低电压(10 V)下镁合金表面电化学氧化膜层

朱立群 王喜眉 张玲玲

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院,北京 100191)

摘 要:基于高电压下氧化成膜有可能对镁合金基材机械性能造成损伤.研究了在以硅酸钠为主要成分的电解液中,施加10～110 V交流电压对AZ91D镁合金表面进行电化学氧化的成膜过程.探讨了氧化电压、氧化时间等对膜层性能的影响规律,并且对所获得氧化膜层进行了微观分析.结果表明:在10 V电压下氧化就能获得与70～110 V电压下耐腐蚀性相当的氧化膜层;而且在10 V交流电压下获得的氧化膜层形成过程为颗粒状形式—连接成块状—完整的膜层—交错叠式生长等4个阶段.

关 键 词:镁合金;低电压氧化;氧化膜层;硅酸钠

中图分类号:TG 174.451;TG 146.2;TQ 153.6

文献标识码:A **文 章 编 号**:1001-5965(2008)12-1402-05

Electrochemical oxidation film of magnesium alloy at low voltage(10 V)

Zhu Liqun Wang Ximei Zhang Lingling

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: Anodic oxidation coatings formed on the surface of magnesium alloys at higher voltage could degrade the mechanical performance of the magnesium alloys material. In order to overcome the shortcoming of mechanical performance reduction, the electrochemical oxidation films were prepared on AZ91D magnesium alloy in Na_2SiO_3 mainly contained solution and the electrochemical oxidation voltage which was supplied by AC power supply was from 10 V to 110 V. The growth process of the electrochemical oxidation on the surface of AZ91D magnesium alloys was studied. The influence of oxidation voltage and electrochemical oxidation time on the oxidation films was discussed. The microstructure of the electrochemical oxidation films formed at different oxidation voltage and time were analyzed as well. The results show that the corrosion resistance of the electrochemical oxidation films formed at 10 V is as good as that formed at 70～110 V. The growth process of the electrochemical oxidation films formed at 10 V could be summarized under four steps which are grain-like, block-like, integrated insulating and cross-layer films respectively.

Key words: magnesium alloys; low voltage oxidation; anodic films; sodium silicate

近年来,镁合金因具有高的比强度、比刚度,良好的减震、导热导电、电磁屏蔽性以及易于回收等优点,而被广泛应用于汽车、电子、航空航天等工业部门,被誉为"21世纪绿色材料"[1].但是,镁合金易腐蚀,大大限制了其应用.阳极氧化[2]因具有生产工艺简单成熟、膜层与基体结合力好等优点而成为镁合金表面防腐蚀处理[3]的常用方法.

微弧氧化能在镁合金表面形成几十甚至上百个微米的陶瓷膜层,显著改善镁合金表面的耐磨、耐腐蚀性能,已成为国内外学者研究的重点和热点之一[4].然而高电压下的微弧氧化不仅对设备性能要求高,更重要的是成膜过程中火花放电形成的局部高温高压[5],可能降低镁合金基体的力学、疲劳性能[6-7].文献[8]的研究表明微弧氧化使镁合金材料的疲劳极限降低了10%左右.文献[9]也证实经微弧氧化处理后的AZ91D试样的拉

收稿日期:2008-01-04

作者简介:朱立群(1955-),男,山东荷泽人,教授,zhulq@buaa.edu.cn.

伸强度、屈服强度和延伸率均低于 AZ91D 基体本身. 而且,微弧氧化对电流的利用效率低下,只有一部分为成膜所消耗,而大部分能量则转化为热能,还有小部分用于水电解、光能、声能、电源自身消耗等方面[10]. 文献[11]估计总电流效率在 10%～30%之间.

如果能在不产生火花的低电压下,在镁合金表面获得具有较好防护性能的阳极氧化膜层,则既可避免高电压的火花放电对基体的机械损伤,又能提高电流的利用效率. 目前,镁合金表面无火花阳极氧化方面的研究较少,且电解液主要成分为氢氧化物. 文献[12]在 1 mol/L NaOH 中对 Mg 及其合金在 3,10,80 V 氧化 10 min,在 3 V 获得的氧化膜层的耐腐蚀性最好. 文献[13]在 3 mol/L KOH 溶液中,4 V 恒压阳极氧化 AZ91D 镁合金,研究了添加剂 Na_2SiO_3 对膜层性能的影响,结果表明 Na_2SiO_3 能使膜层增厚、均匀,耐腐蚀性能提高.

