

# Mg 及其合金的阳极氧化技术进展

张永君 严川伟 楼翰一 王福会 曹楚南

(金属腐蚀与防护国家重点实验室 中国科学院金属研究所 沈阳 110016)

**摘要** 综述了阳极氧化技术在增强 Mg 及其合金耐蚀性和有关 Mg 阳极氧化现象、成膜机理和膜的成分及结构等方面的研究进展。

**关键词** Mg Mg 合金 阳极氧化

**中图分类号** TG17;TG146.2\*2 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)04-0214-05

## PROGRESS ON ANODIZING TECHNOLOGY FOR MAGNESIUM AND ITS ALLOYS

ZHANG Yongjun, YAN Chuanwei, LOU Hanyi, WANG Fuhui, CAO Chu'nan

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection,

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

**ABSTRACT** In this paper, the progress of anodizing technology for magnesium and its alloys is overviewed. Corrosion resistance of Mg and its alloy maybe efficiently enhanced by anodizing, the technology of which embodies mainly in variation of electrical parameters such as voltage and current while anodizing. Namely, the operating voltage is being raised toward higher values and the present constant voltage operation is being challenged by constant current operation. At the same time, simple alternating current or direct current electrical signals utilized during anodizing are being changed to sophisticated puls signals or their superposed signals. On the other hand, the change of electrolyte composition is also an important aspect of the development of the technology. The investigation actuality emphasized to the anodizing of magnesium and its alloys includes phenomena and mechanisms of the formation of anodizing coatings as well as their constituents and morphologies which are related to their protectiveness.

**KEY WORDS** magnesium, magnesium alloys, anodizing

由于比强度高及其它优异性能, Mg 作为结构材料使用有着潜在而广阔的前景, 但耐蚀性差成为制约其发挥优势的一个主要因素<sup>[1~4]</sup>. 因此, 进行适当的表面处理以增强 Mg 及 Mg 合金的耐蚀性有着重要的现实意义. 阳极氧化就是 Mg 及 Mg 合金最常用的一种表面防护处理方法<sup>[5]</sup>. 尽管包括 Al、Mg、Ti、Ta、V 和 Zr 等在内的许多金属及其合金都能进行阳极氧化处理生成保护膜, 但以商业规模利用阳极氧化技术的只有 Al、Mg 及其合金<sup>[6,7]</sup>.

Mg 阳极氧化膜具有与金属基体结合力强、绝缘性好、光学性能优良、耐热冲击、耐磨损、耐腐蚀等优点, 与油漆、搪瓷以及其它化学转化膜如铬酸盐转化膜、磷酸盐转化膜等相比更经久耐用. 同时, 由于具有多孔结构, 阳极氧化膜还能够按照要求进行污染小、成本低的着色/封孔处理. 当使用寿命结束时, 该膜层易被除去, 从而有利于基体金属的重复利用. 因此阳极氧化技术可用于 Mg 的防护和装饰目的, 并可为进一步涂覆的有机膜层如油漆、涂料等提供优良基底, 同时也能满足太空飞船、卫星等用 Mg 合金对光学性能等的要求<sup>[2,6,8~15]</sup>. 此外, 利用氟化物阳极氧化技术还可以有效去除 Mg 合金表面的砂子和重金属污染物, 确保表面没有阴极性杂质<sup>[16]</sup>.

国家重点基础研究专项经费资助项目(G1990650)

收到初稿:2000-09-15;收到修改稿:2000-11-28

作者简介:张永君,男,1973年生,博士生.

Tel:024-23845724

Table 1 Processes of Anodizing of Magnesium and Its Alloys<sup>[12,14,16,19]</sup>

No.	Name	Composition of bath solution	Operating conditions
1	HAE	135~165 g/L KOH 34 g/L Al(OH) <sub>3</sub> 34 g/L KF 34 g/L Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 20 g/L KMnO <sub>4</sub> 或 K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	Operating temperature 15~30℃, terminating voltage 70~90 V, current density 20~25 mA/cm <sup>2</sup> (alternating current), treatment time 8~60 mins
2	Dow 17	240~360 g/L NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> 100 g/L Na <sub>2</sub> Cr <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O 90 ml/L H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%) 25 g/L CrO <sub>3</sub>	Operating temperature 71~82℃, terminating voltage 70~90 V, current density 5~50 mA/cm <sup>2</sup> (alternating current or direct current), treatment time 5~25 mins
3	Cr-22	25 ml/L HF (50%) 50 g/L H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%) 160~180 ml/L NH <sub>4</sub> OH (30%)	Operating temperature 75~95℃, terminating voltage 350 V, current density 16 mA/cm <sup>2</sup> (alternating current)

