

# AZ91D 镁合金脉冲阳极氧化处理及腐蚀性能评价

席晓光

(朝阳师范高等专科学校生化工程系, 辽宁 朝阳 122000)

[摘要] 采用高频脉冲电源和阶梯降流的方法,于碱性偏铝酸钠溶液中在 AZ91D 合金表面制备阳极氧化膜。研究了成膜过程、膜层的结构和形貌,评价了膜层的耐酸性和在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。结果表明:在本试验条件下,AZ91D 合金表面可形成内层致密且较厚、外层相对较薄、厚度约 100 $\mu\text{m}$  的氧化膜;阳极氧化膜的耐酸能力远高于基体;经阳极氧化处理后的合金的自腐蚀电位正移,在腐蚀性介质中极化阻力增大,腐蚀电流密度降低,耐腐蚀性能显著提高。

[关键词] 镁合金;阳极氧化;脉冲;腐蚀

[中图分类号] TG146.2;TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)01-0008-03

## Pulse-anodization Treatment and Evaluation of Corrosion Resistance for AZ91D Magnesium Alloy

Xi Xiao-guang

(Division of Chemistry and Life Engineering, Chaoyang Normal College, Chaoyang 122000, China)

[Abstract] The anodic film was prepared on AZ91D magnesium alloy in the bath of alkaline meta-aluminate by means of step decreasing current with high frequency pulse power. The formation process, structure and morphology of the anodic film were investigated. The acid-resistance and the corrosion resistance in 3.5% NaCl solution were evaluated. The results show that the anodic film is composed of two layers with the thickness of 100  $\mu\text{m}$ . The inner layer is compact and relatively thick, while the outer layer is a little thin. The acid resistance of the anodic film is superior to the matrix. After anodization treatment, the free corrosion potential of the AZ91D shifts to positive, and in the corrosive media, the corrosion current density decreases, which indicates that the corrosion resistance of the alloy is improved by the anodic treatment.

[Key words] Magnesium alloy; Anodization; Pulse; Corrosion

## 0 引言

镁合金是目前国内外积极开发的一种新型环保材料,具有重量轻、比强度高、热传导性好、电磁屏蔽性能优良及可回收性能良好等优点,在汽车、航空、航天、电子、通讯、运动器材等领域得到广泛的应用,被誉为 21 世纪的绿色工程材料<sup>[1]</sup>。然而,镁合金的电化学活性很高、耐腐蚀性能很差,这一点成为阻碍镁合金应用的主要因素,提高镁合金的耐腐蚀性能对于推进镁合金的产业化进程具有重要的意义。

电化学阳极氧化是镁及其合金常用的一种表面处理方法<sup>[2]</sup>,其技术优势在于:阳极氧化膜在基体表面原位生长,与基体金属结合强度高、电绝缘性能好、耐磨损、耐腐蚀等,与油漆和其它的化学转化膜(如铬酸盐转化膜、磷酸盐转化膜等)相比更加经久耐用。

镁及其合金阳极氧化的极化形式和条件必然影响成膜过程

和膜层性能。其技术发展,主要表现在包括电压、电流密度在内的电参数幅值、类型以及电解质溶液组成等的发展变化。自 HAE 工艺出现之后,镁合金阳极氧化工艺的工作电压不断地向高电压区发展,最为突出的是 1955 年左右出现的 Cr-22,其工作电压最高可达 380V。阳极氧化所用的电源按波形可分为直流、交流和脉冲电源,按对输出的控制又有恒压和恒流之别。从文献看,最近的研究结果大多集中在电解液成分的环保化以及微弧氧化等方面<sup>[3-5]</sup>。

本文以 AZ91D 合金为试验材料,采用高频脉冲电源和阶梯降流的方法,在环保型的电解液中对其进行阳极氧化处理,并对所得膜层的组织、形貌、耐酸性和耐腐蚀性能进行了评价。

## 1 试验方法

试验材料为 AZ91D 砂型铸造镁合金,其化学成分质量分数为 8.5% ~ 9.5% Al, 0.7% ~ 0.9% Zn,余量为 Mg。样品尺寸为 50mm × 45mm × 8mm,用 200<sup>#</sup>、400<sup>#</sup>、600<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>、1000<sup>#</sup> SiC 砂纸依次打磨,然后在无水乙醇内经超声波清洗,冷风吹干,置于干燥器内待用。阳极氧化处理液为 0.1mol/L KOH + 0.25mol/L NaAlO<sub>2</sub> + 0.05mol/L Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> 溶液。处理过程中采用机械搅

