

文章编号: 1003-7837(2001)02-0120-04

镁及其合金阳极氧化技术的进展

蒋玉思

(广州有色金属研究院化工冶金研究室, 广东 广州 510631)

摘要: 介绍了镁阳极氧化的机理, 并从电解液和电源模式两个方面综述了镁及其合金阳极氧化工艺的进展. 指出采用不含过渡金属的碱性电解液阳极氧化是目前发展的方向之一. 阳极氧化的电流模式已从交流/直流发展为不对称交流.

关键词: 镁; 镁合金; 阳极氧化

中图分类号: TG174.41

文献标识码: A

镁是一种化学性质很活泼的金属, 很容易发生电化学腐蚀, 其标准电极电位较负, 为 -2.36 V (SCE) . 镁合金表面防护较好的方法之一是阳极氧化, 本文就镁及镁合金阳极氧化技术进展予以叙述.

1 阳极氧化机理

镁阳极氧化膜的结构, 与氧化铝的 Keller 模型相似, 也分为两层. 基底上生长的为致密层, 与溶液直接接触的为疏松层. 疏松层具有圆柱形结构, 孔的直径和阻挡层的厚度明显比铝阳极氧化膜要小. 位于疏松层的晶态物质, 与溶液接触后发生化学反应, 规则性的孔也逐渐消失. 随着氧化过程的进行, 晶态物质的粒径逐渐长大, 晶粒数量不断增加. 晶态物质主要由 MgF_2 和 NaMgF_3 组成, 而阻挡层主要由 MgF_2 组成.

其实, 镁及其合金阳极氧化的机理, 至今尚未认识清楚. 1996年 Sachiko^[1]采用 DOW17 制备氧化膜, 并根据截面观察结果和氧化膜的表面特征, 首次提出镁阳极氧化机理. 他指出, 阳极氧化包括 MgF_2 , $\text{Mg}_{x+y/2}\text{O}_x(\text{OH})_y$ 在镁基底/氧化膜的生成过程和孔底物质的溶解过程. 由于 F^- 在阻挡层中的迁移速率比 O^{2-} 的迁移速率大, 所以 MgF_2 在非晶态的 $\text{Mg}_{x+y/2}\text{O}_x(\text{OH})_y$ 上进行结晶. 当它从阻挡层迁移至疏松层时, 导致了高电场强度的削弱. 随着氧化膜的生长, 溶液中的 Na^+ 也参与化学反应, 最终生成 NaMgF_3 . 在对等电极上, Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} , 因而氧化膜膜层中有 Cr_2O_3 生成.

收稿日期: 2001-02-21

作者简介: 蒋玉思 (1974-), 男, 山东烟台人, 助理工程师, 硕士.

2 阳极氧化工艺进展

采用阳极氧化的方法改善镁及其合金表面防护,早在20世纪已经应用。DOW17等硬质阳极氧化工艺已有40多年的历史。目前,广泛应用的是DOW17和HAE^[2]。这两种工艺都可以制备厚膜和薄膜。然而采用这两种工艺,在金属表面得到的氧化膜带有颜色,或含有铬、钒和锰过渡金属元素,这不利于表面染色,而且降低了膜层的耐蚀性能^[3]。阳极氧化的效果主要取决于电解液的组分和电源模式。

2.1 阳极氧化的电解液

阳极氧化电解液可分为酸性体系和碱性体系两类。

2.1.1 酸性阳极氧化电解液

常用酸性电解液有溶液A和溶液B。溶液A由磷酸、氟化氢铵和重铬酸钠等组成。溶液B由磷酸氢二钠、氟化氢铵和重铬酸钠等组成。采用酸性电解液的代表性工艺为DOW17。DOW17方法采用的电解液为溶液A,磷酸为溶液的基本成分,氟化氢铵和重铬酸钠等为溶液的添加物。由于添加物能促进保护膜的形成,从而降低腐蚀速度,有利于成膜速率的提高。所得膜层中,上述盐的酸根对应的镁盐在酸性电解液中均相当稳定,保证了氧化膜具有良好的耐腐蚀性能。干正男^[4]也指出,在含有磷酸的溶液中氧化膜生长速度很低,而添加重铬酸钠后,氧化膜的生长速度明显增大。DOW17工艺中的电解液含有 Cr^{6+} ,显然不利于环境保护,而且增加了废液的处理过程。