本文采用硅酸盐为主要成分的环保性电解液,主要研究了低电压(10 V)下氧化膜层厚度、表面形貌和成分等随时间的变化规律,讨论了镁合金表面电化学氧化膜层的生长过程.

1　实　验

1.1　实验原材料

实验材料采用市售 AZ91D 镁合金. 试样尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm,试样用铝导线连接,暴露的工作面积为 20 mm×20 mm,其余地方均用氯丁橡胶密封. 试样均经 180＃～800＃水磨砂纸逐次打磨、自来水冲洗、蒸馏水冲洗、热风吹干等前处理.

1.2　电化学氧化膜层的制备

电化学氧化采用交流电源,恒电压方式. 氧化膜层制备工艺流程如下:前处理—电化学氧化—冷水冲洗—热风吹干. 电化学氧化采用自行研制的工艺,其溶液配方由 Na_2SiO_3 和添加剂组成,溶液中不含铬及其它重金属离子和氟、磷等元素,属于环保型. 电化学氧化时间为 5,10,20,40,60 min. 电化学氧化后的膜层未进行任何后处理.

1.3　膜层性能测试

AZ91D 镁合金试样表面是否形成了一层完整、绝缘的氧化膜层,可由膜层表面的导电性进行初步判断. 若膜层表面任意地方均不导电,则形成了完整的绝缘膜层;若膜层表面有的地方导电,则没有生成完整的膜层. 膜层的导电性利用数字万用表进行测量;氧化膜层的厚度采用西德 FISCHER 公司生产的 E110B 涡流测厚仪,每个试样测量 10 次,去掉最大值和最小值后取平均值;表面、断面形貌和成分采用日立 S-530 型扫描电镜和 Link ISIS 能谱仪测试. 膜层的相结构分析采用 D/max 2 200 PC 自动 X 射线衍射仪.

利用 CHI 600A 电化学工作站,测试氧化膜层在质量分数 5%NaCl 溶液中的交流阻抗和极化曲线来评价其耐腐蚀性能. 采用三电极体系,工作电极为 AZ91D 镁合金基体及带膜层试样,有效面积为1 cm^2,辅助电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极. 电化学测试前,试样在质量分数 5% NaCl 溶液中稳定 10 min. 交流阻抗测试频率范围为 0.01 Hz～100 kHz,交流信号电压幅值为 10 mV;Tafel 极化曲线测试时电位的扫描速度为 2 mV/s.

2　实验结果与讨论

以 Na_2SiO_3 为主要成分的碱性溶液中,在几伏到几十伏(不产生火花放电)的低电压下,对镁合金表面进行电化学氧化时:镁合金作为电极会在阳极过程中发生溶解并生成 Mg^{2+},而溶液中的阴离子如 SiO_3^{2-} 和 OH^- 等则会在电场力的作用下定向移动至镁合金阳极附近溶液中或镁合金阳极/液体界面处或部分吸附于镁合金表面. 在镁合金电极上形成的 Mg^{2+} 也会由于浓度梯度和电场作用的存在,由电极处向溶液中扩散. 在此过程中,Mg^{2+} 会与 SiO_3^{2-} 和 OH^- 等离子结合,在镁合金阳极/液体界面处或镁合金阳极表面生成 Mg_2SiO_4 为主的氧化物,从而在镁合金表面形成一层防护膜层. 可能发生的反应如下[13]:

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^- \quad (\text{阳极溶解}) \tag{1}$$

$$2Mg^{2+} + 2SiO_3^{2-} \rightarrow Mg_2SiO_4 + SiO_2 \tag{2}$$

$$2Mg^{2+} + SiO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow Mg_2SiO_4 + H_2O \tag{3}$$