## 1 Mg 阳极氧化技术的发展

阳极氧化技术产生于 20 世纪 20 年代<sup>[17]</sup>。有关 Mg 阳极氧化的研究报道最早见于 1951 年以前, 然而 1951 年以后 HAE 和 Dow17 工艺(如表 1)的相继出现才使阳极氧化技术在 Mg 防护处理中的实际应用成为可能<sup>[16]</sup>。此后, 经过近半个世纪的探索, Mg 阳极氧化技术获得了一定发展, 主要表现为其工艺参数如包括电压、电流密度在内的电参数和电解质溶液组成等的发展变化。

### 1.1 阳极氧化电参数幅值

自 HAE 工艺出现后, Mg 阳极氧化工作电压不断向高电压区发展, 最为突出的是 1955 年前后出现的 Cr-22 工艺(如表 1), 其工作电压最高可达 380V<sup>[18]</sup>。对 Mg 言, 高电压必然导致火花放电现象的发生。如 1980 年, Kozak 等人将 Mg 合金阳极氧化工作电压提高到 150~350V 的高电压区, 利用火花放电在 Mg 合金表面获得了包括耐腐蚀性和耐磨性等在内的综合性能较好的阳极氧化膜层<sup>[15]</sup>。1994 年, AlexJ. Zozulin 等人对 Mg 的高电压(高达 340V)阳极氧化行为进行了较为深入的研究, 并获得了较 Dow17 和 HAE 工艺所得膜层耐蚀性和耐磨性更佳膜层<sup>[9]</sup>。

随着阳极氧化工作电压的不断提高, 有人根据由工作电压不同造成的阳极氧化现象及所得膜层性能的不同, 将阳极氧化电压~电流曲线划分为法拉第区、火花放电区和弧光放电区共三个区间, 并将对应于火花放电区中电压较高区域的阳极氧化称为微弧氧化、等离子体微弧氧化或阳极火花沉积, 其实质仍是较高电压下的阳极氧化, 但其成膜过程涉及电化学、热化学及等离子体化学等的共同作用, 成膜机理更趋复杂<sup>[20]</sup>。由于微弧氧化利用了局部阳极放电

的等离子体增强技术, 所得氧化物陶瓷层与传统阳极氧化膜层相比, 综合性能大大提高。因此微弧氧化将是阳极氧化技术的一个重要发展方向。近年来, 国内薛文斌等人对 Mg 合金微弧氧化膜的特性及生长规律进行了一些有意义的研究<sup>[21,22]</sup>。

### 1.2 阳极氧化电参数类型

阳极氧化由电化学极化引起, 极化形式和条件不可避免地影响成膜效果和膜层性能。阳极氧化所用电源按波形有直流(DC)、交流(AC)和脉冲之分, 按对输出的控制又有恒压和恒流之别。由于恒电流阳极氧化可以确保所得膜层性质均匀, 同时对膜层厚度和成膜时间能够进行较好的计算和控制, 因此比恒电压技术优越<sup>[23]</sup>。但使用直流电源进行控制电流密度的阳极氧化恒电流势必造成阳极区附近阴离子特别是 OH<sup>-</sup> 的富集, 导致不稳定的 Mg(OH)<sub>2</sub> 膜的形成, 同时促进 O<sub>2</sub> 的产生, 因此无法保证膜的稳定性和致密性<sup>[24]</sup>。使用脉冲电却可以有效控制阳极区附近适当的阴阳离子比, 促进耐磨性和耐蚀性等综合性能更好的阳极氧化膜的形成<sup>[24~27]</sup>。因此利用控制电流密度的恒电流源特别是恒电流脉冲电源或能将直流、交流和脉冲电信号进行叠加的电源进行阳极氧化, 也是 Mg 阳极氧化的一个研究内容和发展方向。但也有研究认为, 各种电参数类型, 包括 AC、DC、脉冲电、三相电以及多相电对微弧氧化陶瓷膜的形成过程没有显著影响<sup>[28]</sup>。