1996年D. Banerjee和P. Kurze等发明了MAGOXID工艺^[5]。工艺中采用了磷酸—氟磷酸—硼酸的混合溶液,从而丰富了酸性电解液体系。同年S. Ito和M. Iwasaki^[6]发明的工艺是以浓磷酸为电解液。据报道,上述新工艺制备的氧化膜的耐蚀、耐磨性能均优于传统的DOW17和HAE。

2.1.2 碱性阳极氧化电解液

具代表性的阳极氧化碱性电解液及其工艺列于表1。苛性碱为这类溶液的基本组分。添加物有硼酸盐、磷酸盐、硅酸盐、碳酸盐和氟化物以及某些有机物,其作用是改善氧化膜的结构和性能。其中以氟化物为添加物的电解液已经取得实际应用。在碱性溶液体系中,添加铝酸钠或氢氧化铝,有利于镁及镁合金的钝化,从而有助于氧化膜的生长。

表1 常用镁合金碱性阳极氧化电解液组成及其工艺

Table 1 Composition and process of typical alkaline electrolytes for anodic oxidation of Mg alloys

工艺	电解液组成	电流形式
DOW17	氢氧化钠、乙二醇、草酸	直流/交流
HAE	氢氧化钾、氟化钾、氢氧化铝、磷酸钠、高锰酸钾	交流
Flomag	氢氧化钠、磷酸钠	直流

目前HAE工艺虽已经得到实际应用,但HAE薄膜为浅黑色,厚膜为深棕色。这样的氧化膜,显然不利于染色,同时氧化膜中的锰元素又降低了耐蚀性。1989年Schmeling和Edith. L^[3]等开发出一种新的阳极氧化工艺,试图解决难于染色的困难。工艺中电解液的基本

组分是氢氧化钾,添加物是硼酸等.由于添加物不含重金属离子,使最终得到的氧化膜为无色,后续的染色处理过程也就变得十分容易,而且氧化膜具有良好的耐蚀性能.

2.2 电源模式

镁及其合金的普通阳极氧化的电源形式可以采用 AC、DC 或 AC-DC 叠加方法.这些方法的工作区域为低电压、小电流的法拉第区域.实际上多数采用 AC 或 AC-DC 叠加方法^[7].采用 50 Hz 的交流电源时,只需足够功率的自耦变压器或感应变压器供电.采用交流电源制得的氧化膜的表面比直流电源更平整,但阳极氧化所需时间为使用直流电的两倍.

上世纪 80 年代, P. Kurze^[8]将普通阳极氧化发展成等离子体微弧阳极氧化(简称微弧氧化),阳极氧化的电源模式发生了根本性的变化,即将工作区域从普通阳极氧化的法拉第区域发展到火花放电区域,电流形式也从交流/直流发展到不对称交流.

镁合金微弧氧化是一种高新技术,俄、美、德、日和中国都在加紧深入研究它的机理及其生产工艺.镁合金微弧氧化,可以简单地描述为:高电压作用,引起电子雪崩,镁合金表面的阻挡层局部被击穿,产生的气体在溶液中放电,形成等离子气氛;火花放电,使氧化膜局部熔化,熔融物遇到溶液时激冷,进而发生相变,最终形成陶瓷质的致密氧化膜.

1994 年, Alexj 和 Zolulin^[9]等以氟化钾、硅酸钾等为电解质,在 340 V 电压下,对 AZ91D 和 ZE41D 镁合金分别进行微弧氧化.按 ASTM1654 标准对氧化膜进行 28 天中性盐雾试验测试,测得合金耐蚀性为 10 级,而采用 DOW17 和 HAE 工艺的阳极氧化膜,盐雾试验 14 天,耐蚀性测试结果最多为 5 级.