[收稿日期] 2006-10-31

[作者简介] 席晓光(1961-),男,蒙族,辽宁朝阳人,副教授,学士,研究方向为电化学及生物工程。

拌冷却,使电解液温度维持在  $35 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。所用电源为 15kW 多功能交流脉冲电源,波形选择方波,频率为 1000Hz,占空比为 30%,初始加载电流密度为  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ ,待试样表面出现微放电火花后,降低电流密度至  $25\text{mA}/\text{cm}^2$ ,终止电压为 450V。

采用点滴试验法评价膜层的耐酸性,在试样表面滴一滴试验溶液(25mL HCl, 5g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 300mL 蒸馏水),测量溶液由刚滴下的橙黄色( $\text{Cr}^{6+}$ )转变为绿色( $\text{Cr}^{3+}$ )的时间,选择同一条件下制备的 3 块试样,分别测量 3 次,然后取平均值,作为评价膜层耐酸性能的数据。

动电位极化测试仪器为 EG&G 273 恒电位仪、M352 电化学测试系统。采用三电极体系,工作电极为面积  $1\text{cm}^2$  的成膜试样,辅助电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。试验溶液为 NaCl 溶液(NaCl 质量分数为 3.5%)。测量前,试样先于试验溶液中静置 5min,使其表面电位达到稳态,然后开始扫描,扫描电位相对开路电位为  $-0.25\text{V}$  至  $+0.5\text{V}$ ,扫描速率为  $0.25\text{mV}/\text{s}$ 。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 氧化膜厚度与反应时间的关系

在本试验条件下,测量样品在不同反应时间下的膜层厚度变化,得出氧化膜层的生长规律。图 1 为膜层厚度随氧化处理时间变化的曲线。结果表明:随着氧化时间的延长,氧化膜层的总厚度增加。经 60min 氧化反应处理,可得到厚度约为  $105\mu\text{m}$  的氧化膜层。整个生长过程大体可分为 3 个阶段,在反应最初的 5min 内膜层生长速率最快,5 ~ 35min 之间膜层厚度呈线性增长,之后膜层增长速度有所降低。

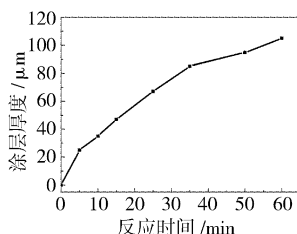


图1 膜层厚度-氧化处理时间关系曲线  
Figure 1 Curve of film thickness versus reaction time

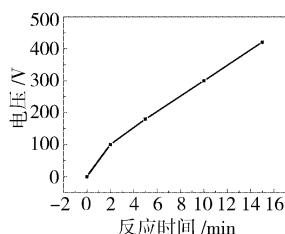


图2 氧化处理过程中电压-时间曲线  
Figure 2 Curve of voltage versus time during oxidation treatment

### 2.2 氧化电压与反应时间的关系及火花放电

镁合金试样氧化处理过程中的电压-时间曲线如图 2 所示。在开始的 2min 内,电压迅速上升至 100V,并且,在 1min 左右可听见样品表面发出“吱吱”的响声,在试样表面出现细小、致密、快速熄灭的火花。2min 之后电压的增加速率减小。10min 之后,电压上升至 300V 以上,样品表面又有火花产生,即发生二次放电现象。15min 之后,电压上升至 450V,样品表面产生大量的氧气,这为样品周围等离子体微放电提供了有利的条件。关于阳极氧化过程中火花放电的产生机理,一种理论认为火花放电是强电场下氧化物膜层介质被击穿的结果<sup>[6-7]</sup>;另一种理论认为火花放电是氧化膜微孔内的气体在孔底阻挡层击穿诱导下的微放电<sup>[8]</sup>。A L Yerokhin 等人以火花放电族群的空间分布和

尺寸统计规律为基础,借鉴接触辉光放电电解的研究成果,建立了电极界面蒸汽鞘(Thin Vapour Sheath)碎化成微气泡并击穿火花放电模型<sup>[9]</sup>。