### 1.3 阳极氧化电解质溶液

电解质溶液组成强烈地影响阳极氧化成膜过程及膜层性能。电解质溶液组成不同, 阳极氧化现象如火花放电时火花形成和移动的速度、保持连续火花的电位以及形成固定火花的趋势不同, 电压、电流行为不同, 所得膜层的颜色、质地(如微孔尺寸和粗糙度)、厚度、化学组成以及电学性质等也不同, 因此

阳极氧化时电解质溶液组分的选择至关重要<sup>[9-11,29]</sup>。到目前为止,对碱性电解质溶液中 Mg 阳极氧化行为的研究最多,但实际应用最多的 Dow17 和 Cr-22 工艺使用的却是酸性电解质溶液。尽管 Dow17 和 Cr-22 工艺成膜效果较好,但其所用电解质溶液中都有含 Cr<sup>6+</sup> 化合物,对环境和人类健康造成危害。因此开发无 Cr 和其它重金属污染物的经济环保实用型阳极氧化电解质溶液,也将是 Mg 阳极氧化技术的一项重要研究内容。

## 2 Mg 阳极氧化现象及成膜机理

### 2.1 阳极氧化现象

以恒电流阳极氧化为例<sup>[10,30-32]</sup>。在适当的电解质溶液中对 Mg 进行阳极氧化处理时,无论电解质溶液的组成和浓度如何变化,当阳极电位达到一定值后,在金属表面总能观察到明显的火花放电现象。火花放电现象一旦发生,开始形成的火花很小,一闪即逝(平均寿命不超过 1 ms),在火花出现的位置出现阳极氧化膜的迅速生长。随着电压升高,火花变大并混乱地扫过整个金属表面,留下一层连续的厚沉积物膜,之后,上述过程在新形成的膜上重复进行。膜的形成伴随着电压波动(幅度  $\pm 1$  V)和剧烈的气体(水电解产生的 O<sub>2</sub>)析出。

### 2.2 阳极氧化成膜机理

Mg 阳极氧化成膜机理较 Al 的复杂,因为前者主要发生在碱性电解质溶液中,涉及相当高的电压电流操作和固有的火花放电现象<sup>[5]</sup>。火花放电现象发生时,由于阳极表面局部高温(高达 1500℃),产生的可促进化学、电化学反应的激发态物质很多,涉及很多物理的(如熔融、沉积)和化学的(如电化学、热化学、等离子体化学等)过程。同时,由于基体可能以 Mg<sup>+</sup>(而不以 Mg<sup>2+</sup>)溶解以及溶液中的电解质可能进入膜层,因此使得 Mg 阳极氧化过程变得相当复杂<sup>[5,10]</sup>。

有关 Mg 阳极氧化成膜机理的提法很多。Alex J. Zozulin 和 Kozak 等人认为,火花放电现象是施加电压高于电极表面已有膜层击穿电压的结果。阳极氧化过程包括火花放电引发的金属表面已有膜层的熔融以及溶液中电解质向电极表面的火花沉积<sup>[9,11,15,29]</sup>。O. Khaselev 等人则将阳极氧化过程中的火花放电现象和“场晶化”现象(即阳极氧化过程中膜从无定型态向晶态转化的现象)归因于阳极氧化过程中的电子放电,认为火花放电前偶发的电子放电导致电极表面已生成的薄而致密的无定型氧化物膜的局部受热,引起小范围晶化,当膜厚达到某一

临界值时,小范围的电子放电发展成为大范围的持续的电子雪崩,阳极膜发生局部的剧烈破坏,出现火花放电现象<sup>[31]</sup>。Sachiko Ono 等人认为,膜的生长包括膜/金属基体界面镁化合物的形成以及膜在孔底的溶解<sup>[5]</sup>。