薛文彬^[10]等在 10 g/L 铝酸钠溶液中,用 30 kW 的微弧氧化电源对镁合金进行了试验.将阳极氧化的镁合金置于 0.5 mol/L 硫酸中浸泡 4 h 后,氧化膜的表面才开始出现黑色腐蚀现象.

笔者^[11]于 1999 年采用微弧氧化技术,对铝镁阀门合金进行试验,同样得到耐蚀、耐磨性能较好的膜层.对氧化膜进行 XRD 分析,膜中有大量立方结构的氧化镁和尖晶石相的铝酸镁,而普通阳极氧化制备的氧化膜则含有大量的非晶态相,氧化膜的致密层也较普通阳极氧化膜厚,孔隙率明显比普通阳极氧化膜的孔隙率要小.

2000 年, Ilse Coat Limited^[12]利用等离子体电化学方法,在金属镁表面制备出 Keronite 陶瓷膜.由于工艺中采用了特殊的调制 AC—不对称 AC,结果得到 10~80 μm 的氧化膜.室外检测表明,表面处理过的金属镁暴露数月都没有发生腐蚀.

3 结 语

镁及其合金阳极氧化技术在普通阳极氧化的基础上已经有了实质性发展.不含过渡金属的碱性电解液,因对环境无污染,又利于后续的染色处理,所以成为阳极氧化技术发展方向之一.电源模式亦有重大进展,即工作区域从低电压、小电流区域发展到高电压、大电流区域,电流形式也从交流/直流发展到占优势的不对称交流.

参考文献:

- [1] Sachiko Ono, Katsuhiko Asami, Tetsuya Osaka, *et al.* Structure of anodic films formed on magnesium[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(3):62.
- [2] Robert E. Brown. Hard anodizing light metals[J]. Light metal age, 1993, 51

- (3-4);16.
- [3] Schmeling, Edith L, Roschenbleck, *et al.* Method of preparing the surfaces of magnesium and magnesium alloys[P]. US; 321253, 1989-03-09.
- [4] 千正男. 酸性溶液中镁合金阳极氧化膜的组成和表面状态[J]. 轻金属, 1989, 39(4): 300-303.
- [5] Banerjee D, Karze P. A new anodic coating to improve the corrosion and wear resistance of magnesium alloys[J]. Giesserei-prax, 1996, (11-12): 211-217.
- [6] Ito S, Iwasaki M. Anodic oxidation of magnesium in condensed phosphoric acid[J]. Gijutsu, 1996, 14(7): 209-213.
- [7] 向国朴. 脉冲电镀的理论与应用[M]. 天津: 天津科学出版社, 1989. 117.
- [8] Kurze P. Application fields of ANOF layers and composition[J]. Crystal Res & Technol, 1986, 21(2): 1603.
- [9] Alex J Zozulin, Duane E Bartak. Anodized coatings for magnesium alloys[J]. Metal Finishing, 1994, (4): 39-44.
- [10] 薛文彬, 米永春, 邓志威, *et al.* 镁合金微等离子体氧化膜的特性[J]. 材料科学与工艺, 1997, 5(2): 89-92.
- [11] 蒋玉思. 铝合金表面微弧氧化制备陶瓷层及其机理[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2000.
- [12] Pavel Shashkov. Keronite hard ceramic surfacing for magnesium[J]. Magnesium Industry, 2000, 1: 34-36.

Development of anodic oxidation for magnesium and its alloys

JIANG Yu-si

(Research Department of Chemicals and Metallurgy, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: In this paper, the mechanism of anodic oxidation for magnesium and its alloys was presented, the development of anodic oxidation process for magnesium and its alloys was reviewed in two aspects: electrolyte model and power supply model. It was pointed out that the use of alkaline electrolytes without transition metals was a current trend and the anodizing current model had been developed from AC/DC to asymmetric AC.

Key words: magnesium; magnesium alloys; anodizing