### 2.3 氧化膜的结构与形貌

AZ91D 合金表面阳极氧化 1h,膜层的截面形貌如图 3b 所示,由截面形貌可以看出,AZ91D 合金由  $\alpha$  相和  $\beta$ -Mg17Al12 两相组成的, $\beta$  相沿晶界呈网状、不连续分布。由于两相之间的电极电位相差很大,在腐蚀性介质中合金内部会形成腐蚀微电池,导致材料腐蚀破坏,因此,在实际应用时必须对其加以防护。在本试验条件下氧化处理后的氧化膜可分为 a、b 两层。a 层由基体表面向内生长,这是由于氧化的过程中,微弧光的放电作用使表面形成放电通道,产生等离子体,从而引发等离子体化学、电化学和热化学等一系列反应<sup>[10]</sup>,基体被氧化,生成的氧化物与基体紧密结合,得到向内生长的膜层,即图中所示的 a 层。同时,由于放电通道内的瞬时高温高压,不断生成的氧化物将熔融并且沿着放电通道向外涌出,在电解液的冷却作用下,在以放电通道为中心的四周凝固并相互结合,使膜层向外生长,形成图中所示的 b 层。a、b 两层的厚度之和为膜层的总厚度。由表面形貌(图 3a)可见,由于火花放电,导致氧化膜呈现均匀分布的小孔和熔融的氧化物密堆的形貌,孔的分布很均匀,说明火花放电均匀而且连续,这在某种程度上与柠檬酸钠的添加有关,文献研究表明<sup>[11]</sup>:镁合金阳极氧化过程中,添加柠檬酸钠可改善火花放电行为,使火花细小、致密。虽然表层疏松,但内层致密,没有贯穿性的孔洞存在,且与基体结合牢固,从结构上为膜层具有良好的耐腐蚀性能提供了保证。

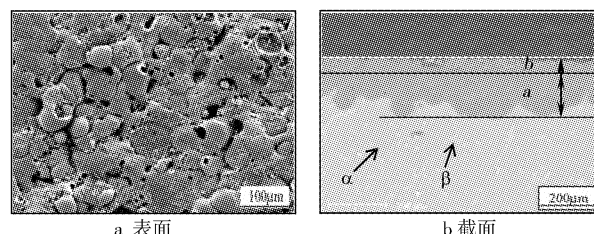


图3 AZ91D 合金表面微弧氧化 1h 的表面和截面形貌  
Figure 3 Surface morphology and cross-section morphology of AZ91D alloy after 1 h micro-arc oxidation

### 2.4 氧化膜的耐酸性

采用点滴试验法评价膜层的耐酸性,选择同一条件下制备的 3 块试样,在试样表面滴 1 滴试验溶液,分别测量 3 次,记录溶液由刚滴下的橙黄色( $\text{Cr}^{6+}$ )转变为绿色( $\text{Cr}^{3+}$ )的时间,然后取平均值作为膜层耐酸性能的指标。结果表明:无膜 AZ91D 合金上液滴变色的时间约为 1.0 min,而微弧氧化处理后的样品上的液滴直到干为止,一直为橙黄色,表明在点滴试验中,阳极氧化膜的耐蚀性远强于镁合金基体。

### 2.5 氧化膜耐腐蚀性能

图 4 是 AZ91D 合金基体和经阳极氧化处理的样品在 NaCl 溶液(NaCl 质量分数为 3.5%)中的动电位极化测试曲线。与基体合金相比,经阳极氧化处理后的样品的自腐蚀电位正移,同时腐蚀电流密度降低。根据电化学理论,自腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )越正,极化电阻( $R_p$ )越大,腐蚀电流( $i_{\text{corr}}$ )越小,则材料的耐腐蚀

性越好。这证明了阳极氧化处理后,合金的耐腐蚀性能显著增强。

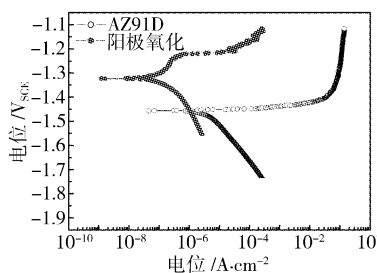


图4 AZ91D 合金和阳极氧化处理样品在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Figure 4 Potentiodynamic polarization curves of bare AZ91D and anodization treated specimen in 3.5% NaCl solution

### 3 结论

1) 采用高频脉冲电源和阶梯降流的方法,在 0.1mol/L KOH + 0.25mol/L NaAlO<sub>2</sub> + 0.05mol/L Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> 溶液中对 AZ91D 合金进行阳极氧化处理,可形成内层致密、外层有孔的阳极氧化膜。

2) 成膜过程中,初始阶段电压升高迅速,膜层厚度增长迅速,二次放电后,膜层厚度增长缓慢。

3) 耐酸性试验和动电位极化测试表明:阳极氧化膜的耐酸性能和耐腐蚀性能优良,可对基体起到良好的保护作用。

### 书讯

#### 《纳米电镀》

[日]渡边辙(Tohru Watanabe) 著

陈祝平 杨光 译

现代电镀技术已经高度先进化,在工业部门取得了广泛的应用。从传统的表面装饰,到微电子工业上制备高功能材料或微观结构体,迅猛的发展进程体现了电镀技术成为现代前沿技术之一的巨大潜在性。