## 3 Mg 阳极氧化膜成分及结构

阳极氧化膜的成分和结构不同,其耐蚀耐磨等综合性能不同,因此研究氧化膜的成分和结构是 Mg 阳极氧化研究的重要组成部分。

### 3.1 阳极氧化膜成分

研究表明,阳极氧化膜的原子组成和相组成受合金基体及阳极氧化电参数和电解质溶液组成等的控制和影响。O. Khaselev 等人研究 Mg 及 Mg-Al 合金在含 KOH、KF、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和/或铝酸盐的电解质溶液中进行的阳极氧化,发现所得阳极氧化膜由 Mg、Al 和 O 组成。其中 Al 的来源有两个,即电解质溶液和合金基体,且膜中 Al 含量随合金基体中 Al 含量、阳极氧化电解质溶液中铝酸盐含量以及阳极氧化电流密度(恒电流条件)和电压(恒电压条件)的升高而升高。如纯 Mg<sup>[30,31]</sup>。膜中 Al 含量决定阳极氧化膜的相组成。XRD 研究表明,在含 1.1mol/L 铝酸盐的电解质溶液中所得阳极氧化膜,在阳极氧化电流密度为 5 mA/cm<sup>2</sup> 时,主要由 MgO 和 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 两相构成,且后者的量随电解质溶液中铝酸盐含量以及基体中 Al 含量的增加而增加。随电流密度增加,MgO 含量减少,而 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 含量增加。当电流密度为 15 mA/cm<sup>2</sup> 时,氧化膜仅由 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石相构成<sup>[30]</sup>。阳极氧化膜中 Mg、Al 氧化物的存在是决定其耐蚀性的主要因素,膜中 Al 含量越高,其耐蚀性越好<sup>[16,32]</sup>。另外,含 Al 阳极膜能与染料发生化学反应将其牢牢固定,着色效果好且不易脱色<sup>[12]</sup>。

M. Takaya 等人利用 SIMS 技术研究 Mg-Mn 合金在含 KOH、KF、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Al(OH)<sub>3</sub> 和 KMnO<sub>4</sub> 的电解质溶液中形成的阳极氧化膜,发现膜主要由 Mg、O 组成,但也检测到一些电解质溶液组分的存在,同时发现膜为 MgO 和 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 组成的无序结构,且无序度随合金 Al 含量的增加而增大<sup>[33]</sup>。Alex J. Zozulin 等人利用电子能谱研究 AZ91D、ZE41A 合金在含 KOH、K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 和 KF 的电解质溶液中形成的阳极氧化膜,发现膜主要由 Mg、Si、O、F 以及少量的 K 组成,并从测得的键能发现,硅以硅酸根离子而不是以 SiO<sub>2</sub> 的形式存在,F 以 F<sup>-</sup> 形式存在<sup>[9]</sup>。

Sachiko Ono 等人利用 XPS 技术定量分析 Mg

在含  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的电解质溶液中形成的阳极氧化膜,发现膜中含有大量  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ , 一定量的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$  及少量的  $\text{P}^{5+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{NH}_4^+$ , 并认为膜可能由  $\text{MgF}_2$ 、 $\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{Mg}_{x+y/2}\text{O}_x(\text{OH})_x$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  以及  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  组成, 他们同时发现, 在膜的外层和中间层有  $\text{MgF}_2$  和  $\text{NaMgF}_3$  晶粒存在, 越靠近外表面, 晶粒尺寸越大, 数目越多, 而在膜/金属基体界面附近只发现有  $\text{MgF}_2$ , 在膜中几乎找不到  $\text{MgO}$  晶体<sup>[5]</sup>。

### 3.2 阳极氧化膜结构及其影响因素

利用 TEM 和 SEM 技术研究表明, Mg 阳极氧化膜有着同 Al 阳极氧化膜一样的双层结构, 即外层为较厚的多孔层(Porous Layer), 内层为较薄的致密层(Barrier Layer), 膜部分玻璃化, 内有球状气泡<sup>[5, 9, 10, 30, 31]</sup>。研究认为, 火花放电时膜生长不均以及膜生长时对气泡的捕获和气体(水蒸汽和水电解产生的  $\text{O}_2$ ) 的析出是造成膜多孔的原因<sup>[9, 30]</sup>。电解质溶液浓度越小、温度越低, 阳极氧化工作电压越高, 所得阳极氧化膜孔隙率越低。电解质溶液的溶解能力越强, 孔径越大<sup>[6]</sup>。孔径随膜厚的增加而增大, Alex J. Zozulin 等人认为这可能是更大的介电击穿电压导致火花尺寸增大的结果<sup>[9]</sup>。阳极氧化膜厚度受阳极氧化电流密度、电压、阳极氧化时间和电解质溶液织成等的影响<sup>[9, 30]</sup>。

在其它条件相同时, 膜的孔隙率越低, 膜孔尺寸及其分布越均匀以及相互联接形成横断膜层的膜孔数越少, 膜的耐蚀性越好<sup>[9]</sup>。然而, 有关膜层厚度特别是底层致密层厚度与膜耐蚀性的关系研究还未见报导。