2.1　低电压(10 V)下镁合金的氧化成膜过程

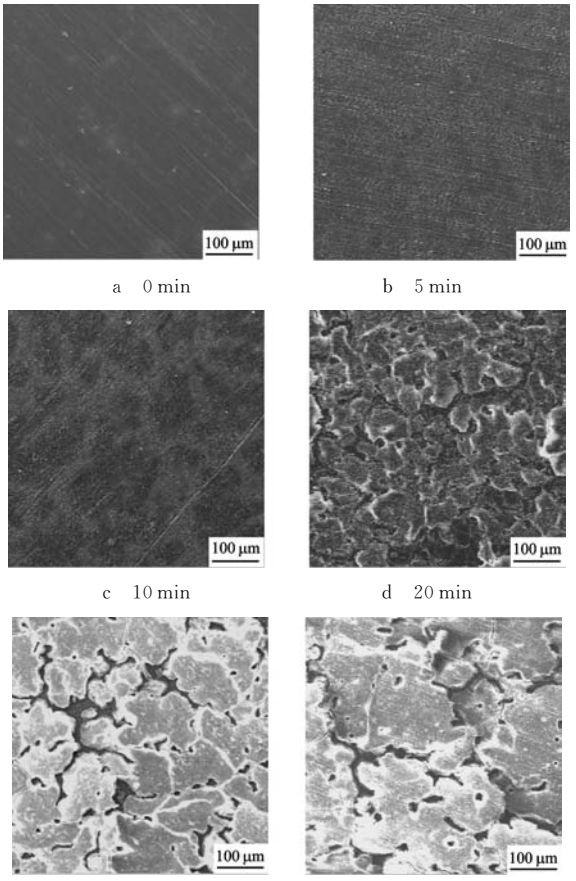
氧化电压 10 V、溶液温度 20 ℃,在 AZ91D 镁合金表面氧化不同时间所得氧化膜层的导电性和厚度,如表 1 所示. 氧化 5 min,10 min 时,肉眼观察不到明显的膜层,导电性测试表明 10 min 内在镁合金表面不能生成完整的氧化膜层. 氧化时间为20 min及以上时,在镁合金表面能获得完整的绝缘膜层,而且氧化膜层厚度随时间的延长而增加.

不同氧化时间下膜层的表面形貌如图 1 所示. 氧化 5 min 和 10 min 的膜层均可见基体的划

痕，5 min时镁合金表面氧化物呈颗粒状分布且很薄；10 min 时这些颗粒状的氧化物逐渐生长成网络状，但仍未能完全覆盖整个试样表面；直到氧化20 min后，氧化膜层才均匀地覆盖整个试样表面；随着氧化时间的增加，膜层表面的块状物逐渐变大，并呈交错层叠状，膜层平整度下降，从图 1e 和 f 可见氧化物块高低不平、交错层叠.

表 1 不同氧化时间下氧化膜层的导电性和厚度

氧化时间/min	膜层表面导电性	膜层厚度/μm
5	部分区域导电	
10	个别地方导电	
20	不导电	5～6.1
40	不导电	9.5～10.5
60	不导电	13.9～15.6



a 0 min　b 5 min　c 10 min　d 20 min　e 40 min　f 60 min

图 1 不同时间氧化膜层的表面形貌

不同氧化时间膜层表面成分的质量分数如图 2 所示. 在氧化处理的前 20 min 之内，氧化膜层表面 O 和 Si 含量随时间呈线性增加，而 Mg 含量呈线性减少；氧化 20 min 之后，O，Si，Mg 含量趋于稳定，变化不大；氧化膜层表面 Al 的含量变化不明显. 氧化 60 min 膜层的断面形貌如图 3 所示，膜层与基体结合较好，膜层厚度较均匀，但膜层的中间有裂缝，可能是由 20 min（完整氧化膜层形成）后氧化膜层的交错层叠式生长所致.

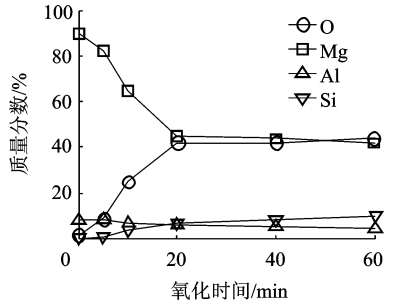


图 2 不同氧化时间下氧化膜层成分

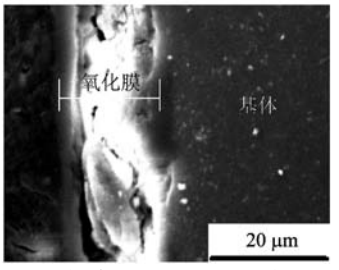


图 3 AZ91D 镁合金 10 V 电化学氧化 60 min 后膜层的断面形貌

由表 1 和图 1～图 3 的结果，可将镁合金在 10 V 电压下在硅酸盐溶液中的氧化过程分为 4 个阶段.