然而,电镀技术的持续发展一直受薄弱的基础理论所制约,制备所需性能的镀层往往不得不依赖于尝试法。尽管业以付出无数的努力,至今尚未能建立一个能被普遍接受的、与镀层制备技术与控制相协调的理论。

本书介绍一个与传统电镀理论截然不同的镀层微观结构控制原理新概念——微观结构控制理论,并以大量实验结果来支持该理论的可靠性,最后给出所收集的大量电镀金属和合金的实验数据,特别强调微观结构。

本书提供了包括 50 多种电镀层的微观结构的数据库,其特点在于所选用的多数槽液体系简单,不含添加剂。此外,衬底采用非晶态材料,消除衬底结构效应,还采用单晶衬底,以便研究外延生长现象。

(2007 年 1 月出版, B5 开, 493 页, 58 元)

现代电镀(原著第四版)

Mordechay Schlesinger, Milan Paunovic 主编 范宏义等翻译  
第三版《现代电镀》出版(1975 年)已经过了四分之一世纪

### [参考文献]

- [1] 李瑛,余刚,刘跃龙,等. 镁合金的表面技术及其发展趋势[J]. 表面技术, 2003, 32(4): 55-56
- [2] 邓妹皓,易丹青,毛俊华,等. 镁及镁合金环保型阳极氧化工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(1): 15-19
- [3] 丁玉荣,郭兴伍,丁文江,等. 三乙醇胺对镁合金氧化膜层性能和微观结构的影响[J]. 表面技术, 2005, 34(1): 14-16
- [4] 王立世,蔡启舟,魏伯康,等. 镁合金双脉冲微弧氧化表面膜层的形成及结构分析[J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(3): 187-190
- [5] 龚巍巍,张乐,吴晓玲,等. 镁合金等离子体微弧氧化过程控制的研究[J]. 材料热处理学报[J]. 2005, 26(1): 77-80
- [6] Ikonop S I. Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films[J]. Electrochimica Acta, 1977, 43(22): 1077-1082
- [7] Albella J M, Montero I, Martinez-Duart J M. A theory of a valance breakdown during anodic oxidation [J]. Electrochimica Acta, 1987, 22(2): 255-258
- [8] Apelfeld A V, Bepalova O V, Borisov A M, et al. Application of the particle back scattering methods for the study of new oxide protective coating at the surface of Al and Mg alloys [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2000, 161-163: 553-557
- [9] Yerokhin A L, Snizhko L, Ogurevina N L, et al. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium[J]. J Phys. D: Appl. Phys., 2003, 36: 2110-2120
- [10] 薛文斌,邓志威,来永春,等. 有色金属表面微弧氧化技术评述[J]. 金属热处理, 2000, 25(1): 1-3
- [11] Barton T F, Johnson C B. The effect of electrolyte on the anodized finish of a magnesium alloy [J]. Plating & surface finishing, 1995, (5): 138-141

纪(我国在上世纪八十年代翻译出版过),电化学沉积已发展成为一门具有许多新的和潜在应用的成熟学科。为了描述这些发展,第四版《现代电镀》邀请来自加拿大、美国、日本、德国等地专家(完全有别于第三版作者),向读者呈现了一本完整的电镀专著。新版涉及到广泛的边缘课题,从半导体的电镀到环境研究。

第四版内容包括:各种金属及合金的电镀,半导体的电镀和绝缘体的电镀,导电性聚合物的电沉积,各种金属及合金的化学镀,镀前预处理工艺,生产技术,监测、试验和控制,电镀与环境。

适合于有电镀实践经验的专业人员,也适合于初学者。它提供了清晰、完整、最新的原理解释,以及密切相关的电镀技术的应用,它不仅替代第三版成为电镀工艺的一个非常有效的资料来源,而且重点转移到电子工业,从物理方法到电化学方法,特别是关于第二代产品技术,如铜互连技术。

(2006 年 10 月出版, B5 开本, 716 页, 88 元)

以上图书由化学工业出版社出版。如要出版新著,请与编辑联系。更多的科技图书信息,请登录 [www.cip.com.cn](http://www.cip.com.cn)。

**重要提示:**化学工业出版社于 2006 年年底由北京市朝阳区惠新里 3 号搬迁至如下地址:

北京市东城区青年湖南街 13 号(100011)

购书咨询:010-64518888

售后服务:010-64518899

编辑电话:010-64519271

E-mail: [dzb@cip.com.cn](mailto:dzb@cip.com.cn)