## 4 结束语

Mg 的高度化学活泼性增加了其阳极氧化处理的难度。与 Al 的阳极氧化研究相比, Mg 阳极氧化研究显得比较落后, 其技术水平与实际需求之间存在较大差距。因此, 加强 Mg 阳极氧化研究, 对于增强 Mg 的耐蚀性能进而推动 Mg 合金材料的应用具有重要现实意义。

### 参考文献:

[1] R W 卡恩, P 哈森, E J 克雷默主编, 丁道云等译. 材料科学与技术丛书(第 8 卷), 非铁合金的结合与性能. 北京: 科学出版社, 1999. 101

[2] Raymond F Decker. Adv. Mate. Pro., 1998, 154(3):31  
 [3] Froes F H, Eliezer D, Aghion E J. Mine. Metals and Mater. Soc., 1998, 5(9):30  
 [4] Makar G L, Kruger J. International Materials Reviews, 1993, 38(3):138  
 [5] Sachiko Ono, Katsuhiko Asmi, Tetsuya Osaka, et al. Electrochem. Soc., 19996, 143(3):L62  
 [6] Shreir L L. corrosion. London: George Newnes Ltd, 1963. 16. 3  
 [7] Atkinson J T N, Vandroffelaor H. Corrosion and Its Control. U. S. A: NACE, 1982. 81  
 [8] Sharma A K, Uma Rnai R, Giri K. Metal Finishing, 1997, 95(3):43  
 [9] Alex J Zozulin, Duane E Bartak. Metal Finishing, 1994, 92(3):39  
 [10] Bartion T F, Johnson C B. Plating and Surface Finishing, 1995, 82(5):138  
 [11] Kozak, Otto. U. S. Patent: 4620904, 1986  
 [12] Kobayashi, Waichi, Takahata, et al. U. S. Patent: 4551211, 1985  
 [13] H Lawrence, J Durney. Electroplating Engineering Handbook 4<sup>th</sup> Edition. Wilkingham berkshire: Van Nostrand Reinhold, Co., 1984. 410  
 [14] American Society for Metals on Cleaning and Finishing of Magnesium Alloys. ASM. Metal Handbook 9<sup>th</sup> Edition Vol. 5 Surface Cleaning, Finishing and Coating. U. S. A: ASM International, 1982. 628  
 [15] Kozak. U. S. Patent: 4184926, 1980  
 [16] Emley E F. Principles of Magnesium Technology. Headington Hill Hall, Oxford: Pergamon Press Ltd, 1966  
 [17] Survila E. Trans. IMF, 1984, 62, Part2:45  
 [18] Wm McNeill. Metal Finishing, 1955, 53(12):57  
 [19] ASTM International. Metal Handbook 9<sup>th</sup> Edition Vol. 13 Corrosion. U. S. A: ASM International, 1987. 740  
 [20] 刘凤岭, 骆更新, 毛立信. 材料保护, 1998, 31(3):22  
 [21] 薛文斌, 邓志威, 来永春等. 金属热处理学报, 1998, 19(3):42  
 [22] 薛文斌, 来永春, 邓志威等. 材料科学与工艺, 1997, 5(2):89.  
 [23] Charles A Grubbs. Metal Finishing, 1999, 97(9):71  
 [24] Shemiling, Edith L. Roschenblack, et al. U. S. Patent: 4978432, 1990  
 [25] Bartak, Duane E, Lemiux, et al. U. S. Patent: 5264113, 1993  
 [26] Bartak, Duane E, Lemiux, et al. U. S. Patent: 5470664, 1995  
 [27] Schhemling, Edith L, Roschenbleck, et al. U. S. Patent: 4976830, 1990  
 [28] Kurze, Peter, Banerjee, et al. U. S. Patent: 5385662, 1995  
 [29] Habermann, Clarence E, Garrett, et al. U. S. Patent: 4668347, 1987  
 [30] Oscar Khaselev, Danny Weiss Joseph Yahalom. J. Electrochem. Soc., 1990, 146(5):1757  
 [31] Khaselev O, Yahalom J. J. Electrochem. Soc., 1998, 145(1):190  
 [32] Khaselev O, Yahalom J. J. Corr. Sci., 1998, 40(7):1149  
 [33] Takaya M, Narashino. Aluminium, 1982, 12:1244