行慢应变速率拉伸试验试样的设计尺寸如图 2 所示。进行微弧氧化实验之前,所有的试样都需要用 280 ~ 1 200# 的金相砂纸打磨,以便去除试样表面的氧化层。之后将试样放在无水乙醇中用超声波清洗 5 ~ 10 min,最后用去离子水清洗并在空气中干燥备用。同时,为了使得试样和实验电解液接触良好,每个试样表面的一侧加工 1 个直径为 4.0 mm 的螺纹孔。

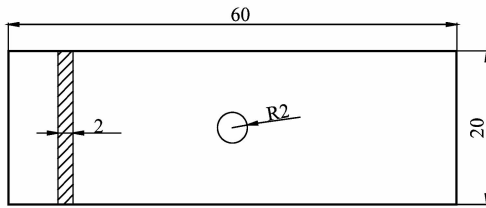


图 1 电化学实验试样设计尺寸图

Figure 1 Sample size of electrochemical test

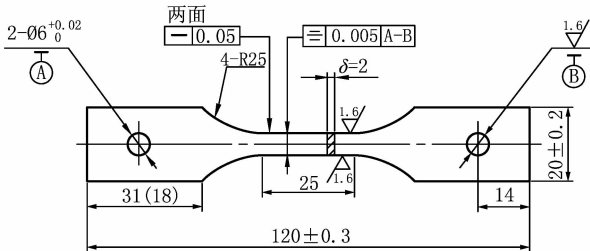


图 2 慢应变速率拉伸试验试样尺寸图

Figure 2 Sample size of slow strain rate tensile test

微弧氧化电解液的成分为:17.5 g/L 的 Na_2SiO_3 , 10.0 g/L 的 NaF。使用氢氧化钠溶液调节电解液的 PH 值在 12 ~ 13 之间,使用去离子水作为溶剂,制备电解液的过程中使用磁力搅拌器搅拌 0.5 h 以便溶质完全溶解。电泳沉积的悬浮液的成分为:10.0 g/L 的 Na_3PO_4 , 3.0 g/L 的羟基磷灰石 (HA), 添加 3.0 ml/L 的乙二醇作为分散剂。在进行电泳沉积处理之前,电泳沉积悬浮液需要先搅拌 1 h 后再静置 6 h。

1.2 实验过程

采用 30 kW 直流脉冲微弧氧化装置对制备的试样进行微弧氧化实验,使用上一小节制备的溶液作为电解液。整个实验过程中电解液需控制在 20 ~ 30 °C 之间,采用恒流模式处理试样,工作电流密度为 0.1 A/m²,占空比为 37.5%,微弧氧化时间为 20 min。微

弧氧化实验结束后,采用去离子水清洗制备好的试样,放在空气中自然干燥并装入试样袋。

电泳沉积过程中,使用制备好的微弧氧化试样作为阳极待处理试样,不锈钢电解槽作为阴极。采用 380 V 直流电源对试样进行 10 min 的电泳沉积处理,处理后的试样用去离子水清洗,放在空气中干燥并装入试样袋备用。

电化学实验采用动电位极化测试法,使用的实验仪器为 CS400 电化学腐蚀系统。电化学体系采用标准 3 电极体系,试样作为工作电极, Pt 片作为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。电化学测试在 (36.5 ± 0.5) °C 的 SBF 溶液中进行,测试前试样在 SBF 溶液中浸泡 15 ~ 30 min 直到开路电位稳定才开始测试。动电位扫描频率是 0.01 V/s。

利用 LETRY 型慢应变应力腐蚀试验机测试试样在腐蚀环境下的应力腐蚀敏感性。根据 ISO7539-7-2005 (金属和合金的腐蚀 应力腐蚀试验 第 7 部分慢速应变率试验) 标准^[8],将表面经微弧氧化-电泳沉积复合处理与未经处理的 AZ31B 镁合金试样分别放在 SBF 溶液中进行应力腐蚀试验。试验采用纵向拉伸的方式,应变速率设置为 $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。试验完成后采集相关试验数据,绘制应力与应变的关系曲线,研究涂层对镁合金基体在 SBF 溶液应力腐蚀敏感性的影响。