第 1 阶段，即加电压后反应的前 5 min，镁合金发生阳极溶解生成 Mg^{2+}，而溶液中的 SiO_3^{2-} 和 OH^- 等阴离子在电场的作用下，吸附在镁合金表面，并与溶解生成的 Mg^{2+} 在镁合金表面的某些活性点优先发生反应，生成 Mg_2SiO_4 和 $Mg(OH)_2$ 氧化物，呈颗粒状分布于镁合金表面.

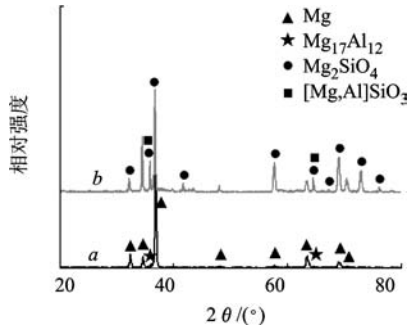
随着反应的进行，在镁合金表面其余区域和已生成氧化物颗粒的周围，Mg^{2+} 继续与 SiO_3^{2-} 和 OH^- 等阴离子反应生成氧化物，与之前生成的氧化物颗粒逐渐连接成块状，呈网络状分布于试样表面，但未能完全覆盖镁合金整个表面，此为氧化膜层生长的第 2 阶段（氧化时间 5～10 min）.

当氧化时间足够长时，氧化反应的进行使得块状氧化物不断生成，从而覆盖整个镁合金表面，生成一层绝缘的氧化物膜层，即膜层生长的第 3 阶段结束（氧化 10～20 min）. 膜层生长的前 3 个阶段主要是以横向生长为主，纵向生长为辅（镁合金表面膜层元素成分的变化趋势、表面形貌、导电性可以作为依据）.

在第 4 阶段（氧化 20 min 及以上），膜层表面的成分基本上不再变化，厚度增加，氧化膜层主要是以纵向生长为主，而横向生长为辅；其纵向生长主要呈交错层叠式生长.

镁合金在 10 V 电压下电化学氧化 60 min 获

得膜层的 XRD 结果分析如图 4 所示,膜层主要成分为 Mg_2SiO_4,由镁合金表面溶解生成的 Mg^{2+} 与溶液中的 SiO_3^{2-} 发生反应式(2)、式(3)而生成.



a—AZ91D 基体;*b*—10 V 氧化 60 min

图 4　AZ91D 镁合金基体及 10 V 氧化 60 min 膜层的 XRD

2.2　电压对氧化膜层的影响

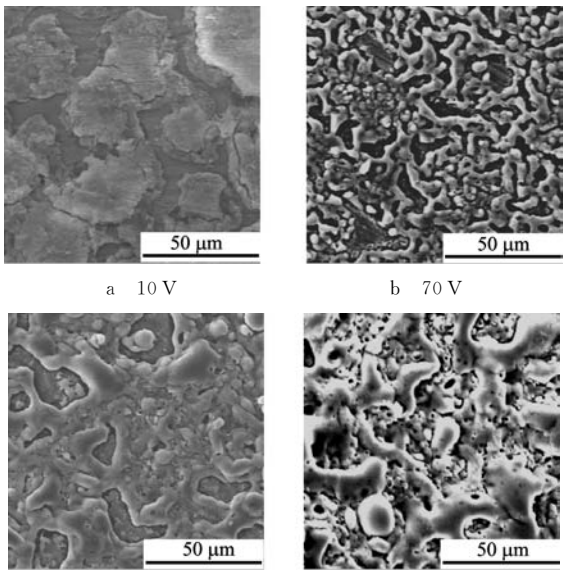
镁合金电化学氧化过程中,电压对反应现象和最终获得的氧化膜层均有明显影响. 当电压在 70 V 以下时,试样表面均只有气体产生;当电压达到 70 V 时,除有气体产生外,镁合金表面开始出现细小的白色小火花. 随着电压的升高,试样表面火花的数量变多、尺寸变大,伴随着火花放电的爆鸣声也变大. 在室温下,不同电压氧化 20 min 后,镁合金表面膜层的外观及导电性如表 2 所示.