SBF 溶液的成分如表 1 所示。

表 1 SBF 溶液的成分

Table 1 Composition of SBF solution

成分	质量分数/(g · L ⁻¹)	成分	质量分数/(g · L ⁻¹)
NaCl	6.800	NaH ₂ PO ₄	0.026
MgSO ₄	0.100	CaCl ₂	0.200
NaHCO ₃	2.200	KCl	0.400
Na ₂ HPO ₄	0.216		

2 结果与讨论

2.1 试样的耐蚀性分析

图 3 所示为有复合陶瓷涂层的镁合金试样和无涂层的镁合金试样在 SBF 溶液中的动电位极化曲线图。通过拟合动电位极化曲线可以得到腐蚀电位 (E_{corr}) 的大小,两类试样的腐蚀电位大小如表 2 所示。

表 2 试样的腐蚀电位 (E_{corr})

Table 2 E_{corr} value of samples

试样	E_{corr}/V
无涂层镁合金试样	1.555
复合陶瓷涂层试样	1.225

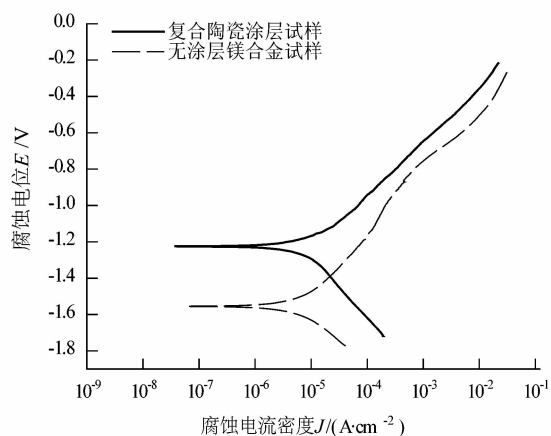


图3 试样的动电位极化曲线图

Figure 3 Potentiodynamic polarization curves of samples

腐蚀电位 E_{corr} 是评估涂层抗腐蚀性能的重要参数,偏正向的腐蚀电位代表着试样有较好的抗腐蚀性能^[9]。由图3和表2可知,复合陶瓷涂层的腐蚀电位比无涂层镁合金试样的腐蚀电位大,复合陶瓷涂层的腐蚀电位 $E_{\text{corr}} = 1.225 \text{ V}$,而无涂层镁合金试样的腐蚀电位 $E_{\text{corr}} = 1.555 \text{ V}$ 。可见有复合陶瓷涂层的耐蚀性能要明显好于无涂层的镁合金。

2.2 试样的应力腐蚀行为

当应变速率为 10^{-6} s^{-1} 时,2个试样在 SBF 溶液中的应力应变曲线如图4所示。图5为试样断裂后的宏观照片。

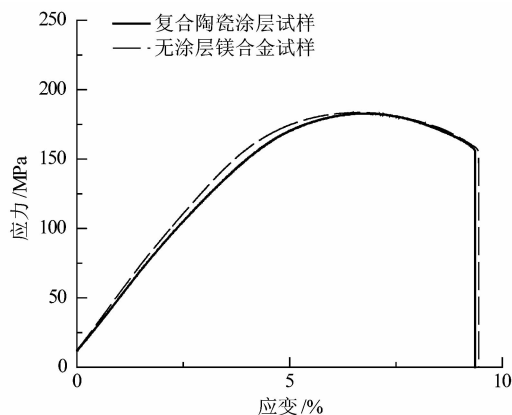


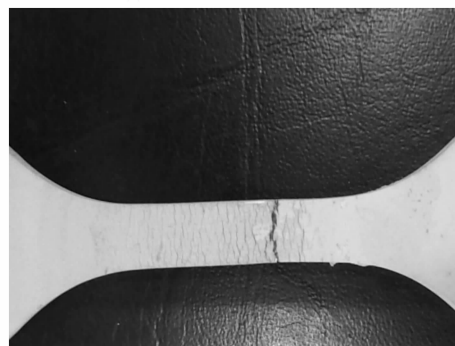
图4 试样在 SBF 溶液中的应力应变曲线

Figure 4 Stress-strain curves of sample in SBF solution

由图可知,复合陶瓷涂层试样和无涂层镁合金试样的最大应力都在 184 MPa 左右,应变在 9.5% 左右。可见,在当前应变速率下,有无涂层对最大应力和应变的影响并不明显,复合陶瓷涂层并不影响镁合金在 SBF 溶液中应力腐蚀敏感性。图5是两种试样断裂后