表 2　不同电压下镁合金表面成膜情况

电压/V	外观评价	膜层表面导电性
10	灰色、均匀	不导电
30	无变化	导电
50	膜层不明显	导电
70	白色、均匀	不导电
90	白色、均匀	不导电
110	白色、均匀	不导电

由表 2 知,随着电压升高,镁合金表面膜层由 10 V 的灰色逐渐过渡至 110 V 时的白色;当电压为 30～50 V 时,肉眼观察没有明显膜层生成,而且其表面是导电的,说明没有膜层生成或者生成的膜层是透明的导电膜(有待于考证).

不同电压时,镁合金表面氧化膜层的形貌如图 5 所示. 10 V 时氧化膜呈块状分布;电压升到 70 V 时,表面开始有火花,火花放电不断击穿原来已形成的氧化膜层,将 10 V 下的块状氧化膜逐步分解成条状,同时可观察到熔融的条状氧化物上有些小孔洞(小孔洞是放电通道随着火花放电的衰减而冷却后形成的). 当电压继续升高到 90,110 V 时,试样表面火花数量增多,成膜反应加快,表面膜层由 70 V 时的条状熔融氧化物逐渐横向扩展生长覆盖整个试样表面. 由图 5c 和 d 可知,整个试样表面均被熔融状的氧化物覆盖,且氧化膜层上的孔洞随电压升高而增加.



a　10 V　　b　70 V

c　90 V　　d　110 V

图 5　不同电压下氧化膜层的表面形貌

不同电压下所得氧化膜层的交流阻抗和极化曲线分别如图 6、图 7 所示.

经氧化后的 AZ91D 镁合金表面耐蚀性均有所提高. 电压为 10 V 时膜层的阻抗值较大,其耐蚀性不比火花放电下形成的膜层(70～110 V 形成的膜层)差. 氧化膜层的极化曲线与交流阻抗的结果基本一致,10 V 时所得氧化膜层的极化曲线的腐蚀电位最正,腐蚀电流也较小,耐腐蚀性较好.

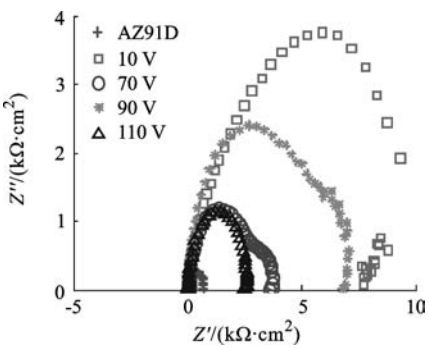


图 6　不同电压下氧化膜层在质量分数 5%NaCl 溶液中的交流阻抗

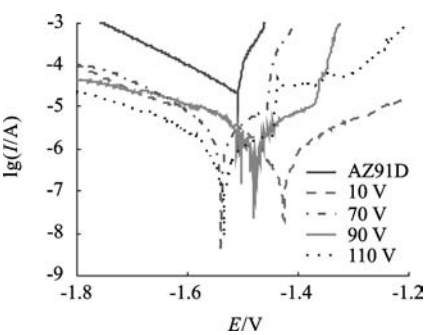


图 7　不同电压下氧化膜层在质量分数 5%NaCl 溶液中的极化曲线

高电压的火花放电下形成的熔融状氧化膜对提高镁合金耐腐蚀性有一定的作用，但是氧化膜层表面孔洞较多，这会反过来阻碍膜层表面耐蚀性的提高；而且火花放电导致上千摄氏度的微区温度，可能会对镁合金基体的力学和疲劳性能产生破坏作用[6,8].

3 结 论

1) 在10 V时，镁合金表面电化学氧化的前20 min内，其膜层由颗粒状发展成块状、最后生成完整膜层；氧化膜层中Si和O含量呈线性增加，Mg含量逐渐减小，膜层以横向生长为主，纵向生长为辅. 电化学氧化20 min后，其氧化膜层表面Si，O，Mg和Al的含量基本不变，只是厚度有所增加，膜层以纵向生长为主，呈交错层叠式生长.