(a) 无涂层镁合金拉伸试样



(b) 含复合涂层镁合金拉伸试样

图5 试样断裂后的宏观照片

Figure 5 Macro picture after the sample break

断口处的宏观照片。在慢拉伸试验的过程中,由于无涂层镁合金试样是浸泡在 SBF 溶液中的,镁合金表面不但没有遭受任何腐蚀,表面还生成了一层浅灰色的薄膜,同时,在试样断口附近有诸多的细小裂纹存在,见图5(a)。对于复合陶瓷涂层试样,在拉伸过程中,基体表面的涂层没有遭受破坏,在断口附近处也存在诸多的细小裂纹,见图5(b)。将试样简化成如图6所示的模型。

复合陶瓷涂层是以微弧氧化涂层为基底层的涂层,微弧氧化处理过程中,镁合金基体表面受到一定的损伤,同时生成了硬质脆性陶瓷涂层。在慢拉伸试验过程中,脆性涂层在拉伸过程中很容易就出现脆性裂纹,见图6(a)。一方面,脆性裂纹的存在可能导致应力集中;另外一方面,SBF 溶液可以通过这些脆性裂纹侵入到达镁合金基体表面以及内部。因此,在慢拉伸试验过程中,涂层对于基体隔绝性的保护只是短暂的。当外加应力值达到 100 MPa 左右时(试验中观测所得),试样表面就会萌生一些裂纹,萌生的裂纹在拉伸应力的作用下由试样表面向试样中心扩展,最终导致试样断裂。反观无涂层镁合金试样,虽然表层没有保护性的涂层,但是由于 SBF 溶液中存在 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子,能够和 Mg 发生反应,在镁合金表面生成一层保

护性的薄膜,并且随着浸泡时间的增加,薄膜的厚度也有所增加,这层薄膜能够对基体形成一定的保护作用,即使在拉伸的过程中会出现一些微小裂纹,但是基体表面不会出现明显的腐蚀破坏^{[1]450},见图6(b)。因此,慢拉伸试验中结果是无涂层镁合金试样的最大应力以及应变和复合陶瓷涂层试样相差无几。

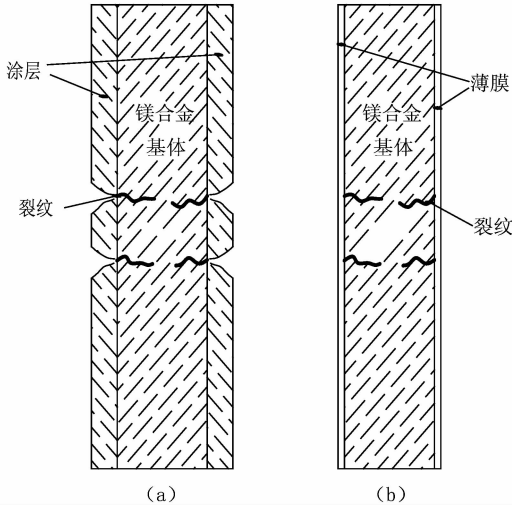


图6 试样断口处的简化模型

Figure 6 A simplified model of the fracture for sample

3 结论

本文利用微弧氧化和电泳沉积法在 AZ31B 镁合金表面制备了复合陶瓷涂层,并对有无涂层的 AZ31B 镁合金试样进行了电化学实验和慢应变速率拉伸试验,得出如下结论:

1) 在 SBF 溶液中,复合陶瓷涂层比无涂层的镁合金拥有更好的耐蚀性,复合陶瓷涂层在静态的情况下能

够明显提高 AZ31B 镁合金在 SBF 溶液中的耐蚀性能。

2) 由于复合陶瓷涂层具有硬脆的特性,在应变速率为 10^{-6} s^{-1} 的情况下,其并不能减弱镁合金在 SBF 溶液的应力腐蚀敏感性。

参考文献:

[1] 黄发,陈健,王俭秋. 铸造 AZ91 镁合金在 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 体系中的应力腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报,2010,30(5):347-353.

[2] 张勇,许越. 镁合金应力腐蚀开裂敏感性影响因素及防护措施[J]. 哈尔滨工业大学学报,2009,41(6):87-89.

[3] SRINIVASAN P B, BLAWERT C, DIETZEL W. Effect of plasma electrolytic oxidation coating on the stress corrosion cracking behaviour of wrought AZ61 magnesium alloy [J]. Corrosion Science,2008,50(8):2415-2418.

[4] SRINIVASAN P B, ZETTLER R, BLAWERT C, et al. A study on the effect of plasma electrolytic oxidation on the stress corrosion cracking behaviour of a wrought AZ61magnesium alloy and its friction stir weldment [J]. Materials characterization,2009,60(5):389-396.

[5] 孙志华,刘明,国大鹏,等. 微弧氧化技术的发展现状和存在问题分析[J]. 装备环境工程,2009,6(6):46-49.

[6] 时惠英,杨巍,蒋百灵. AZ31 镁合金微弧-电泳复合膜层制备工艺及其耐蚀性[J]. 中国腐蚀与防护学报,2008,28(3):155-159.

[7] 马楚凡,李冬梅,李贺军,等. 微弧氧化和电泳沉积复合制备羟基磷灰石/ TiO_2 复合涂层及其生物学特性[J]. 硅酸盐学报,2005,33(3):155-159.

[8] 中国国家标准化管理委员. GB/T15970.7—2000 金属和合金的腐蚀应力腐蚀试验 第7部分:慢速应变速率试验[S]. 北京:中国标准出版社,2000.

[9] LALEH M, ROUHAGHDAM A S, SHAHRABI T, et al. Effect of alumina sol addition to micro-arc oxidation electrolyte on the properties of MAO coatings formed on magnesium alloy AZ91D[J]. Journal of Alloys and Compounds,2010,496(1/2):548-552.

(上接第8页)

6 结论

1) 采用 FLUENT 对 GY 型中比转速熔盐泵的内部流动进行了数值模拟,对其外特性进行了预测。研究发现,泵的扬程与密度变化无关,但随着密度的增加,相同流量下同一泵的轴功率和效率均上升。对于不同比转速的泵,扬程、轴功率和效率受密度变化的影响规律基本一致。

2) 内部流场分析表明,输送不同介质泵内部压力和速度分布规律基本一致,只是数值有所不同。

参考文献:

[1] 李云校,康灿,朱宜超,等. 蜗壳结构对立式高温熔盐泵性能的影响[J]. 化工学报,2013,64(8):2853-2859.

[2] 沈宗沼,杨定军,刘爱圆,等. 液固两相流泵叶轮内流场数值分析

与试验研究[J]. 煤矿机械,2010,31(1):56-59.

[3] 关醒凡. 现代泵技术手册[M]. 北京:宇航出版社,1995.

[4] 钱锡俊,陈弘. 泵和压缩机[M]. 北京:中国石油大学出版社,2007.

[5] 刘凤国. $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$ 三元熔盐体系物理性质与结构的研究[D]. 吉林:东北大学.

[6] 范建峰,袁章福,李晶,等. 熔融 $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ 体系的黏度[J]. 中国有色金属学报,2004,14(10):1759-1762.

[7] 敖先权,王华,魏永刚,等. 熔融碱金属碳酸盐特性及其在能源转化技术中的应用[J]. 化工进展,2007,26(10):1384-1390.

[8] 邵春雷. 离心泵内部流动及动态虚拟设计方法研究[D]. 南京:南京工业大学,2008.

[9] 郭翔,邵春雷,朱瑞松,等. 离心泵内部定常流动的数值模拟[J]. 煤矿机械,2010,31(1):50-52.

[10] 江振兴. 基于现有蜗壳的高效低噪叶轮设计方法研究[D]. 南京:南京工业大学,2013.