2) 在Na_2SiO_3为主要成分的电解液中，电压对AZ91D镁合金表面氧化膜层形貌有明显的影响. 10 V时膜层为无孔洞的块状沟壑结构；电压为30～50 V时，膜层是导电的，观察不到明显的膜层；70～110 V时，氧化过程中伴随有火花放电，膜层为多孔结构.

3) 与AZ91D基体相比，10 V生成的氧化膜层的耐腐蚀性有较大的提高；且与较高电压(70～110 V)下氧化膜层的耐腐蚀性相当.

参考文献 (References)

[1] 李轶，程培元，华林. 镁合金在汽车工业和3C产品中的应用[J]. 江西有色金属，2007，21(2)：29－33
Li Yi，Cheng Peiyuan，Hua Lin. Current application of magnesium alloy in automotive industry and 3C product fields[J]. Jiangxi Nonferrous Metals，2007，21(2)：29－33(in Chinese)

[2] 李一泓，朱立群，刘慧丛，等. 硅溶胶在镁合金阳极氧化反应中的成膜作用[J]. 北京航空航天大学学报，2008，34(2)：219－223
Li Yihong，Zhu Liqun，Liu Huicong，et al. Behavior of silica sol during the anodizing process of magnesium alloy[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics，2008，34(2)：219－223(in Chinese)

[3] 朱立群，刘慧丛，李卫平，等. AZ91D镁合金表面热扩散渗锌膜层研究[J]. 北京航空航天大学学报，2005，31(1)：8－12
Zhu Liqun，Liu Huicong，Li Weiping，et al. Zinc alloyed coating on AZ91D magnesium alloys[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics，2005，31(1)：8－12(in Chinese)

[4] 王立世，蔡启舟，魏伯康，等. 国外镁合金微弧氧化研究状况[J]. 材料保护，2004，37(7)：61
Wang Lishi，Cai Qizhou，Wei Bokang，et al. Recent progress in research of microarc oxidation on magnesium alloys[J]. Materials Protection，2004，37(7)：61(in Chinese)

[5] Wang Yanhua，Wang Jia，Zhang Jibiao，et al. Effects of spark discharge on the anodic coatings on magnesium alloy[J]. Materials Letters，2006，60：474－478

[6] Eifert A J，Thomas J P. Influence of anodization on the fatigue life of WE43A-T6 magnesium[J]. Scripta Materialia，1999，40(8)：929－935

[7] 王立世，潘春旭，蔡启舟，等. 微弧氧化膜层对压铸镁合金拉伸性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金，2007，27(3)：165－167
Wang Lishi，Pan Chunxu，Cai Qizhou，et al. Effects of anodic film on tensile properties of die casting magnesium alloy in micro-arc oxidation[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys，2007，27(3)：165－167(in Chinese)

[8] Yerokhin A L，Shatrov A，Samsonov V，et al. Fatigue properties of Keronite coatings on a magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology，2004，182：78－84

[9] 郭兴伍，王习术，丁文江，等. 阳极氧化对镁合金力学性能的影响[J]. 材料保护，2003，36(12)：20－22
Guo Xingwu，Wang Xishu，Ding Wenjiang，et al. Influence of anodization on mechanical properties of AZ91D magnesium alloy[J]. Materials Protection，2003，36(12)：20－22(in Chinese)

[10] 薛文斌，邓志威，来永春，等. 铝微弧氧化电流效率的测定[J]. 电镀与精饰，1998，20(3)：1－4
Xue Wenbin，Deng Zhiwei，Lai Yongchun，et al. Determination of current efficiency in microarc oxidation on aluminum[J]. Plating and Finishing，1998，20(3)：1－4(in Chinese)

[11] Snizhko L O，Yerokhin A L，Pilkington A，et al. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions[J]. Electrochimica Acta，2004，49(13)：2085－2095

[12] Mizutani Y，Kim S J，Ichino R，et al. Anodizing of Mg alloys in alkaline solutions[J]. Surface and Coatings Technology，2003，169/170：143－146

[13] Haruto Fukuda，Yasumichi Matsumoto. Effects of Na_2SiO_3 on anodization of Mg-Al-Zn alloy in 3 M KOH solution[J]. Corrosion Science，2004，46：2135－2142

(责任编辑：文丽芳)